



Oxid-fém kölcsönhatás és ötvöződési folyamatok
vizsgálata Rh(111) és TiO₂(110) felületeken pásztázó
alagútmikroszkópiával

Gubó Richard

Filozófia Doktora (Ph.D.) fokozat megszerzéséhez benyújtott értekezés

Témavezetők: Óvári László, Ph.D. és Berkó András, D.Sc.

Kémia Doktori Iskola

Kémiai Intézet

Természettudományi és Informatikai Kar

Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2020

ALKALMAZOTT RÖVIDÍTÉSEK

Au-NP (Au, gold nanoparticle)	arany nanorészecske
AES (Auger Electron Spectroscopy)	Auger-elektron spektroszkópia
AFM (Atomic Force Microscopy)	atomi-erő mikroszkópia
cc (constant current) imaging	konstans áramú leképezés
CBM (Conduction Band Minimum)	vezetési sáv minimum
ch (constant height) imaging	konstans magasságú leképezés
CMA (Cylindrical Mirror Analyzer)	hengertükör analizátor
DFT (Density Functional Theory)	sűrűség funkcionál elmélet
HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy)	nagyfelbontású elektronenergia veszteségi spektroszkópia
LEED (Low Energy Electron Diffraction)	kisenergiájú elektrondiffrakció
LEIS (Low Energy Ion Scattering Spectroscopy)	kisenergiájú ionszórás spektroszkópia
ML/MR (Monolayer)	monoréteg
MLE/MRE (Monolayer Equivalent)	ekvivalens monoréteg
MOMS (Metal Oxide Metal Sandwich)	fém-oxid fém-szendvics
MS (Mass Spectroscopy)	tömegspektrometria
NP (Nanoparticle)	nanorészecske
PVD (Physical Vapor Deposition)	fizikai gőzleválasztás
SMSI (Strong Metal-Support Interaction)	erős fém-hordozó kölcsönhatás
SNOM (Scanning Nearfield Optical Microscopy)	pásztázó közeltér optikai mikroszkópia
SPM (Scanning Probe Microscopy)	pásztázó szondamikroszkópia
STM (Scanning Tunnelling Microscopy)	pásztázó alagútmikroszkópia
TDOS (Total Density of States)	teljes állapotsűrűség
UHV (Ultra-High Vacuum $<10^{-8}$ Pa)	ultravákuum ($<10^{-8}$ Pa)
w-TiO-UTO („wagonwheel” $\text{TiO}_{\sim 1,2}$ ultrathin oxide film)	$\text{TiO}_{\sim 1,2}$ ultravékony oxidfilm, kocsikerék
XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)	röntgen fotoelektron spektroszkópia

TARTALOMJEGYZÉK

ALKALMAZOTT RÖVIDÍTÉSEK	2
TARTALOMJEGYZÉK	3
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	5
PUBLIKÁCIÓS LISTA	6
A PH. D. ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁHOZ KAPCSOLÓDÓ DOLGOZATOK.....	6
A PH. D ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁHOZ NEM KAPCSOLÓDÓ DOLGOZATOK.....	8
VÁLOGATOTT NEMZETKÖZI KONFERENCIÁKON TARTOTT ELŐADÁSOK	10
1. BEVEZETÉS	11
2. CÉLKITŰZÉS	13
3. ALKALMAZOTT MÓDSZEREK ÉS BERENDEZÉSEK ISMERTETÉSE	14
3.1. PÁSZTÁZÓ ALAGÚTMIKROSKÓPIA - STM	14
3.2. AUGER-ELEKTRON SPEKTROSKÓPIA - AES	20
3.3. KISENERGIÁJÚ ELEKTRONDIFFRAKCIÓ - LEED	22
3.4. EGYÉB ALKALMAZOTT MÓDSZEREK ÉS KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK LEÍRÁSA	24
3.4.1. <i>Ar⁺ ion bombázás</i>	24
3.4.2. <i>Fémpárologtatás</i>	25
3.4.3. <i>Ultravákuum létrehozása</i>	26
3.4.4. <i>Az egyéb kísérleti körülmények leírása</i>	27
4. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	30
4.1. A TITÁN-DIOXID FELÜLETANALITIKAI ISMERTETÉSE	30
4.2. FELÜLETI ÖTVÖZETEK	34
4.3. KÉTFÉMES NANOSZERKEZETEK A VIZSGÁLT ANYAGOK VONATKOZÁSÁBAN	36
4.3.1. <i>Az Au-Rh kétfémes rendszer</i>	38
4.3.2. <i>Az Au-Pd kétfémes rendszer</i>	40
4.3.3. <i>Az Au-Ti, Pd-Ti és Rh-Ti kétfémes rendszerek</i>	41
4.4. OXID-FÉM KÖLCÖNHATÁSOK.....	43
4.4.1. <i>Fém és oxidok elektronikus kölcsönhatása</i>	45
4.4.2. <i>Kémiai kölcsönhatások oxid- fém határrétegben</i>	45
4.4.3. <i>Fém-oxid kölcsönhatások termodinamikai leírása</i>	46
4.4.4. <i>Fémek enkapszulációja TiO₂ felületen</i>	47
4.4.5. <i>Dekorációs TiO_x rétegek szerkezete</i>	50

4.4.6. $\text{TiO}_{-1,2}$ kocsikerek struktúra $\text{Rh}(111)$ felületen – elméleti számítások	52
4.5. FÉM NANORÉSZECSKÉK NÖVEKEDÉSE ULTRAVÉKONY OXIDRÉTEGEKEN	54
5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	57
5.1. RH-AU KÉTFÉMES RENDSZER JELLEMZÉSE	57
5.1.1. Au adszorpció $\text{Rh}(111)$ felületen	57
5.1.2. Rendezetlen és rendezett (2×1) Au-Rh felületi ötvözet	60
5.1.3. Termikus kezelés hatása arannyal borított $\text{Rh}(111)$ felületen	62
5.2. $\text{TiO}_2(110)$ FELÜLETEN LÉTREHOZOTT AU-RH KÉTFÉMES RENDSZER VISELKEDÉSE	66
5.2.1. A w- $\text{TiO}_{-1,2}$ kocsikerek szerkezet vizsgálata	66
5.2.2. Az arany szobahőmérsékleti nukleációja w- $\text{TiO}_{-1,2}$ oxidrétegen	68
5.2.3. Az arany termikus viselkedés a w- $\text{TiO}_{-1,2}$ rétegen	70
5.2.4. CO adszorpciójának vizsgálata w- $\text{TiO}_{-1,2}$ oxidréteggel határolt hordozott Au nanorészecskéken	76
5.2.5. Folytonos Rh és Au kettősréteg termikus viselkedése titán-dioxidon	79
5.3. AU-PD KÉTFÉMES RENDSZER JELLEMZÉSE RUTIL $\text{TiO}_2(110)$ FELÜLETEN	84
5.3.1. Palládium PVD leválasztása és termikus kezelése $\text{TiO}_2(110)$ hordozóra	84
5.3.2. Alacsony relatív Au-tartalmú Pd-Au kettős film vizsgálata $\text{TiO}_2(110)$ felületen	86
5.3.3. Magas relatív Au-tartalmú Pd-Au kettős film vizsgálata $\text{TiO}_2(110)$ felületen	89
5.3.4. Au leválasztása a Pd nanorészecskék (111) fedőlapján kialakuló w- TiO_x dekorációs filmre: templáthatás és termikus stabilitás	93
6. MAGYAR NYELVŰ ÖSSZEFOGLALÓ	96
7. ANGOL NYELVŰ ÖSSZEFOGLALÓ	99
8. IRODALMI HIVATKOZÁSOK LISTÁJA	102

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném megköszönni minden személynek és intézménynek, aki jelentősen hozzájárult ahhoz, hogy a jelen doktori munka ebben a formában megszülethessen.

A legnagyobb köszönet Prof. Dr. Berkó András és Dr. Óvári László témavezetőimnek illeti, akik folyamatosan mellettem álltak, segítettek, tanácsokkal láttak el.

A disszertáció tárgyát képező és egyéb közleményeim társszerzőit is köszönet illeti meg, hiszen a XXI. században tudományos munkát végezni egyedül már nem lehetséges. Ennél fogva köszönöm kitartó és odaadó munkáját Vári Gábor, Szitás Ádám, Szent Imre PhD hallgatóknak, Dr. Farkas Arnold Péter tudományos munkatársnak, Dr. Deák László tudományos munkatársnak és Prof. Kiss Jánosnak. Szeretnék köszönetet mondani Dr. Palotás Krisztián és Dr. Pingo Mutombo uraknak, akik a kapcsolódó elméleti számításokat végezték. Külön köszönet illeti meg Prof. Kónya Zoltán kutatócsoport-vezetőt, aki a Felületkémia és Reakciókinetika kutatócsoport-vezetőjeként segítette munkámat.

Szeretnék köszönetet mondani az Európai Unió COST (European Cooperation in Science and Technology) REDOX programban történő részvételért, illetve a Sapientia Hungarica Alapítvány külhoni magyaroknak szóló Collegium Talentum Ösztöndíjának a támogatásért.

A külföldi kutatásom alatt kapott támogatásért, amelyet a University College London (UCL) egyetemen töltöttem és jelentős mértékben hozzájárult a disszertációm eredményeihez, kiemelt köszönet illeti meg Prof. Geoff Thornton urat a kutatócsoport vezetőjét és kollégáit Dr. Chi Ming Yim, Michael Allan és Dr. Chi Lun Pang urakat, akik a mindennapi munkámat segítették és elláttak tanácsokkal.

Az ELI-ALPS kutató-intézetet is köszönet illeti meg, hiszen a tudományos segédmunkatársként ott töltött éveim alatt (2016-2018) szakmailag folyamatosan támogattak.

Köszönöm a barátaimnak és családomnak, hogy mindig ott voltak, amikor szükségem volt rájuk.

PUBLIKÁCIÓS LISTA

A Ph. D. értekezés témájához kapcsolódó dolgozatok

- PhD01. K. Palotás, L. Óvári, G. Vári, **R. Gubó**, A. P. Farkas, J. Kiss, A. Berkó, Z. Kónya
Au- Rb surface structures on Rb(111): DFT insights to the formation of an ordered surface alloy
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C (2018)
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05744>
IF: 4.536; MTMT [3422662]
- PhD02. **R. Gubó**, C. M. Yim, M. Allan, C. L. Pang, A. Berkó, G. Thornton
Variation of SMSI with the Au:Pd Ratio of Bimetallic Nanoparticles on TiO₂(110)
TOPICS IN CATALYSIS (2018)
DOI: <https://doi.org/10.1007/s1124>
IF=2.486; MTMT [3317282]
- PhD03. P. Mutombo, **R. Gubó**, A. Berkó
Interaction of Gold with a Pinnwheel TiO_{~1.2} Film Formed on Rb(111) Facet: STM and DFT Studies
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C 120:(23) pp. 12917-12923. (2016)
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b03959
IF: 4.536; MTMT [3110742]
- PhD04. L. Óvári, A. Berkó, G. Vári, **R. Gubó**, A. P. Farkas, Z. Kónya
The growth and thermal properties of Au deposited on Rb(111): formation of ordered surface alloy
PHISICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS (PCCP) 18: pp. 25230-25240. (2016)
DOI: 10.1039/C6CP02128J
IF: 4.123; MTMT [3101262]
- PhD05. **R. Gubó**, L. Óvári, Z. Kónya, A. Berkó
Growth of Gold on a Pinnwheel TiO_{~1.2} Encapsulation Film Prepared on Rhodium Nanocrystallites
LANGMUIR 30:(48) pp. 14545-14554. (2014)
DOI: 10.1021/la503756c
IF: 3.833; MTMT [2783054]
- PhD06. L. Óvári, A. Berkó, **R. Gubó**, Á. Rácz, Z. Kónya

Effect of a Gold Cover Layer on the Encapsulation of Rhodium by Titanium Oxides on Titanium Dioxide(110)

JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C 118:(23) pp. 12340-12352. (2014)

DOI: 10.1021/jp502748a

IF: 4.536; MTMT [2602099]

Összes idézetek száma/ebből független:

56 / 21

Összesített impakt faktor

\sum_{IF} :24,05

A Ph. D értekezés témájához nem kapcsolódó dolgozatok

1. Á. Szitás, **R. Gubó**, T. Pásztor, A. P. Farkas, T. Ajtai, L. Óvári, K. Palotás, A. Berkó, Z. Kónya
Adsorption of Azobenzene on Hexagonal Boron Nitride Nanomesh Supported by Rh(111)
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY – közlésre elfogadva (2020)
DOI:
IF: 4.536
2. **R. Gubó**, M. Lukovics, N. Nádasi
A junior kutatók felelősségteljes innováció iránti fogékonyságának vizsgálata eltérő innovációs környezetben
TÉR-GAZDASÁG-EMBER, A Széchenyi István Egyetem Gazdaságtudományi Karának tudományos folyóirata (2019)
ISSN: 20564-1176
3. **R. Gubó**, G. Vári, J. Kiss, A. P. Farkas, L. Óvári, A. Berkó, Z. Kónya
Tailoring the hexagonal boron nitride nanomesh on Rh(111) by gold
PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS (2018)
DOI: 10.1039/C8CP00790J
IF: 4.123; MTMT [3368595]
4. A. P. Farkas, Á. Szitás, G. Vári, **R. Gubó**, L. Óvári, A. Berkó, J. Kiss, Z. Kónya
Effect of Gold on the Adsorption Properties of Acetaldehyde on Clean and h-BN Covered Rh(111) Surface
TOPICS IN CATALYSIS (2018)
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11244-018-0979-1>
IF=2.486; MTMT [3370969]
5. A. Berkó, **R. Gubó**, L. Óvári, Z. Kónya
Rh and Au deposited on ultrathin $\text{TiO}_{1.2}$ film formed on Rh(111) facets and the effects of CO exposure
SURFACE SCIENCE 641: pp. 300-304. (2015)
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.02.016>
IF: 2.060; MTMT [2857963]
6. A. Berkó, **R. Gubó**, L. Óvári, L. Bugyi, I. Szent, Z. Kónya
Interaction of Rh with Rh nanoparticles encapsulated by ordered ultrathin TiO_{1+x} film on $\text{TiO}_2(110)$ surface
LANGMUIR 29:(51) pp. 15868-15877. (2013)

DOI: 10.1021/la4038292

IF: 3.833; MTMT [2491344]

Összes idézetek száma/ebből független: 56/34

Összesített impakt faktor \sum_{IF} :41,086

VÁLOGATOTT NEMZETKÖZI KONFERENCIÁKON TARTOTT ELŐADÁSOK

1. **R. Gubó**, G. Vári, J. Kiss, A. P. Farkas, L. Óvári, A. Berkó, Z. Kónya:
Tailoring the hexagonal boron nitride nanomesh on Rb(111) by gold
ECOSS34 Aarhus, Dánia, 2018. augusztus 27-31 – szóbeli előadás
2. **R. Gubó**, C. M. Yim, M. Allan, C. L. Pang, L. Óvári, A. Berkó, G. Thornton:
Comparison of thermally induced material transport processes and resistance against TiO_x decoration of Au-Pd and Au-Rb double films on $\text{TiO}_2(110)$ surface
ECOSS33 Szeged, Magyarország 2017 augusztus 27 – szeptember 1 – poszter előadás
3. P. Mutombo, **R. Gubó**, A. Berkó:
Interaction of gold with a pinwheel $\text{TiO}_{\sim 1.2}$ film formed on Rb(111) facets: STM and DFT studies
ACSIN-13 Róma, Olaszország 2016 október 9-15 – poszter előadás (társszerző)
4. **R. Gubó**, L. Óvári, Z. Kónya, A. Berkó:
STM-study of 1D interface between Au and $\text{TiO}_{\sim 1.2}$ monolayers formed on Rb(111) facets of Rb particles supported by $\text{TiO}_2(110)$
JVC-15 Bécs, Ausztria 2014. június 17-20 – poszter előadás
5. **R. Gubó**, A. Berkó:
Rb adszorpció ultravékony (<0.3 nm) TiO_x filmmel bevont Rb(111) felületen: STM vizsgálatok,
Magyar SPM találkozó VIII. Debrecen, Magyarország 2013 október 18.– szóbeli előadás

1. BEVEZETÉS

A felületkémiát első megközelítésként a fizika, kémia és a mérnöki tudományok interdiszciplináris kutatási területeként írhatjuk körül. Az 1960-as évektől kezdődően a felületi tudományok rohamos fejlődése tapasztalható, amely javarészt a kifinomultabb mikroelektronikai és számítástechnikai eszközök, illetve mérnöki berendezések megjelenéséhez rendelhető. Ezen felül az ultravákuum-technológia kidolgozása és technikai megvalósítása, a kifejlesztett elektronspektroszkópiai és felületmikroszkópiai módszerek új utat nyitottak a felületek és határfelületek molekuláris szintű vizsgálatához. Ezzel egyidőben a szilárdtest felületek tárgykörében a modern kvantumelmélet felhasználásával újabb és a korábbinál pontosabb eredmények születtek, lehetővé téve a felületeken lejátszódó kémiai folyamatok és reakciók vizsgálatát. Napjainkban a felületkémia az elméleti és kísérleti kutatásokat ötvözve képes új koncepciók kialakítására és újító eredmények létrehozására, amelyek már nem kizárólag a szilárd anyagokra korlátozódnak. A felületkémia egy jól fejlett területe a természettudományoknak, amely jelenleg az elektronok és molekulák, különböző gerjesztett állapotok vizsgálatára helyezi a hangsúlyt a néhány tízed nanométeres méret és femtoszekundumos időskálán, ennél fogva molekuláris szinten próbálja meg megérteni és kontrollálni a felületi szerkezeteket és felületi kémiai reakciókat. Fontos megemlíteni azt a tényt, hogy korábban több éven keresztül a világ GDP-jének egy jelentős részét a felületkémia, a felületkémiái újítások és a hozzá kapcsolódó fejlesztések adták. Ezek közül a legfontosabbak az elektronika ipar, petrokémia ipar, heterogén katalízis és gépjármű ipar. Napjaink modern és feltörekvő technológiáiban a felületkémia szintén kiemelt szerepet tölt be, mint a fotovoltaiikus ipar, félvezető ipar, orvosbiológiai eszközök, tüzelőanyag-cellák, önhordó és önkorlátozó vékonyrétegek tervezése és kialakítása^{1,2}.

A heterogén katalízishez kapcsolódóan elmondható, hogy a katalizátor egy olyan anyag, amely gyorsítja egy kémiai reakció lejátszódását, míg saját maga változatlan marad. A több lehetséges terméket adó reakciókban a katalizátor elősegítheti egy adott termék preferált képződését, amely a katalizátor szelektivitását jelenti. A heterogén katalitikus reakciók a szilárd katalizátor legkülső felületi (atomi) rétegeiben játszódnak le, olyan elemi, felületi kémiai lépések során, mint a reaktáns adszorpciója, felületi diffúziója, a felületen végbemenő reakció és a reakció termékének deszorpciója a felületről¹. A felületi tudományok járultak hozzá legjelentősebb mértékben ezen kémiai reakciók megértéséhez, elemi szintű leírásához és tárgyalásához³⁻⁸. Ennél fogva sikerült számos reakció esetében az adszorbeálódott intermedier molekula azonosítása, az adott reakció elemi lépéseinek felderítése, a reakció sebességének és

egyéb, a reakciót jellemző mérőszámoknak a meghatározása és leírása (sebességi együttható, aktiválási energia stb.), továbbá a szilárd katalizátor aktív kötőhelyeinek azonosítása². A heterogén katalízisben maga a katalizátor általában egy hordozó és a katalitikusan aktív fém együttese. Laboratóriumi körülmények között az ipari heterogén katalitikus folyamatok modellezésére fém és oxid egykristályok, illetve oxid egykristályokra leválasztott fém nanorészecskék alkalmazhatók, kontrollált reakciókörülmények között.

Az korai felületvizsgálatok főként a fémfelületek tanulmányozására vonatkoztak, amelyet később az oxid- és félvezető felületek valamint ultravékony oxidok (UTO - ultra thin oxide) fémekkel alkotott határfelületeinek tanulmányozása^{9,10} követtek. Az elmúlt 20 - 30 évben az utóbbi terület a felületkémiai kutatások kiemelten fontos tárgyát képezi. A grafén¹¹ és hexagonális bór-nitrid¹² atomi vastagságú rétegek¹²⁻¹⁴ iránti kiemelt érdeklődés kapcsán a 2010-es évektől kezdődően szintén jelentős lendületet vett a nem oxid-típusú 2D rétegek kutatása is. Visszatérve az előző gondolathoz a kétdimenziós oxidok, ultravékony rétegek, illetve az atomi szinten diszpergált fémes és kétfémes nano és felületi ötvözetek kiváló alapot nyújtanak mind alapkutatások, mind technológiai kutatások terén¹⁵ a homogén¹⁶, heterogén^{3,17-21}, foto-^{22,23} és elektrokémiai^{20,24,25} katalizátorok tanulmányozásához és finomhangolásához. Megfelelő modellrendszerek szisztematikus tanulmányozásával lehetséges a különböző szerkezetek és katalitikus aktivitásuk³⁻⁸ közötti kapcsolatok atomi szintű feltárása.

A kétfémes rendszerek kivételes katalitikus tulajdonságai a két fém közötti szinergikus hatásokhoz rendelhetők. Mindazonáltal az adott rendszert felépítő hordozó és fém(ek) felületi szabadenergiájának és kilépési munkáinak viszonyai²⁶ kulcsfontosságú szerepet töltenek be a felületi és felület alatti kémiai és fizikai folyamatokban. Egy katalizátor aktivitását és szelektivitását a hordozott nanorészecskék (NP) összetétele és morfológiája is jelentősen befolyásolja^{27,28}. Könnyen redukálható oxidokon (két)fémes nanorészecskék kialakítása igen összetett folyamatnak mondható, mivel a részecskék nukleációjában a hordozó redukáltabb spícieszeinek (oxigén hiányhelyek) felületi dinamikája is jelentős szerepet játszik^{29,30}. Ezen felül a hordozott nanorészecskék szerkezetét és kémiai összetételét a különböző alkotók és a köztük kialakuló határrétegek nanoléptékű termodinamikája is jelentősen befolyásolja³¹⁻³⁶. Mindezen fizikai-kémiai változók, amelyek az ilyen típusú anyagi rendszereket bonyolulttá teszik, lehetőséget is adnak arra, hogy a kialakított rendszerek tulajdonságait előnyösen befolyásoljuk^{37,38}.

Az ultravékony oxidrétegek kiemelt vizsgálata az 1970-es évek környékén a heterogén katalízisben tapasztalt igen érdekes jelenségre vezethető vissza, amelyet a szakirodalom erős fém-hordozó kölcsönhatásként, SMSI (Strong Metal-Support Interaction) „dekorációs”

folyamatként nevez³⁹. Megfigyelték, hogy bizonyos könnyen redukálható oxidokon, mint a TiO_2 , TaO_5 , CeO_2 , NbO hordozott VIII.B fémek (pl. Ir, Rh, Ni, Pd és Pt) magas hőmérsékleti kezelését követően a rendszer katalitikus aktivitása (hidrogén és szénmonoxid adszorpciója) drasztikusan lecsökken. Az SMSI jelenség értelmezhető azzal, hogy a hordozóra felvitt fém nanorészecskék beburkolódnak (dekorálódnak) az oxidhordozó egy redukáltabb ultravékony rétegével, amely így elfedi a fém katalitikusan aktív centrumait.

Vitathatatlan, hogy a fentebb leírt anyagi rendszerek kiemelt szerepet töltenek be jelenleg és a jövőben is a gazdaságban, iparban, a kutatás-fejlesztésben és a mindennapi életünkben. Ennél fogva vizsgálatuk és a rendszerek kiépülését befolyásoló tényezők meghatározása és mélyebb megértése kulcsfontosságú a huszonegyedik század tudományában.

2. CÉLKITŰZÉS

Doktori disszertációm egyik célja, hogy a nemzetközi kutatások eddigi eredményeit meghaladva leírjam és tárgyaljam az erős fém-hordozó kölcsönhatás anyagtranszport folyamatait. Ezekhez a vizsgálataimhoz $\text{TiO}_2(110)$ egykristályt alkalmaztam hordozóként és dekorálódásra alkalmas átmeneti fémeket (Rh, Pd). Ennek keretében részletes leírást kívánok adni a Rh(111) fedőlappal rendelkező Rh nanorészecskéken kialakuló TiO_x ultravékony kétdimenziós film szerkezetét illetően. Hasonló vizsgálatokat végeztem $\text{TiO}_2(110)$ felületen hordozott Pd nanorészecskék esetében is. A dolgozatom egyik erősségét éppen ezen két különböző oxid-fém rendszer alapjaiban hasonló, mégis részleteiben eltérő viselkedésének összehasonlításának lehetősége adja. Továbbá kiemelten tanulmányoztam az Au atomok preferált adszorpció helyeit az atomi vastagságú (2D) TiO_x filmekben, amellyel az ilyen típusú oxidrétegek templátként való alkalmazását kívánom bizonyítani. Ezen felül, a Rh-Au kétfémes nanoötvözetek átfogó vizsgálata, valamint az Au-val dotált fenti oxid-fém rendszerek részletes tanulmányozása és dekorációs tulajdonságainak vizsgálata is a jelen disszertáció szerves részét képezi. A munkám során alkalmazott legfontosabb kísérleti módszer a pásztázó alagútmikroszkópia volt, de természetesen az eredményeim értékelésében támaszkodom azokra a kísérleti és elméleti munkákra is, amelyeket kollégáim együttműködésben ugyanezen rendszerek tanulmányozása során végeztek.

3. ALKALMAZOTT MÓDSZEREK ÉS BERENDEZÉSEK ISMERTETÉSE

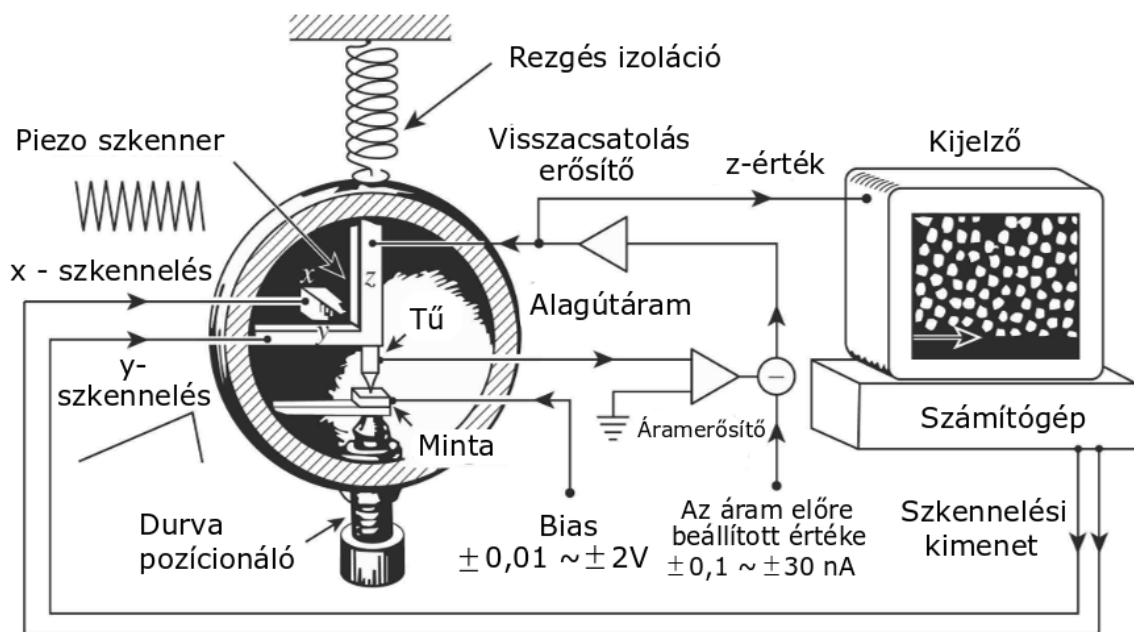
3.1. Pásztázó alagútmikroszkópia - STM

A mikroszkópokat a vizsgálandó tárgy leképezéséhez, nagyításához alkalmazott mód szerint, önkényesen három csoportba sorolhatjuk. Az első csoportot a „klasszikus” fénymikroszkópok képezik, amelyek látható fényt használnak és nem túlságosan bonyolult optikai elemekből épülnek fel. A kezelésük nem igényel különösebb szaktudást és elterjedten fordulnak elő oktatási intézményekben, kutatói laborokban. A második csoport képviselői az elektronnyalábot használó elektronmikroszkópok. A képalkotáshoz komplex elektronoptika tartozik, kezelése szakértelmet és nagy körültekintést igényel. A harmadik család a felületpásztázó szondamikroszkópok csoportja, amelyek valamilyen alkalmas szonda segítségével nyernek információt a vizsgálandó tárgy különböző dimenzióiról. A felületpásztázó szondamikroszkópok esetében a leképezéshez használt szonda szerint beszélhetünk atomi erőmikroszkópiáról (AFM - Atomic Force Microscopy), pásztázó közeltér optikai mikroszkópiáról (SNOM - Scanning Nearfield Optical Microscopy) és pásztázó alagútmikroszkópiáról (STM - Scanning Tunneling Microscopy). Az AFM esetében a leképező egység egy tartólemez és általában piramis alakú tű együttese. A leképező szonda és a mintafelület között fellépő vonzó vagy taszító kölcsönhatást mérjük. Az erőhatás következtében a Hook-törvényt követve deformálódik a tartólemez, melynek hátoldalán egy vékony aranyfilm felelős a rábocsátott lézerfény reflektálásáért. A visszavert lézerfényt egy kvadráns detektor érzékeli, így a nullponthoz viszonyított elmozdulások segítségével a leképezett felületrészlet háromdimenziós morfológiája rekonstruálható. Az AFM nagy előnye az STM-mel szemben, hogy a vizsgálandó minták összessége nem korlátozódik kizárólag elektromosan vezető anyagokra, hiszen nem elektromos áramot, hanem a szonda és a minta között fellépő kölcsönhatási erőt detektáljuk. A SNOM esetében egy vékonyított üvegszál tölti be a leképezéshez használt szonda szerepét.

Az 1. ábra szemlélteti az STM felépítését és működését⁴⁰. A vizsgálandó vezető vagy félvezető felület felett egy fém-tű halad végig. Az x-y laterális pásztázás a tűhöz erősített piezokristályokra kapcsolt feszültség által indukált tágulással és összehúzódással valósítható meg a vezérlőelektronika segítségével. A tű anyaga általában W vagy Pt-Ir ötvözet, de sok esetben akár aranyból készült tűket is alkalmaznak. A tű készítése elektrokémiai maratással történik melynek során az elektrolit oldatba merülő katód és az anód közé feszültséget kapcsolunk.

3. ALKALMAZOTT MÓDSZEREK ÉS BERENDEZÉSEK ISMERTETÉSE

Wolfram esetén például általában elektrolitként 1 mol/dm^3 koncentrációjú KOH oldatot alkalmazunk. A W szál átmérője $0,30 \text{ mm}$. A marás a meniszkusznál történik addig a pontig,



1. ábra A pásztázó alagútmikroszkóp általános működési felépítése. A durva pozícionáló egységgel a minta a tű közvetlen közelébe vihető, amely távolságban már lehetséges az elektron alagutazás. A minta és tű között alkalmazott „bias” feszültséggel (Fermi-szintek relatív eltolása) biztosítható a szabad elektronpályák léte az alagutazáshoz. A számítógép generálja a leképezési jelet a tűt mozgató piezo egységeknek. A negatív visszacsatolással működő zárt rendszer lehetővé teszi a konstans áramú leképezésnél az alagútáram állandó értéken tartását. A z érték változása adja a magassági információt. Forrás: hivatkozás⁴⁰.

amíg a szál oldatba merült részének tömegéből adódó szakítóerő nem lesz nagyobb, mint a húzóerő a marási pontban. Ezt követően a szál letörik a meniszkusznál és létrejön az STM tű. Ha továbbra is feszültség van alkalmazva, akkor a tű tovább maródik, amely a tű végének tompulását eredményezi. Ezt elkerülendő egy levágási feszültségérték van a körbe beépítve, amely érzékeli a maratási folyamat végeztét⁴¹. Megfelelően hegyes tű akkor készíthető, ha a maratási folyamat a tű elkészültét követően azonnal befejeződik és a vég nem maródik tovább. Egy ideális tű-vég általában 20 nm görbületi sugárral rendelkezik és a csúcán egy darab fématom található.

Az elektromosan vezető mintára azért van szükség, mert alagútáram mérése történik minden egyes képpontban. A vizsgálandó területünk álljon 256×256 pontból, ez egy négyzethálóként értelmezhető. A leképezéshez használt egység minden egyes képpontban rögzíti a minta-tű közötti alagútáram nagyságát, ha a leképező szondát nanométeres (10^{-10} m) pontossággal pozícionáljuk a felülethez. Minden alagútáram értékhez tartozik egy előre

3. ALKALMAZOTT MÓDSZEREK ÉS BERENDEZÉSEK ISMERTETÉSE

meghatározott színek, amelyet a képpontban mért értékhez a program hozzárendel. Ennek megfelelően a laterális szkennelés végeztével a felület háromdimenziós képe előállítható.

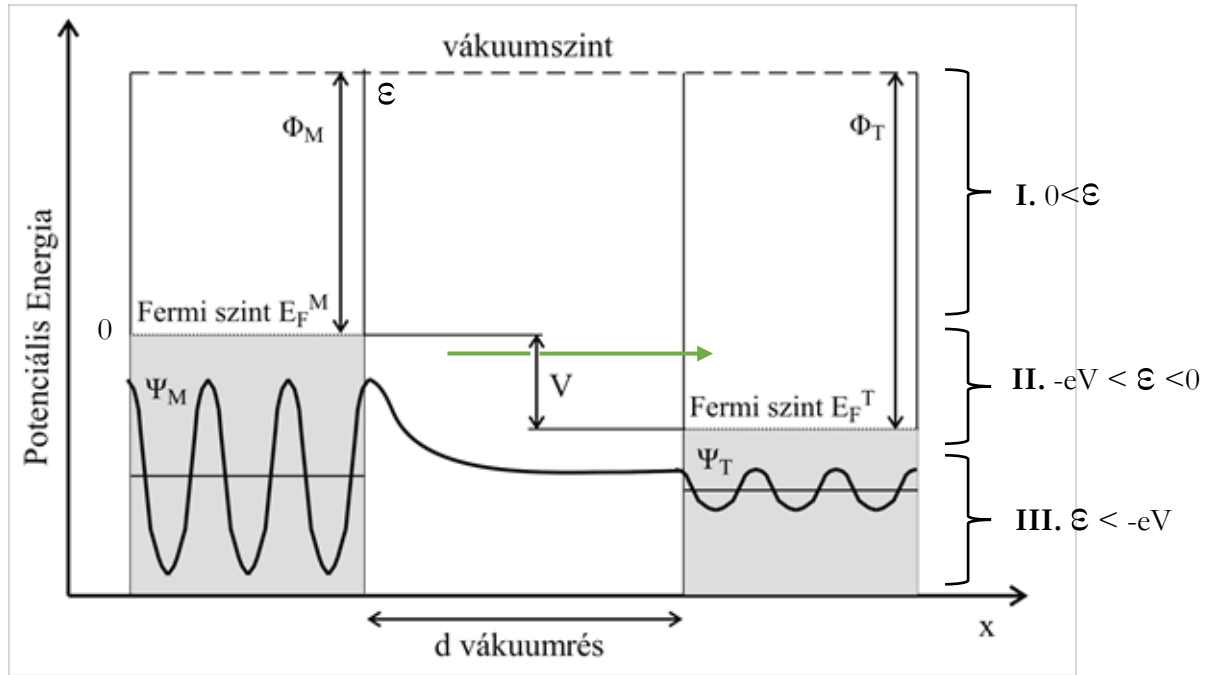
Az STM-mel háromféle üzemmódban lehetséges mérést végezni, konstans áramnál, konstans magasságnál és spektroszkópiai módban (STS). Konstans áram módban az alagútáram van állandó értéken tartva a negatív visszacsatolás révén (1. ábra). A szkennelési időt minden esetben a képmérethez szükséges hozzáigazítani, a jó felbontás elérésének érdekében. Állandó magasságú üzemmódban a Z piezokristályra adott feszültséget tartjuk állandó értéken (a negatív visszacsatolás ebben az üzemmódban ki van kapcsolva), így annak magassága nem változik, viszont az alagútáram változik a leképezett felületrészlet magasságának változása, kémiai összetételének változása miatt, így tartalmazza a morfológiai és elektronikai információkat egyaránt. Ebben a mérési módban kizárólag kis korrugációval (a legmagasabb és legmélyebb felületi struktúra közötti távolság) rendelkező felületrészletek képezhetők le. Kiválóan alkalmas atomi felbontás eléréséhez és periodicitást mutató felületi rétegek vizsgálatához. Spektroszkópiai üzemmódban a felület egy adott pontja felett lehet alagútáram-feszültség, illetve alagútáram-távolság görbéket felvenni. Az alagútáram-feszültség görbék alakjából közelítő következtetéseket lehet levonni a legfelső felületi rétegek szigetelő, félvezető és fémes sajátságainak tekintetében. Amennyiben a spektrum egy nem nulla meredekségű görbét mutat (ohmikus ellenállás) – vezető tulajdonság, ha a görbén található nulla meredekségű szakasz, akkor félvezető, illetve szigetelő sajátságokra következtethetünk. A szakasz hossza a tiltott sáv értékével egyezik meg.⁴² Ezen mérési módokon felül a modern STM berendezésekkel lehetőség van videó felvételek készítésére, nanoléptékű manipulációra (egy adszorbeált atom tűvel való „megfogása” és mozgatása és a felület egy másik pontján való letétele), spin szelektív leképezésre. Az STM-mel történő vizsgálatok jelentős zaj és rezgéscsökkentő megoldásokat követelnek meg, mivel két makroszkopikus tárgy (minta és leképező szonda) segítségével próbálunk atomi léptékű információt szerezni.

A kvantummechanika törvényei szerint a szonda-minta között kialakuló alagútáram esetén a szonda csúcsán elhelyezkedő atomok járuléka lesz a domináns. A képalkotás a kvantummechanikai alagúteffektuson alapul. Az elemi részecskék tömegüknek megfelelően rendelkezhetnek hullámtulajdonságokkal, ez az állítás Louis de Broglie dualitás elméletén alapszik. Ennél fogva az elektron tartózkodhat a tiltott tartományokban is, amely azt jelenti, hogy képes legyőzni a potenciálgátat kvantummechanikai alagutazás segítségével. A felületi atomok elektronfelhője nem teljesen zárt, vákuumban ez a hatás elektromos dipólréteg kialakulásához vezet, amely hozzájárul a kilépési munkához. Amikor a pár nanométeres nagyságrendbe eső görbületi sugárral rendelkező hegyes tű néhány tized nanométer távolságra

3. ALKALMAZOTT MÓDSZEREK ÉS BERENDEZÉSEK ISMERTETÉSE

található a felülettől, az elektronfelhők átlapolnak a tű és a minta között. Az elektron alagutazásának valószínűsége, vagyis az alagútáram nagysága a potenciálgát magasságának és szélességének csökkenésével exponenciálisan növekszik, ezt szemlélteti a 2. ábra, amely a tű és a minta energiadiagramját hivatott bemutatni.

A kilépéshez szükséges munka a potenciálgát nagyságával egyezik meg, így az elektron nem képes kiszökni ebből a „zárt” rendszerből. Ahhoz, hogy az elektron a klasszikus fizika törvényeinek megfelelően el tudja hagyni a potenciálgödröt, a vákuumszintnek megfelelő



2. ábra A leképezőtű és a mintafelület közötti elektron alagutazás energiadiagramja, ahol Ψ_M és Ψ_T a minta és a tű hullámfüggvényei, E_F^M , E_F^T a Fermi-szint, Φ_M és Φ_T a minta és a szonda kilépési munkája, d a minta-szonda távolság (vákuumrés), V az alkalmazott feszültség a minta és a leképező tű között („bias”). A betöltött állapotokat a szürke háttér szemlélteti. Ebben az esetben negatív bias feszültség van alkalmazva, a minta irányából(betöltött állapotok) a tű (betöltetlen állapotok) irányába indukál elektron alagútáramot.Külső kör méri az alagútáram nagyságát (lásd 1. ábra).
Forrás: hivatkozás⁴² alapján.

energia befektetése szükséges. Abban az esetben, amikor a tű és a minta függetlenek egymástól Fermi-szintjeik egyenlők és a vákuumszint alatt találhatók a rendszerben (E_F^M , E_F^T) az Φ_M és Φ_T kilépési munkának megfelelően. Amikor egy elektron megpróbál áthatolni a potenciálgáton, hullámfüggvénye exponenciálisan csökken a vákuumrés-tartományában a lenti összefüggés alapján:

$$(1) \psi = e^{\pm kx} \rightarrow (2) k^2 = \frac{2m(V-E)}{\hbar^2}$$

Ahol, „ m ” az elektron tömege, „ \hbar ” a redukált Planck-állandó, „ E ” az elektron energiája „ k ” a csillapodási tényező, „ V ” pedig a potenciális energia.

3. ALKALMAZOTT MÓDSZEREK ÉS BERENDEZÉSEK ISMERTETÉSE

Az alagútáram, amely a tű és a minta között folyik jelentősen függ a minta-tű közé kapcsolt feszültségtől. Amennyiben a mintára kapcsolunk negatív feszültséget ($-V$) a tűhöz viszonyítva, ez effektíve megemeli a minta elektronjainak Fermi-szintjét a tű elektronjaihoz viszonyítva. Így a minta betöltött állapotából elektronok áramlása indul meg a tű üres állapotainak árnyába (2. ábra zöld nyíl). „ ε ” energiájú állapotoknál az elasztikus alagútáram a mintáról a tű irányába leírható:

$$(3) I_{minta \rightarrow tű} = -2e \times \frac{2\pi}{h} |M|^2$$

$$\# \text{ a minta betöltött állapotai elektron alagutazáshoz } \{(\rho_M(\varepsilon) * f(\varepsilon))$$

$$\# \text{ a tű betöltetlen állapotai elektron alagutazáshoz } \{(\rho_T(\varepsilon + eV) * [1 - f(\varepsilon + eV)])$$

mely esetben az elől található „2” -es szorzó a spinek miatt kerül be az egyenletbe, „ $-e$ ” az elektron elemi töltése, „ $2\pi/h$ ” az időfüggő perturbációs elmélet miatt, „ $|M|^2$ ” mátrix, és „ $f(\varepsilon)$ ” a Fermi-eloszlás, amely a lenti egyenlettel írható le:

$$(4) f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\varepsilon/k_B T}}$$

Ahol „ k_B ” a Boltzmann-állandó ($1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$), „ T ” az abszolút hőmérséklet. Habár a domináns alagútáram negatív minta bias feszültség esetén a mintáról a tű irányába keletkezik, egy kisebb mértékű alagútáram is létrejön a tű elektronjainak áramából a minta felé, amelyet a fentiekhez hasonlóan leírhatunk, összesítve és a teljes energia (ε) mentén integrálva, a mintáról a tű irányába folyó teljes alagútáram a következőképpen írható le:

$$(5) I = -\frac{4\pi e}{h} \int_{-\varepsilon_F}^{\infty} |M|^2 \rho_M(\varepsilon) \rho_T(\varepsilon + eV) \{f(\varepsilon)[1 - f(\varepsilon + eV)] - [1 - f(\varepsilon)] f(\varepsilon + eV)\} d\varepsilon$$

Az (5) egyenlet többféleképpen egyszerűsíthető. Először amennyiben a mérések nagyon alacsony hőmérsékleten folynak, a Fermi-függvény élesen levág a Fermi-felületen a $k_B T$ -vel megegyezően, amely, 4,2 K estében 0,36 meV. Egy tökéletes és éles levágás esetében az integrál rész 3 részre bontható, amely a második ábrán I. II. és III. jelöléssel van feltüntetve. Ennél fogva a releváns „ ε ” régió, amelyet integrálni szükséges ahhoz, hogy megkapjuk az alagútáram értékét a II. régióra korlátozódik, amely a $-eV < \varepsilon < 0$ régió. (Pozitív bias feszültség alkalmazása esetén $0 < \varepsilon < eV$ lenne). Először, a számunkra érdekes és fennmaradó rész közelítése:

$$(6) I \approx -\frac{4\pi e}{h} \int_{-eV}^0 |M|^2 \rho_M(\varepsilon) \rho_T(\varepsilon + eV) d\varepsilon$$

3. ALKALMAZOTT MÓDSZEREK ÉS BERENDEZÉSEK ISMERTETÉSE

Másodszor egy olyan tű anyagot választva, amely sima állapotsűrűséggel rendelkezik a kiválasztott Fermi-felület energiatartományban, lehetővé teszi, hogy a $\rho_T(\varepsilon + eV)$ tagot konstansként kezelhetjük és kihozható az integrál elé:

$$(7) I \approx -\frac{4\pi e}{\hbar} \rho_T(0) \int_{-eV}^0 |M|^2 \rho_M(\varepsilon) d\varepsilon$$

Olyan realiztikus feltételezéseknél^{43,44}, mint (i) a minta és tű is rendelkezik a saját független állapotsűrűségével, (ii) mindkettő hullámfüggvénye exponenciálisan csökken az alagutazási határoknál, (iii) az átlapolás elég kicsi (a tű-minta szeparáció elég nagy), hogy mindkét oldal jelentősen befolyásolva legyen a másik oldal hullámfüggvényének járulékától, lehetőséget ad arra, hogy az alagutazási mátrix gyakorlatilag függetleníthető lesz az energiagát két oldala közötti energiakülönbségtől, ennél fogva a mátrix is az integrál elé hozható és konstansként kezelhető:

$$(8) I \approx -\frac{4\pi e}{\hbar} |M|^2 \rho_T(0) \int_{-eV}^0 \rho_M(\varepsilon) d\varepsilon$$

A mátrixelem azon a feltételezésen alapul, hogy mind a minta és a tű hullámfüggvényei exponenciálisan csökkennek a vákuumrés közelében. Alapvetően abból a feltételezésből indulunk ki, hogy a vákuumrés egy doboz fala, így a WKB-közelítés alkalmazható^{40,45}. A valóságban az energiagát tetején egy kisebb hajlás, kúszás mutatkozik, amely megegyezik az alkalmazott feszültséggel (néhány 100 meV), míg a gát magassága azzal az energiával vethető össze, amely egy elektron eltávolításához szükséges a fémből (pár elektronvolt). Ennél fogva az energiagát tetejénél jelentkező kisebb elhajlás teljes mértben figyelmen kívül hagyható. Az alagutazás valószínűsége a gát mentén a következő lesz: $|M|^2 = e^{-2\gamma}$, ahol⁴⁶:

$$(9) \gamma = \int_0^s \sqrt{\frac{2m\varphi}{\hbar^2}} dx = \frac{s}{\hbar} \sqrt{2m\varphi}$$

Ahol „m” az elektron tömege, „s” a gát szélessége (minta-tű szeparáció), és „ φ ” a gát magassága, amely valójában egyfajta keveredése a tű és minta kilépési munkáinak.

A kilépési munka is meghatározható, amikor mérjük az alagútáramot a tű-minta szeparáció függvényében.

$$(10) I \propto e^{\frac{-2s}{\hbar\sqrt{2m\varphi}}}$$

Így meghatározható „ φ ” az „ $\ln I$ ” vs. „s” meredekségből, amely tipikusan 3-4 eV körüli érték. Minél nagyobb „ φ ”, annál jobban változik az alagútáram adott „s” változásánál, így nagyobb

„ φ ” jobb tűfelbontást eredményez. Az exponenciális levágás miatt viszont nincs lehetőség „s” értékének abszolút mérésére. Ennél fogva a méréseknél nem lehetünk teljesen biztosak abban, hogy a teljes mérést állandó tű-minta távolságnál végezzük-e. Tehát ha valamiféle változást látunk egyik pontból a másikba a minta felületén, nem lehetünk biztosak abban, hogy az adott eltérés belső inhomogenitáshoz, vagy minta-tű szeparációhoz köthető.

Mindent összevetve az alagútáram nagysága jól közelíthető az alábbi egyenlettel⁴²:

$$(11) I \approx \frac{4\pi e}{\hbar} e^{-s\sqrt{\frac{8m\varphi}{\hbar^2}}} \rho_T(0) \int_{-eV}^0 \rho_M(\varepsilon) d\varepsilon$$

3.2. Auger-elektron spektroszkópia - AES

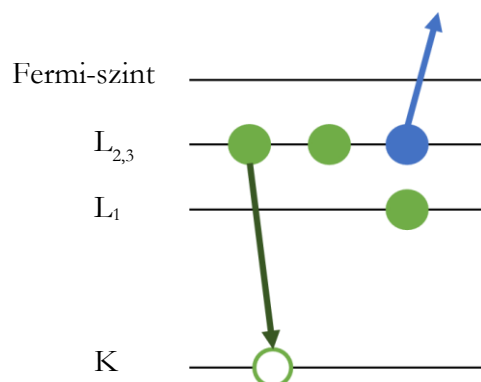
Az Auger-elektron spektroszkópia egy kvalitatív és kvantitatív felületanalitikai elektron spektroszkópiai és mikroszkópia módszer, jellemzően a felület 1-3 atomi rétegéről szolgáltat információt. A módszer a felület elemi és kémiai analízisét teszi lehetővé, amely a felületből kilépő Auger elektronok kinetikus energiájának a mérésén alapszik. A vizsgálandó mintát egy primer elektronnyaláb bombázza, melynek energiája jellemzően 2-5 keV tartományba esik. A folt mérete a mikrométeres tartományban található, az elektronnyaláb tipikus árama 0,01-100 uA. Laterális kémiai felületanalízisre a Scanning Auger Microscopy (SAM) módszer használható, ebben az esetben a mintafelületet pásztázza végig az elektronnyaláb 10-100 nm laterális felbontással. Leggyakrabban felülettisztasági vizsgálatokra, vékonyrétegek és oxidációs, korróziós folyamatok vizsgálatára alkalmazzák, mind a kutatásban (katalitikus aktivitás, szegregációs vizsgálatok, diffúzió nyomon követése), mind az iparban (autókarosszériák, öntöttvas eszközök minőségi vizsgálata). Ionnyalábbal lebombázva a felső atomi rétegeket mélységi információ is nyerhető a módszer segítségével.

A mintáról érkező elektronok kinetikus energiáját egy elektronenergia analizátor detektálja, melynek feladata, hogy szétválogassa a mintáról érkező elektronokat energiájuk szerint. Az Auger spektroszkópiában leggyakrabban alkalmazott ilyen eszköz a hengertükrös analizátor (CMA). A mintáról érkező elektronok a beérkezési szög alatt érkeznek be az analizátorba egy lyukon keresztül. Itt történik meg az elektronok elterelése kinetikus energiájuk szerint a külső és belső hengerre kapcsolt változó negatív feszültségnek megfelelően. Csak és kizáróan azok az elektronok jutnak el a kilépési lyukhoz, és végül a detektorhoz (channeltron), amelyek rendelkeznek az áthaladáshoz szükséges energiával, amely az aktuális analizátor feszültségektől függ. Az átengedett elektronok számának megfelelő elektromos áramot egy elektronsokszorozó lényegesen megnöveli és így olyan elektromos jel jön létre, amely arányos az adott kinetikus energiánál jellemző elektronsűrűség $N(E)$ értékével. A gyakorlatban sajnos

3. ALKALMAZOTT MÓDSZEREK ÉS BERENDEZÉSEK ISMERTETÉSE

nem csak az Auger-elektronok detektálása történik meg, ugyanis az egyéb szórt (háttér) elektronok is jelentős mértékben hozzájárulnak a spektrum intenzitásához. A háttér spektrumából kiemelkedő szuperponált csúcsok viszont egyértelműen Auger átmenetekhez rendelhetők. Ez az oka tehát annak, hogy az Auger spektrumokat általában eleve elektronikusan derivált (lock-in erősítő) módban (dN/dE) vesszük fel vagy a normál $N(E)$ spektrumot numerikusan, számítógépes feldolgozásban deriváljuk.

A mintára érkező elektronok kölcsönhatásba lépnek a felületet alkotó atomokkal. Auger-effektusról akkor beszélhetünk, amikor az atommal kölcsönható elektron egy belső héjról kilök egy elektront, amely egy lyukat hagy maga után. Ezt a lyukat egy külső héjon lévő másik elektron betölti és a héjak energiakülönbségének megfelelően egy második elektron bizonyos valószínűséggel szintén elhagyhatja a keletkezett iont. Az említett második elektron az Auger-elektron. A folyamat három elektronpálya közreműködésével írható le a polarizációs hatásoktól eltekintve. A fizikai-kémiában a főhéjakat az atommagtól kiindulva az angol ábécé nagy betűivel jelöljük a K betűtől kezdve (K, L, M, N). A KLL Auger átmenetet szemlélteti a 3. ábra, amely a



3. ábra az Auger-effektus sematikus modellje. Bal oldalon a megfelelő elektronhéjak láthatók. Forrás: Saját szerkesztés.

következésképpen értelmezhető: gerjesztés hatására a K héjról kilép egy elektron, az így keletkező lyukat az alacsonyabb kötési energiájú L héj egyik elektronja betölti, miközben egy másik elektron kilép az L héjról. A folyamat végén kilépő Auger-elektront három betűvel jelöljük: az első betű a lyuk helyét jelöli, a másik a lyukat betöltő elektronét, míg a harmadik az energiát kapó elektron helyét jelöli. Például a KL_2L_3 jelölés a következőt jelenti: a K héjon keletkezett a lyukat, az L_2 ($n=2, l=1, j=1/2$) alhéj egyik elektronja betöltött, miközben az L_3 ($n=2, l=1, j=3/2$) alhéjon lévő elektron kilöködött.

Amennyiben a K, L_2 és L_3 héjakhoz tartozó ionizációs energiák rendre E_K , E_{L1} és E_{L2} , akkor az L_2 nívóról kilépő elektron kinetikus energiája a következő közelítéssel adható meg:

$$(12) E = E_K - E_{L1}^* - E_{L2}^*$$

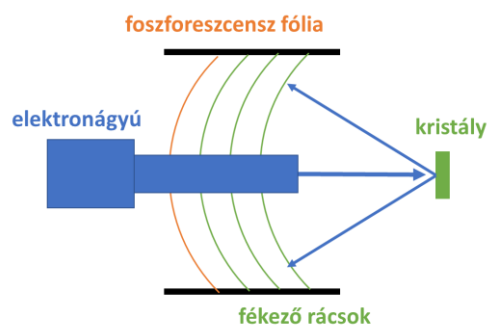
Ahol $E_K - E_{L1}^*$ energia szabadul fel, amikor az L_1 héjon lévő elektron betölti a K héjon lévő lyukat, míg a * a gerjesztett állapotot jelöli. Általánosságban Auger-csúcs a következő kinetikus energiánál jelenik meg $W_0X_pY_q$ nívók részvételével:

$$(13) E(Z) = E_{W_0} - E_{X_p} - E_{Y_q}(Z + \Delta) - \varphi_A$$

Ahol $E(Z)$ a Z rendszámú atomból kilépő Auger-elektron kinetikus energiája, E_{W_0} és E_{X_p} a W_0 és X_p nívók ionizációs energiája az alapállapotú atomban, míg $E_{Y_q}(Z + \Delta)$ az Y_q nívóhoz tartozó ionizációs energia az egyszeresen ionizált atomban, a Δ az effektív töltésnövekmény, amely értéke 0 és 1 közé esik, φ_A pedig az analizátor effektív kilépési munkája.

3.3. Kisenergiájú elektrondiffrakció - LEED

A kisenergiájú elektrondiffrakciós módszer a felülettudomány egyik leghatékonyabb és legrégebbi módszere, melynek során az elektronnyaláb egy fluoreszkáló ernyőre vetül. Kvalitatív információt a felvett diffrakciós mintázat analizálásával nyerhetünk, amely a diffrakciós pontok elhelyezkedéséből, mintázatából adódik és olyan információkat hordoz magában, mint rácsparaméterek, szimmetria, adszorbeátumok hordozóhoz viszonyított relatív rotációja.



4. ábra Egy a tipikus kísérleti LEED elrendezés Forrás: Saját szerkesztés.

Kvantitatív információk: áram-feszültség görbék, mely esetben a különböző visszavert sugarak intenzitását mérjük primer elektronsugár energiájához viszonyítva. A mérési elrendezés alapvetően négy részből tevődik össze, amelyek a következők (i) egy fűtött katód az elektronforrás, amely monokromatikus, kisenergiájú (20-300 eV) elektronnyaláb előállítását biztosítja, amely merőlegesen érkezik a mintára, (ii) a vizsgálandó minta, amely egykristály kell legyen, hogy jól rendezett felületi szerkezettel rendelkezzen és létre jöhessen a visszaszóródott elektronokból a diffrakciós mintázat. A rugalmasan visszaszóródó elektronok kiszűréséért a (iii) fékező rácsok felelősek, a (iv) foszforeszcensz képernyő pedig a becsapódó elektronok

3. ALKALMAZOTT MÓDSZEREK ÉS BERENDEZÉSEK ISMERTETÉSE

fényfelvillanásként történő megjelenítését biztosítja. Kizárólag az elasztikusan szóródott elektronok járulnak hozzá a diffrakciós mintázat létrehozásához, a kisebb energiájú másodlagos elektronok a fékező rácson kiszűrődnek. Az elektronok a minta kristálysíkjainak megfelelően, adott irányban verődnek vissza a felületről. A LEED sematikus elrendezése a 4. ábrán látható.

A LEED elméleti alapjai szintén a hullám-részecske dualitással magyarázhatók. A felületen, a legfelső rétegében elhelyezkedő atomokat periodikusan elhelyezkedő tömör gömböknek, szóró centrumoknak tekintjük (lokalizált elektronsűrűség). A mintára merőlegesen beérkező elektronsugár hullámként is értelmezhető, amely a felületi atomokon szóródik. Fontos kitételként fogalmazható meg, hogy az elektronnyaláb hullámhossza összemérhető nagyságú, kisebb legyen, mint a vizsgálandó mintára jellemző felületi, szerkezeti periodikusság, amely nem más, mint például a felületi rácsállandó, atom-atom távolságok, ahhoz, hogy az atomi szerkezetre jellemző diffrakciós mintázatot detektáljunk. A de Broglie-egyenlet adja meg az elektronok hullámhosszát:

$$(14) \lambda = \frac{h}{p}$$

ahol „ λ ” a hullámhossz, „ p ” az elektron impulzusa, „ h ” a Planck-állandó, ahol az impulzusra a következő összefüggést használhatjuk:

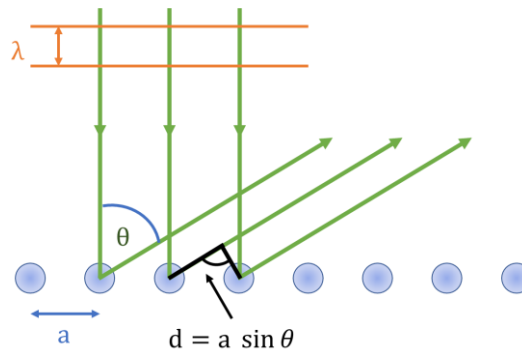
$$(15) p = mv = \sqrt{2mE_k} = \sqrt{2meV}$$

ahol „ m ” az elektron tömege, „ v ” a sebesség, „ E_k ” a kinetikus energia, „ e ” az elemi töltés, „ V ” a gyorsító feszültség. A (14) egyenletbe behelyettesítve a (15) egyenletet a (16) összefüggéshez jutunk, amellyel kiszámolható az elektronok hullámhossza:

$$(16) \lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$$

Felületi atomok keresztmetszetét véve, atomokból álló, 1D láncot feltételezve, ahol az atomi távolság „ a ”, a merőlegesen beérkező „ λ ” hullámhosszúságú elektronsugárral való kölcsönhatásra a lenti modell rajzolható fel, 5. ábra.

Két szomszédos atomról visszaverődött hullámfront egy jól definiált „ θ ” visszaverődési szöggel írható le. Létezik egy „ d ” útkülönbség a távolságban, melyet a sugárzásnak meg kell tennie a szórócentrumoktól a detektorig, melynek nagysága „ $a \sin\theta$ ”, amely konstruktív interferencia esetén egész számú többszöröse kell legyen a hullámhossznak, visszavert hullámok találkozása és interferenciája tekintetében:



5. **ábra** Elektronsugár elhajlása 1D atomi láncon, ahol „a” az atomok közötti távolság, „λ” az elektron hullámhossza. Forrás: Saját szerkesztés.

$$(17) \quad d = a \sin \theta = n\lambda, \text{ ahol „n” egész szám.}$$

Két elszigetelt szórócentrum esetében a diffrakciós intenzitás lassan változik nulla és a maximum érték között. Belátható, hogy $\theta = 0$ esetében az intenzitásnak maximuma van teljes konstruktív interferenciánál. Kiterjedt periodikusan elhelyezkedő szórócentrumokból álló rendszer esetében a diffrakciós intenzitás kizárólag a Bragg-feltétel esetében jelentős. Minden diffrakciós mintázat ugyan a felületi szerkezet szimmetriáját adja vissza, de ahol a méretarány fordított arányosságot (reciprok rács) mutat mind az elektronenergia négyzetgyökével, mind a felület (valódi rács) elemi cellájának nagyságával.⁴⁷

3.4. Egyéb alkalmazott módszerek és kísérleti körülmények leírása

3.4.1. Ar^+ ion bombázás

A kutatás és a kísérleti munka során Ar^+ ion bombázást alkalmaztam a felület morfológiájának, kémiai összetételének és oxidációs állapotának módosítására 0,5-2 keV energiatartományban. Oxidok (pl. $\text{TiO}_2(110)$) esetében a becsapódó ionok azért képesek redukálni az oxid felületét, mert klasszikus mechanikai törvények alapján annak a valószínűsége sokkal nagyobb, hogy a becsapódó Ar^+ ion egy hozzá hasonló tömegű (pl. oxigén) atomot üt ki a rácsból, mint egy jóval nagyobb méretű és tömegű fématomot. Az ion-bombázásos felülettisztítást felület borotválásnak is szokták nevezni, mivel hatalmas jelentősége van a kisebb tömegszámú szennyezők (C, S, P, N) eltávolításában. Kutatásaim során az Ar^+ -ion bombázást javarészt a felület tisztítására használtam.

Az ultravékony TiO_x oxidréteg eltávolítása 0,5 keV-al történt annak érdekében, hogy az alatta fekvő fém nanorészecskék morfológiájában ne történjen lényeges változás³⁰.

A Rh(111) fém egykristály esetében szintén 1,5-2 keV közötti tisztítást alkalmaztam, szobahőmérsékleten és bizonyos esetekben 900 K hőmérsékleten tartva a mintát.

Ezekre a fentebb leírt tisztításokra a kristályok gyártása során belekerülő alkáli és egyéb tömbi szennyezők termikusan indukált szegregációja miatt van szükség, annak érdekében, hogy biztosítani tudjam a kiindulási felület közel 100%-os atomi tisztaságát.

Argonion forrásként Ar^+ ágyút (PSP, ISIS-3000) alkalmaztam, melynél egy finoman nyitható szelepen keresztül engedjük be az argon-gázt az ionágyú puffertérbe, amelyben egy izzítható fűtőszál található. A fűtőszál izzítása következtében emittált elektronok biztosítják az argongáz ionizációját, melyek egy gyorsító és fókuszáló elektróda-rendszeren hagyják el az ágyút és lépnek be a vákuumtérbe. Nagyobb energia és nyomás alkalmazása esetén a fókuszált Ar^+ ion áram akár szabad szemmel is látható, derengő mélykék színe van. A mintán elérhető ion-áram sűrűség 10-20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ volt.

3.4.2. Fém párologtatás

A munka során leggyakrabban használt fém párologtatót (Oxford, mini e-Beam, EGN4) speciálisan ultravákuum (UHV) rendszerekben történő működésre készítették. Megfelelő működésének felső nyomástartománya 10^{-5} Pa, tiszta fémrétegek leválasztásához viszont elengedhetetlen a 10^{-7} Pa alatti nyomás a párologtatás közben. Alacsonyabb olvadáspontú fémek kontrollált leválasztására kiválóan alkalmas a 0,01-5 nm/perc párologtatási sebesség tartománya. A párologtató négy egymástól elkülönített szegmenst, zsebet tartalmaz, amelyek tetszés szerint tölthetők meg a kívánt nagytisztaságú fémmel. A kiváló technikai kialakítás megakadályozza a fémek közötti keveredést. A fémek fűtése fókuszált elektronsugárral történik, minden egyes szegmenshez tartozik egy elektronemissziós fűtőrendszer. Kétféleképpen lehet beépíteni a fémeket a párologtatóba: (i) fémszálként befogatni, (ii) olvasztótégelybe elhelyezni. Az adott fémdrótot (vagy az olvasztótégelyt) nagy pozitív potenciálon (+1 kV) tartjuk. Az átmenő árammal fűtött izzószálból, amely eközben földpotenciálon van nagyenergiájú elektronok csapódnak a párologtatandó anyagba, amely az átadott energia hatására felmelegszik. A megfelelő teljesítmény elérését követően az adott fém termikusan párolog. Az alkalmazott berendezéssel elérhető legnagyobb teljesítmény 200 W, melynek általában 20-40%-a elegendő a párologtatáshoz, és a megfelelő párologtatási sebesség eléréséhez. A fémgőz kis hányada párolgásnál pozitívan ionizálódik, így a párologtatás mértéke kontrollálható a negatív potenciálra kötött segédelektrodák alkalmazásával. A fémforrás előtt található egy manuálisan forgatható lapka, amellyel kontrollálni lehet a vákuumkamrába beengedett fém mennyiségét, és megakadályozható a felesleges anyag kamrába és mintára jutása. A leválasztásra alkalmazott anyagok legalább 99,95%-os tisztaságúak.

Megjegyzem, hogy az University College London Kémia Intézetében alkalmazott fém párologtatási módszer eltért a fentebb leírtaktól. Ebben az esetben nagytisztaságú wolfram

szálra tekertem körbe, szintén nagytisztaságú Au és Pd szálát, amelyen áramot vezetve történt meg a fémek párologtatása.

3.4.3. Ultravákuum létrehozása

Az ultravákuumot alkalmazó és modellrendszereket tanulmányozó kutatók sok esetben kritikaként kapják, hogy a valódi ipari körülményektől nagyon távol áll az, amit csinálnak, így kapott eredményeik nem alkalmazhatók az ipari heterogén katalitikus folyamatok leírására. Ezen oknál fogva lentebb egy rövidebb levezetéssel szeretném szemléltetni, miért van kulcsfontosságú szerepe az ultravákuumnak a modellrendszerek vizsgálatában.

Ultravákuum létrehozásához a vákuumtechnikában legelterjedtebben alkalmazott háromlépcsős módszert alkalmaztam. Első lépésként egy olajrotációs szivattyúval szívattam le a teljes kamra-térfogatot 10^{-1} Pa végvákuumig. Az olajrotációs pumpa nagy előnye, hogy normál nyomáson indítható. Ezt követően indítottam el a turbomolekuláris szivattyút, amely 10^{-4} Pa nyomás elérésre képes. A turbomolekuláris szivattyú álló és mozgó lapátokat tartalmaz, amelyek kifelé terelik a vákuumtérből a gázmolekulákat. A tényleges ultravákuum eléréséhez iongetter szivattyút alkalmaztam, amelynek végvákuuma 10^{-9} Pa.

Ultravákuum kamra, illetve ultravákuum alkalmazására azért van szükség, hogy a mintánkat adott időtartamig (vizsgálat elvégzése) tiszta környezetben tudjuk tartani. Egy olyan UHV rendszerben, ahol a nyomást állandó értéken tartjuk 10^{-9} Pa - 10^{-10} Pa környékén, a vákuumtérben lévő molekulák közepes szabad úthossza extrém nagy, a 10^7 m tartományba esik. Ennél fogva kizárólag a felület molekula ütközéseket kell figyelembe vennünk, a vákuumtérben történő molekula-molekula ütközések elhanyagolhatók (ennek az elektronspektroszkópiai vizsgálatokban van jelentős szerepe, amikor az információt hordozó elemi részecskét kell eljuttatni a detektorig). Egy részecske átlagos szabad úthossza „ λ ”, amelyet egy semleges részecske megtesz gázfázisban két ütközés között leírható egy egyszerű golyómodell segítségével⁴⁸ a következőképp:

$$(18) \lambda = \frac{1}{n\sqrt{2}\pi d^2}$$

Ahol „ n ” a sűrűség, „ d ” a molekula átmérője, „ πd^2 ” az ütközési hatáskeresztmetszet. Tegyük fel, hogy kizárólag nitrogén-molekulák vannak a gáztérben és „ n ”-t fejezzük ki a $p = nk_B T$ összefüggésből, akkor:

$$(19) \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d} / \frac{p}{k_B T}$$

3. ALKALMAZOTT MÓDSZEREK ÉS BERENDEZÉSEK ISMERTETÉSE

Ahol „p” a kamra nyomása (Pa), „T” az abszolút hőmérséklet (K), „k_B” pedig a Boltzmann-állandó. 298 K szobahőmérsékletű kamra és minta esetében, megfelelő pontossággal a lenti közelítéshez jutunk:

$$(20) \lambda = \frac{1 \times 10^{-2}}{p}$$

Ahogy az várható „λ” növekszik a nyomás csökkenésével (a molekulák számának csökkenésével). Az ütközési fluxusra (cm²s⁻¹) felírható:

$$(21) J = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Amelyet tovább rendezve az alábbi egyenlethez jutunk:

$$(22) J = \frac{p N_A}{\sqrt{2\pi M R T}}$$

A nitrogén-molekulánál maradva (M=0,028 kg/mol), 298 K-en az ütközési fluxus jó közelítéssel:

$$(23) J = 3 \times 10^{22} \times p$$

Tehát 10⁻⁸ Pa (10⁻¹² N/cm²) esetén $J = 3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Azzal a feltevéssel élve, hogy 1 monoréteg 10¹⁵ darab atomot tartalmaz cm²-ként, egy monoréteg adszorbeált gázréteg keletkezéséhez szükséges idő:

$$(24) \frac{J}{10^{15}} = \frac{3 \times 10^{10}}{10^{15}} = 0,00003 \text{ MLs}^{-1},$$

tehát 33 333,33 s, amely 9 óra és 15 perc. Ez azt jelenti, hogy ennyi idő áll egy felületkémiával foglalkozó kutató rendelkezésére ahhoz, hogy azt a felületet vizsgálja, amelyet a kísérlete során létrehozott. Ugyanezen logika mentén kiszámolható, hogy atmoszférikus nyomáson egy „tisza” felület elszennyeződéséhez szükséges idő mindössze 4×10⁻⁹ másodperc⁴⁹.

3.4.4. Az egyéb kísérleti körülmények leírása

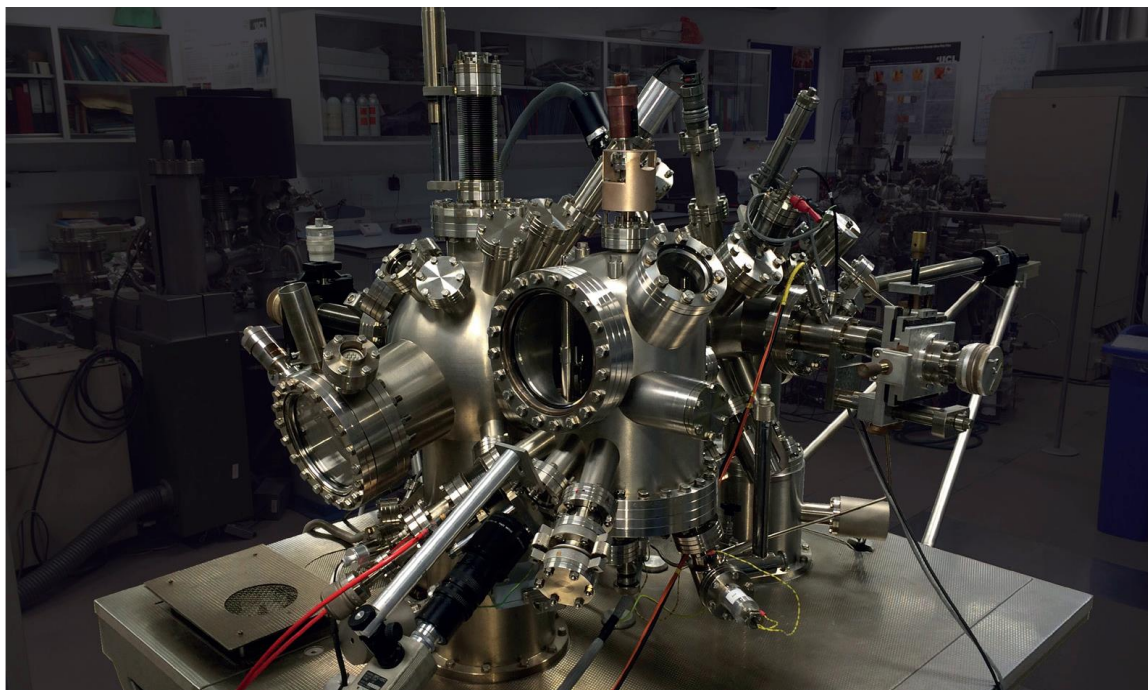
A disszertáció tárgyát képező pásztázó alagútmikroszkópiai méréseket két különböző nagyberendezésen végeztem.

Az első esetben WA-Technology STM a Szegedi Tudományegyetem (SZTE) MTA-SZTE Reakciókinetikai és Felületkémiail Kutatócsoport tulajdonát képezi, melynek végvákuuma 5×10⁻⁸ Pa. A vákuumkamrához tartozik egy hengertükrös analízátorral (CMA) rendelkező Auger-

3. ALKALMAZOTT MÓDSZEREK ÉS BERENDEZÉSEK ISMERTETÉSE

elektron spektrométer és egy Blazers Prisma tömegspektrométer (MS), amely a háttér monitorozására szolgált.

A második készülék vonatkozásában az STM berendezés a University College London



6. ábra a University College London (UCL) kémiai tanszékén található Omicron GmbH változtatható hőmérsékletű STM berendezés. Kiegészítő mérési módszerek: LEED, AES, MS. Forrás: Saját szerkesztés.

(UCL) Kémiai Intézetében található Omicron GmbH változtatható hőmérsékletű alagútmikroszkóp volt, amelyben a jellemző nyomása 5×10^{-9} Pa. A vákuumkamra további kiegészítő berendezéseket is tartalmazott, amelyek a következők: kisenergiájú elektron diffraktométer (LEED) és Auger-elektron spektrométer (AES). Az utóbbi berendezés képe a 6. ábrán látható.

Mindkét esetben a $\text{TiO}_2(110)$ egykristályokat a Pi-Kem cégtől rendeltük, amelyeket Ar^+ ion bombázással (1-1,5 keV) és 1000 K-es ultravákuum (UHV) fűtéssel kezeltük. A $\text{Rh}(111)$ egykristályt Rh tömbből vágattuk és políroztattuk (MaTeck cég). A minták tisztaságát AES-val, hosszútávú rendezettségét pedig LEED-val ellenőriztük. A vizsgálatoknál W-tűket használtam, amelyeket 1 mol/dm^3 koncentrációjú KOH oldatban elektrokémiai maratással készítettem el. A leképezések közben a tű kondicionálásához rövid 3-10 V feszültség impulzusokat használtam.

A szegedi méréseket tekintve a Rh és Au PVD leválasztásához egy négy cellájú fém párologtatót használtam, mely esetben a párologtatni kívánt fém az egyik zseb tégléjében található, amelyet elektronbombázással atomizálunk és választunk le a felületre a korábbi fejezetben ismertetett körülményeknek megfelelően. Az STM felvételek részletes kiértékeléséből

3. ALKALMAZOTT MÓDSZEREK ÉS BERENDEZÉSEK ISMERTETÉSE

határoztam meg a leválasztott mennyiségeket, amely eredményeket összevettem az Auger-elektron spektroszkópiával mért kalibrációs görbék adott feszültség és áramérték (teljesítmény) adataival. Szükség esetén a párologtatási időt változtattam a leválasztani kívánt mennyiség pontos eléréséhez. A két mérési módszerrel kapott eredmények közötti eltérés minden esetben minimális és az elfogadható 5-10 %-os hibahatáron belül volt.

A londoni mérések esetében W szálát Pd és Au huzalokkal tekercseltem körül, amelyet a rajta keresztülfolyó áram fűtött. Ezen esetben szintén AES és STM kalibrációt végeztem.

A disszertációban a leválasztott fémek mennyiségét ekvivalens monorétegben (MRE – Equivalent Monolayer) adom meg, amely az adott fém szorosan pakolt (111) orientációjú felületi atomsűrűségeként van definiálva. Ez Pd esetében $1 \text{ MRE} \sim 1,53 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^2$, Au esetében $1 \text{ MRE} \sim 1,39 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^2$, míg a ródiumnál $1,60 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^2$.

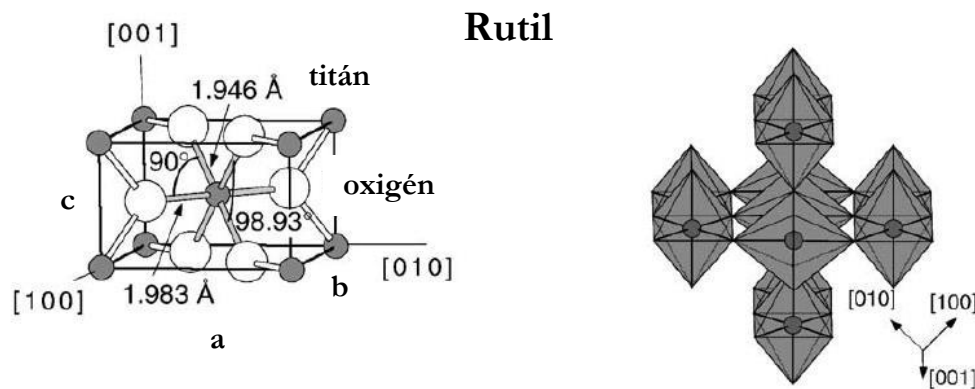
A $\text{TiO}_2(110)$ frissen beépített egykristályt 1,5 keV energiájú Ar^+ ion bombázással tisztítottam, majd 1000 K - 1050 K hőmérsékletre fűtöttem. Ezzel a kristályt megfelelően tudtam redukálni (tiltott sávja $3,05 \text{ eV}^{50,51}$) annak érdekében, hogy STM méréseket végezhessek rajta. Az Ar^+ ion bombázások időtartama 10-20 perc között változott, esetenként több órás tisztításra is szükség volt. Az STM méréseket minden esetben szobahőmérsékleten végeztem. A dolgozatban bemutatott átlagos magasság, távolság, átmérő és a hozzájuk tartozó hiba értékek több mérési eredmény figyelembevételével lettek meghatározva. A szegedi mérések tekintetében a minta hőmérsékletét a minta oldalához közvetlenül csatlakozó chromel-alumel termoelemmel mértem, míg a londoni méréseknél egy lézeres infra hőmérő pisztolyt használtam.

4. Irodalmi áttekintés

4.1. A titán-dioxid felületanalitikai ismertetése

A titán-dioxid az egyike a legelterjedtebben alkalmazott oxidhordozóknak a heterogén katalitikus eljárásokban. Gyakran alkalmazzák továbbá fotokatalizátorként⁵²⁻⁵⁴ hidrogén előállítására, gázszenzorokban és egyéb olyan területeken, mint a kozmetika, festék- és kerámiaipar. A természetben három eltérő kristálmódosulatban fordul elő: a rutil, brookit és anatóz. A három kristálmódosulat közül az (110) kristálytani lapokkal rendelkező rutil termodinamikailag a legstabilabb, ennél fogva a felülettudományi vizsgálatok java része is ezen a hordozón történik.

A rutil tömbi kristályszerkezetét szemlélteti a 7. ábra. A rutil tetragonális szerkezetben

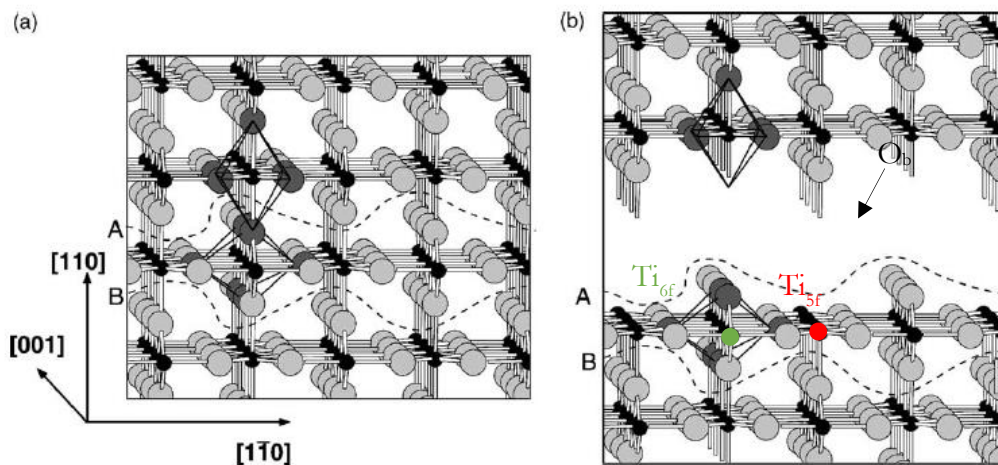


7. ábra A titán-dioxid, rutil kristálmódosulatának 3D elemi cellája ($a=b=0,4587$ nm, $c=0,2395$ nm) és tömbi szerkezete. A baloldali képen a hatos koordinációban lévő Ti ionok kötőhosszai és szögei láthatók. Minden egyes Ti iont hat darab oxigén ion vesz körül, amely enyhén torzult oktaédes szerkezetet hoz létre (jobb oldali kép). Forrás: hivatkozás⁷⁷.

kristályosodik, a rács a következő paraméterekkel jellemezhető: $a=b=0,4584$ nm és $c=0,2953$ nm. A tömbi szerkezet enyhén torzult oktaéderekből épül fel.

Az (110) felülettel rendelkező rutil esetében a stabilitás függvényében több eltérő felületi rekonstrukció figyelhető meg. Az oxidfelületek stabilitásának értelmezésére két elmélet ad lehetőséget. Az első (i) az ionos felületek stabilitását tisztán elektrosztatikus megfontolások alapján tárgyalja, míg a másik (ii) az autokompensációs elmélet szerint a legstabilisabb oxid és fémfelületek azok a kristálylapok, amelyek automatikusan kompenzáltak. Ez azt jelenti, hogy kationok lógó kötéseiből (betöltetlen vegyérték immobilizált atomok esetében) származó extra töltés kompenzálva van az anionoktól származó lógó kötésekkel, tehát nettó végeredményben a kationoktól/anionoktól származó lógó kötések teljes telítést érnek el a felületen. Ez az elmélet megengedi sok fémes oxid, többek között a TiO_2 parciális kovalens karakterének létezését. A

két megközelítés egymás kiegészítéseként alkalmazandó, szükséges, de nem elégséges



8. ábra A rutil kristályszerkezetének golyó és vonal modellje, amely enyhén torzult oktaéderekből épül fel. Az $[110]$ irány mentén az oktaéderek 90° -os elfordulással váltakoznak. A (b) képen zöld színnel jelölve a hatszorosan kordinált Ti, piros színnel az ötszörösen kordinált Ti, O_b -vel a hidroxigén. Forrás: hivatkozás⁷⁷.

kritériumként a stabil felületek tekintetében, amelyet rutil kristályszerkezete mentén a 8. ábra szemléltet. A szerkezet enyhén torzult oktaéderekből áll, melyek az $[110]$ irány mentén 90° -os elfordulással építik fel tömböt. Az (a) és (b) képeken az A, B szaggatott vonal olyan periodikusan ismétlődő töltésszemleges csatornákat jelöl, amelyek nem rendelkeznek dipólusmomentummal az $[110]$ irányban. A (b) esetben a kristály az A vonal mentén el van vágva, melynek eredményeként megegyező számú $Ti \rightarrow O$ és $O \rightarrow Ti$ kötés szakad el, a felület autokompenzált. Az (110) síkot eredményező felület a $TiO_2(110)-(1 \times 1)$ szerkezet bizonyítéka.

A fenti elektrosztatikus (i) elmélet alapján az ismétlődő egység felületre merőleges dipólusmomentumának nullának kell lennie ahhoz, hogy a felületi energia konvergáljon. Ez alapján három, ionos (parciálisan ionos) szerkezet írható le. *1. típus* - Semleges, minden felülettel párhuzamos síkban megegyező számú kationnal és anionnal – stabilis szerkezet. *2. típus* - Töltött síkokból áll, de nem rendelkezik dipólusmomentummal a szimmetrikus, ismétlődő kiépülési szekvencia miatt - szintén stabilis szerkezet. *3. típus* - Olyan felületek, melyek a felületre merőleges töltött síkokkal és dipólusmomentummal rendelkeznek - nem stabilis szerkezet. A 8. ábra (a) képen például a rutil (110) legkülső síkja megegyező számú Ti és O atomot tartalmaz. Egy tisztán ionos képet feltételezve a titán és oxigén töltése +4 és -2. Így a felületi réteg nettó pozitív töltéssel rendelkezik. A következő két sík oxigénatomokból áll, így mindkettő nettó negatív karakterrel rendelkezik. Az (a) képen a 2. típusba tartozó ismétlődő egységek vannak jelölve az A és B szaggatott vonalakkal, amely olyan titánt és oxigént tartalmazó réteg, amelyet két oxigénekből álló réteg határol. A teljes egység nem rendelkezik dipólusmomentummal és

töltéseket összeszámolva is semleges. Az A vagy B vonal mentén elvágva a kristályt az (110) felületet kapjuk eredményül. A 8. ábra (b) képe esetében a modell felső része az [110] irány mentén van eltolva, amely szintén az (110) felületet adja eredményül.

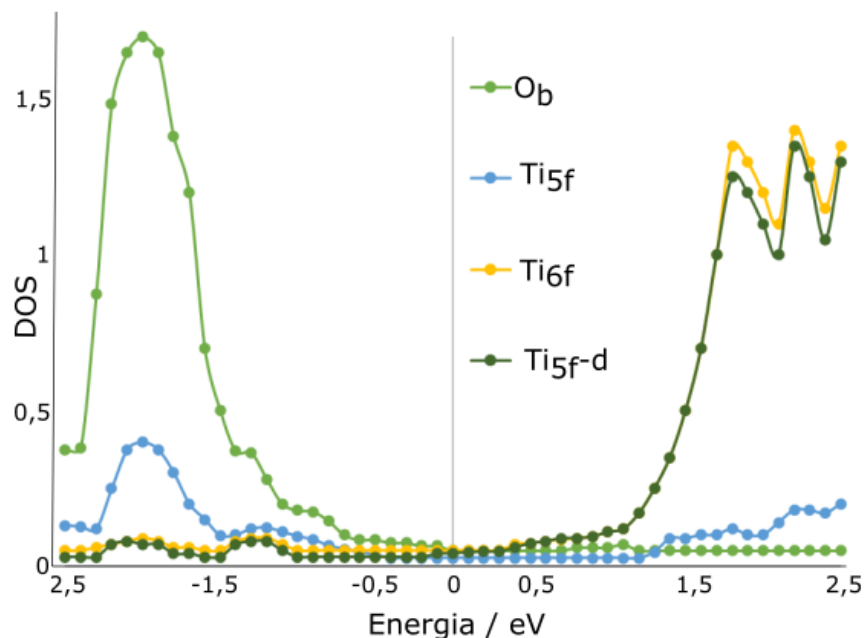
Az fentebb említett autokompenzációs (ii) elmélettel közelítve a szerkezetet szintén az (1×1) típusú felület adódik. Amint látható a (b) képen, megegyező számú oxigén-titán és titán-oxigén kötés van elszakítva. A Ti kationok lógó kötéseiről történő elektrontranszfer az O anionok lógó kötéseire pontosan a hiányzó töltést kompenzálja, így a felület autokompenzált. A (b) képen szereplő $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ felület két eltérő Ti-atomot tartalmaz a [001] kristálytani irány mentén: váltakozva hatszorosan koordinált Ti-atomi sorok (mint a tömbben) és ötszörösen koordinált Ti-atomok egy darab felületre merőleges, lógó kötéssel. Ezzel párhuzamosan két eltérő O-atomot figyelhetünk meg: (i) a fő felületi síkban háromszorosan koordinált oxigén, mint a tömbben és (ii) a fő felületi síkból kiemelkedve, ún. híd-oxigéneket, melyek kétszeresen koordináltak, az egy darab Ti atomokkal való kötés hiánya miatt. Az alulkoordináltság miatt ez utóbbi oxigén-atomokat, viszonylag könnyű eltávolítani, akár termikus kezeléssel melynek eredményként oxigén hiányhelyek (rácshibák) jönnek létre a felületen.

Az oxid felületek STM vizsgálatából származó eredmények kiértékelése és értelmezése sokszor kihívásokkal teli a lokális elektronszerkezetben megfigyelhető erős változások miatt, és mert a leképező szonda könnyen le tudja szakítani a felületi oxigénatomokat, amely a tű végében indukált változások miatt az STM felvételeken hamis szerkezetek megjelenését okozza.⁵⁵

A $\text{TiO}_2(110)$ felület szerkezete és kapott STM kép közötti kapcsolat sokáig vita tárgyát képezte, ugyanis felmerült a kérdés, hogy a felvételeken megjelenő magassági (z) kontraszt inkább geometriai vagy inkább elektronikus okokra vezethető-e vissza. A TiO_2 atomi felbontású leképezése enyhén redukált (n-típusú) minta esetében a betöltetlen állapotokon keresztül, tehát a mintára adott pozitív leképező feszültség (U_m) esetén végezhető el sikeresen. Redukáltabb TiO_2 mintáknál a kb. 3 eV nagyságú tiltottsávban a Fermi-szint közel található a vezetési sáv minimumához (CBM), elektronvezetés leginkább a magasabban fekvő donor állapotokon keresztül történik. Tipikusan +2 V feszültség esetében, az elektronok a tűről a vezetési sáv minimuma feletti ~2 eV-os állapotokon belülré képesek alagutazni. Mivel ezek a CBM állapotok leginkább kationos 3d karakterrel rendelkeznek azt várhatjuk, hogy az STM felvételeken világos felületi helyeken a fématomok (Ti_{5f} helyek) jelennek meg. Morfológiailag viszont a híd-oxigének kiemelkednek a felület fő síkjából, tehát ha a fizikai geometria a meghatározó, akkor a világos sorok a legkülső oxigéneknek (híd) felelnének meg (8. ábra). Ennél fogva mindkét eset, a Ti-atomok 3d pályáira, ill. a híd-oxigénekre történő elektron alagutazás a felvételeken megjelenő

világosabb kontraszt elképzelhető. A kérdés eldöntésére tehát komoly kísérleti és elméleti munkára volt szükség.

Sánchez és munkatársai által végzett sűrűség funkcionál elméleti számítások a $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ felület atomi felbontású STM felvételeinek megértésére fókuszáltak⁵⁶. A 9. ábra



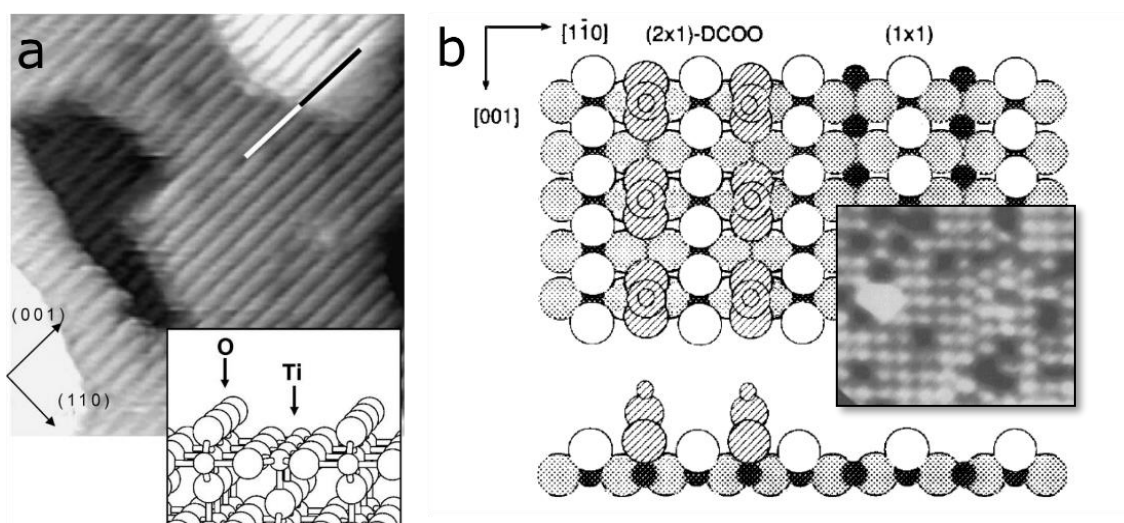
9. ábra Számított teljes állapotsűrűség (TDOS) a $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ szerkezet esetében, amely az adott elektronpályáknak az STM képhez való relatív hozzájárulását mutatja. O_b -hídioxigén, Ti_{5f} -ötszörösen kordinált titánatom, Ti_{6f} -hatszorosán kordinált titánatom, Ti_{5f-d} -kizárólag a d pályák. (lásd: a 8. ábra jelöléseit) Forrás: saját készítés hivatkozás⁵⁵ alapján.

a rutil (1×1) felület teljes állapotsűrűségének energiadiagramja (LDOS), az energia függvényében ábrázolva. A 10. ábra (a) képe a $\text{TiO}_2(110)$ nagyfelbontású képét mutatja pozitív ($U_m = +1,6$ V) leképező feszültségnél. Ilyen kísérleti körülmények között a tűről történik meg az elektronok alagutazása a mintára. Ennek következtében alapvetően a minta betöltetlen állapotai járulnak hozzá az atomi felbontású STM képhez. Ezek az állapotok döntő többségben a Ti_{5f} 3d pályák. Ennél fogva a világos $[001]$ irányban futó sorok Ti_{5f} sorokként azonosíthatók, míg a világos sorok közötti sötét sorok hídioxigének alkotta (O_b) atomi sorokként.

A fenti dilemmára egy további kísérleti választ ad Onishi és munkatársai által közölt tanulmány, amelyben a hangyasav katalitikus bomlásának reakcióútjait vizsgálták $\text{TiO}_2(110)$ felületen^{57,58}. Az említett munkában az eredmények alapján felállított felületi adszorpció modell a 10. ábra (b) képen látható. Vákuumban történő felületi reakció esetén a hangyasav adszorpció 180 K-en egy kevert molekuláris és disszociált adszorptívumokból álló réteget eredményez. A molekuláris DCOOD deszorbeálódik 270 K-en, formiátionokat hagyva a felületen. A DCOOD bomlásából származó H-atomok (kémiaailag a hidrogénnek megfelelő deutérium atomok) a

felületi hídoxigén ionokkal reagálva hidroxid-csoportokat eredményeznek. A kialakuló (2×1) -es szerkezetre felállított modellen, jól látható, hogy a minden szomszédos pár ötszörösen koordinált Ti^{4+} ionhoz, híd pozícióban kapcsolódik egy formiát-ion (10. ábra (b) kép). Az állapotról készült STM felvételen a formiát csoportok világos pontokként láthatók (beillesztett STM kép).

Visszatérve a korábban említett STM felvételek kiértékelésének geometriai és elektronikai dilemmájára kijelenthető, hogy a $\text{TiO}_2(110)$ esetében az STM felvételeken atomi felbontásban megjelenő világos felületi szerkezetek (atomi sorok) az ötszörösen koordinált Ti^{4+} ionokhoz (Ti_{5f} helyek) rendelhetők. Ezt a jelenséget fordított (geometriai viszonyokkal ellenkező), vagy elektronikai leképezésnek nevezi a szakirodalom⁵⁹.



10. ábra (a) a sztöchiometrikus $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ STM felvétele ($14\times 14\text{ nm}^2$) és vonal-golyó modellje (beillesztett bal alsó kép), (b) $\text{TiO}_2(110)$ -DCOO réteg, ahol az árnyékolatlan és árnyékolt körök O^{2-} , fekete színnel töltött körök Ti^{4+} , vonallal sátozott körök híd pozícióban lévő formiátion, a hidroxid csoportok nincsenek jelölve, STM felvétel hangyasav adszorpciót követően (beillesztett jobb középső kép – $10\times 10\text{ nm}^2$). Forrás: hivatkozások⁵⁸⁻⁵⁹.

4.2. Felületi ötvözetek

A többfémű rendszerek diffúziós és nukleációs folyamatainak atomi szintű megértése kiemelkedő szerepet játszott az elmúlt évek nanotechnológiai kutatásaiban. Az elmúlt harminc év eredményei leginkább az STM módszer alkalmazásának köszönhetők, amely lehetőséget adott az olyan komplex folyamatok megfigyelésére, mint a tömbi ötvöződésre nem képes fémek felületi ötvözet képződésének vizsgálata, fémek legkülső felületi rétegeibe történő szegregációja⁶⁰. Ezen felül a kétfémű rendszerek sok esetben jobb katalizátornak bizonyulnak az aktivitás és szelektivitás tekintetében, mint az őket felépítő fémek, amely viselkedés a két fém közötti szinergikus hatásokhoz rendelhető²¹. Amíg a korai katalitikus kutatások jelentős része leginkább a tömbi fázisban is ötvöződő fémű rendszerek vizsgálatára helyezte a hangsúlyt, az

utóbbi években olyan nem keveredő kétfémes rendszerek kutatása is teret nyert, mint a Ni-Al⁶¹, Cu-Co⁶², Ag-Cu⁶³. A különböző katalitikus folyamatok megértéséhez elengedhetetlen az ötvöződő fémek közötti kölcsönhatások atomi szintű tanulmányozása.

Az alábbiakban bemutatok néhány korábbi irodalmi eredményt olyan rendszerek esetében, ahol a felületre leválasztott fém kisebb felületi szabadenergiával rendelkezik a hordozóval összehasonlítva, mint például az Au-Ni⁶⁴, Ag-Cu^{65,66} és Au-Fe⁶⁷ kétfémes rendszerek, amelyek párhuzamba állíthatók a Rh-Au rendszerrel.

Ni(111) felületre leválasztott Au esetében, még szubmonoréteges borítottság esetében sem figyelhető meg az Au pszeudomorf növekedése a nikkellel, amely a közel 16% tömbi rácsállandó eltéréshez rendelhető⁶⁴. Az Au atomok távolsága 0,28 nm a felületen, amely az Au(111) felületen megfigyelhető halszálka szerkezethez⁶⁸ hasonló. Ez ahhoz rendelhető, hogy az Au atomok kötődése energetikailag kedvezőbb a Ni felület „hollow-site”-nál, mint „on-top” pozícióban és a határfelületi Ni réteg rekonstruálódik szobahőmérsékleten az Au leválasztás alatt, amely közel periodikus háromszögszerkezetek kialakulását eredményezi. Néhány Ni atom a Ni(111) rétegből véletlenszerűen ötvöződik az Au fedőrétegben, míg egyéb Ni atomok esetében megfigyelhető az fcc (face centered cubic-lapon centrált köbös) pozícióból hcp (hexagonal close packed - szorosan pakolt hexagonális) pozícióba történő eltolódás, amely szinte az összes fedőréteget alkotó arany atom „hollow-site” pozícióban való elhelyezkedését eredményezi. Kis mennyiségek esetében az Au beépül a legfelső Ni atomi rétegbe és helyettesíti az adott Ni atomot. Az ilyen típusú keveredés még hangsúlyosabb Ni(110) felületen a legkülső atomi réteg esetében. A kedvezményezett felületi koordináció kialakítása és szerkezetben fellépő feszültség csökkenése komplex felületi szerkezetek kialakulását eredményezi⁶⁴.

Az Ag-Cu rendszer esetében is jelentősnek mondható a rácseltérés nagysága, amely 13%. Cu(100) felületen 300-425 K termikus tartományban a leválasztott ezüstszerű véletlenszerű ötvöződés, szeparált fázisok és rendezett Ag(111) szigetek kialakulása figyelhető meg a legkülső felületi rétegben⁶⁵.

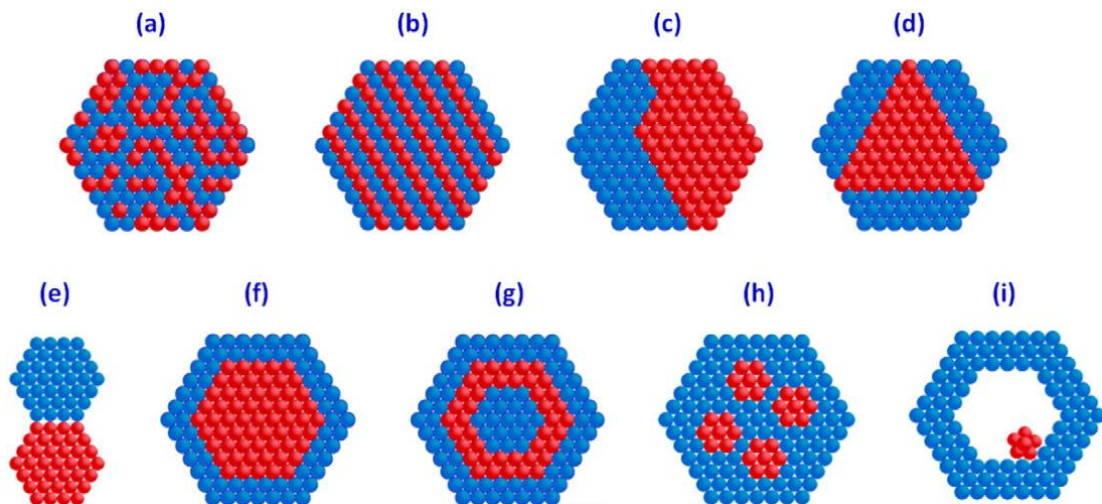
Korábbi vizsgálatokban Altman és munkatársai szobahőmérsékleten választottak le ródiumot Au(111) felületre. Kimutatták rendezetlen felület ötvözet kialakulását 673 K termikus kezelést követően. Ebben az esetben az ötvöződés feltételezhető az Au jelentősen kisebb felületi szabadenergiája miatt, amely a ródium arany atomokkal való beburkolódását, vagy a Rh mélyebb rétegekbe történő diffúzióját eredményezheti⁶⁹.

A leválasztott Au növekedése Fe(100) felületen még érdekesebbnek mondható, hiszen ebben az esetben a két fém kristályszerkezetében (fcc és bcc) is jelentős eltérés mutatkozik. STM vizsgálatok alapján elmondható, hogy 400 K és magasabb hőmérsékleten leválasztott Au

véletlenszerű Au-Fe ötvözet felületet eredményez 0,5 ML-ig, e feletti borítottságoknál a két fém határozott szeparációja figyelhető meg a felületen⁶⁷.

4.3. Kétfémes nanoszerkezetek a vizsgált anyagok vonatkozásában

Általánosságban a kétfémes nanorészecskék két fő csoportba sorolhatók: mag-héj (core-shell) és ötvözött szerkezetek. Az adott kétfémes nanorészecskéket tartalmazó rendszer szintézise jelentősen befolyásolja a fémek eloszlását az adott részecskében (kinetika), ezen felül az adott fémek atomjainak stabil elrendeződését a termodinamikai törvények határozzák meg. A kialakuló nanoszerkezeti fázisokat tekintve a következő eseteket különböztethetjük meg: (a) véletlenszerűen kevert ötvözet; (b) kevert, de rendezett ötvözet; (c) határfelülettel kapcsolódó fázisok; (d) három határfelületet tartalmazó fázisok; (e) kis számú kötést tartalmazó fázisok; (f) mag-héj szerkezet; (g) többhéjas mag-héj szerkezet; (h) több kisebb magot tartalmazó héj szerkezet; (i) üreges héj szerkezet. Az adott szerkezeteket szemlélteti a 11. ábra. Korábbi eredmények azt mutatták, hogy olyan nanorészecskék esetében, melyek két vagy több fémből épülnek fel, a részecskeméret jelentősen befolyásolja az ötvöződési és szegregációs folyamatokat^{70,71}.



11. ábra Kétfémes nanorészecskék szerkezete: (a)-(h) esetek leírása a szövegben. Forrás: hivatkozás²⁷.

Fernando és munkatársai hat tényezőt azonosítottak, amely befolyásolja a szegregáció/keveredés mértékét és az atomi szintű rendeződést A_mB_n nanoötvözetekben⁷²:

(1) az A-A, B-B és A-B kötések relatív erőssége. Általánosságban fémek keveredése, ötvöződése a kedvezményezett, amikor az A-B kötés erősebb, mint homo-nukleáris kötések (A-A és/vagy B-B), ezzel ellentétben szegregáció olyan fémes rendszerek esetében figyelhető meg, ahol a speciesek belsejében, magjában erősebbek a homo - nukleáris kötések;

(2) A és B tömbi elemek felületi szabadenergiája. Az alacsonyabb felületi szabadenergiával rendelkező fém hajlamos a felületre vándorolni - szegregáció;

(3) relatív atomi méret hatása, ahol a kisebb mérettel rendelkező atomok tendenciát mutatnak arra, hogy a magot kitöltsék mag-héj szerkezetekben;

(4) töltés transzfer, amelyben a fémek keveredése kedvezményezett az elektrontranszfer miatt, a kisebbtől a nagyobb elektronegativitással rendelkező elemek irányában;

(5) a felületi ligandumokhoz (szurfaktant) való kötődés erőssége, amikor a hordozott vagy passzívált klaszterek esetében, a fém, amely legerősebben kötődik a hordozóhoz, vagy ligandumokhoz preferáltan a felületen helyezkedik el;

(6) specifikus elektronikus/mágneses hatások következménye, ahol a jól meghatározott méret, összetétel, szegregációs eloszlás jól befolyásolható az elektronikus héj szerkezettel vagy az elektron-spin kölcsönhatással.

Az általam vizsgált rendszerek legfontosabb fizikai-kémiai tulajdonságait tartalmazza az 1. táblázat (az adatok 298 K hőmérsékletre vonatkoznak). Egyfelől az arany rendelkezik a legkisebb felületi szabadenergiával, így más fémekkel alkotott keverékeiben (pl. Rh, Pd) kétfémes rendszerek esetében a felületre történő migrációt feltételezhetjük. Másfelől az Au-Au kötés erőssége nagyobb az Au-Pd kötéserősségnél így Au mag és Pd héj szerkezet létrejötte feltételezhető, míg az Au-Rh esetében a kötéserősség kisebb, ennél fogva valamiféle keveredést várhatunk a két fém esetében. Természetesen ezt a leegyszerűsített gondolatmenetet több tényező is befolyásolhatja, így sok esetben a vártakkal ellentétes eredmény adódhat. Az irodalmi adatok tekintetében a homonukleáris kötéserősségek alapján a következő sor állítható fel: Rh-Rh > Au-Au > Pd-Pd⁷³⁻⁷⁵.

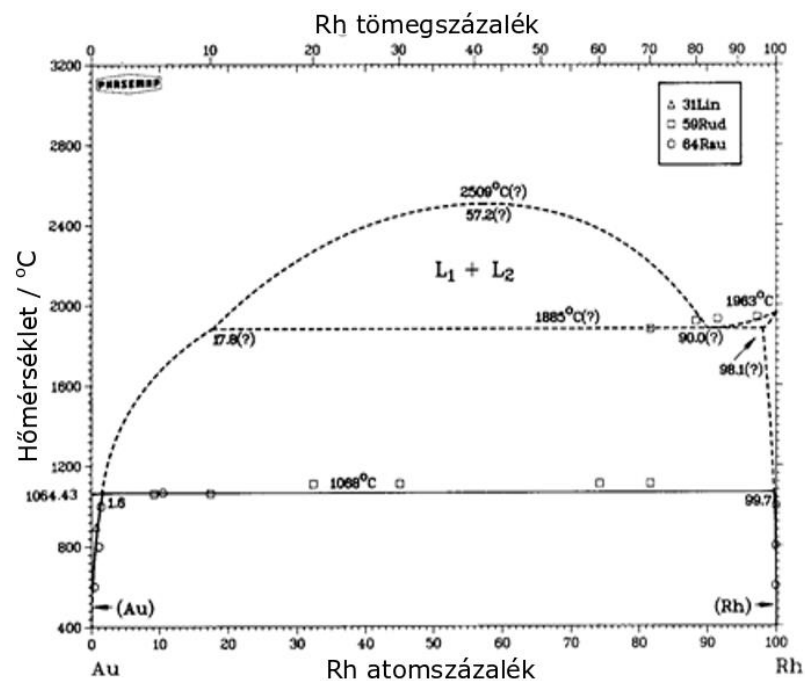
Fém/Oxid	Atomi rádiusz / pm	Felületi szabadenergia / Jm ⁻²
Arany	144	1,51
Ródium	134	2,69
Palládium	137	2,01
Titán	147	2,57
Oxigén	60	-
TiO _x	-	1,80
TiO ₂ (110) relaxált	-	0,89
TiO ₂ (110) nem relaxált	-	1,79

1. táblázat Válogatott fémek (szorosan pakolt kristálytani lapokra vonatkozóan) és oxidok fizikai-kémiai tulajdonságai. Forrás: hivatkozás ⁷³⁻⁷⁶.

A $\text{TiO}_2(110)$ termiáció esetében Ramamoorthi és munkatársai elméleti számolásokkal a relaxált felület esetében $0,89 \text{ Jm}^{-2}$ felületi szabadenergia értéket, míg a nem relaxált felület esetében $1,79 \text{ Jm}^{-2}$ értéket állapítottak meg⁷⁶. Egy reális egykristály felület esetében az ultravákuumban történő kezelésekre hatására ez a felületi szabadenergia értéke valahol ezen intervallumban foglalhat helyet⁷⁷.

4.3.1. Az Au-Rh kétfémes rendszer

A kutatócsoportunkban végzett korábbi Rh-Au kétfémes hordozott modell katalizátor vizsgálatából $\text{TiO}_2(110)$ hordozón kiderült, hogy amikor Au leválasztása történik meg a hordozóra elsőként, amelyet Rh leválasztása követ, a diffúziós folyamatok miatt a Rh a felületi, felület alatti régiókban stabilizálódik⁷⁸.

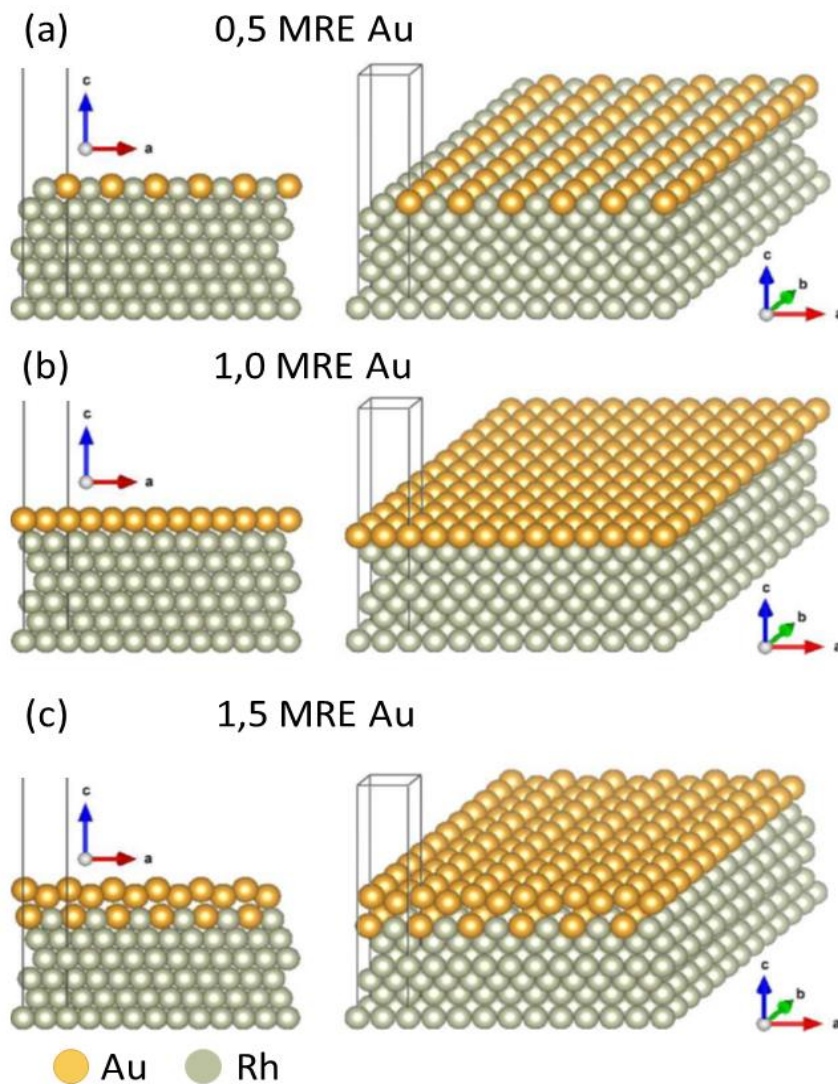


12. ábra az Au-Rh kétfémes rendszer fázisdiagramja. Forrás: hivatkozás⁸¹.

Ez a kicserélődési folyamat már 300 K-en is jelentős, amelyet az arany ródiumhoz viszonyított kisebb felületi szabadenergiájához rendelhetünk. A kétfémes nanorészecskék erős tendenciája az arannyal való burkolódásra Rh-mag Au-héj szerkezet kialakulását eredményezi⁷⁸.

Ugyanakkor vizes oldatban Au-mag, Rh-héj szerkezetű nanorészecskék alakulnak ki a kinetikai hatásoknak köszönhetően annak ellenére, hogy a két fém nem képez tömbi ötvözetet^{79,80}.

A 12. ábra az Au-Rh egyensúlyi fázisdiagramját szemlélteti, amely három részre osztható (1) folyadékfázis egy elegyedési szakadékkal (L_1+L_2); (2) fcc szerkezetű szilárd Au oldat, melyben a szilárd Rh oldhatósága 1,6 at% (at% - atomszázalék); (3) fcc szerkezetű szilárd Rh oldat, melyben az Au oldhatósága 0,5 at%. A kétfémes rendszerről fellelhető adatok hiányában, a fázisdiagram a fázishatárokat közelítő jelleggel szemlélteti, melyek termodinamikai modellezés és a rendelkezésre álló kísérleti adatok eredménye. A diagramról leolvasható peritektikus hőmérséklet (az a hőmérsékleti érték, ahol a heterogén multikomponensű rendszer olvadáka



13. ábra A DFT elméleti számolásokkal bizonyított, energetikailag legstabilisabb Au-Rh felületi szerkezetek (a) - 0,5 MRE Au, (b) - 1,0 MRE Au és (c) - 1,5 MRE Au borítottságoknál Rh(111) felületen. A sárga szín jelöli az Au, míg a szürke szín a Rh atomokat. Forrás: hivatkozás⁸².

reakcióba lép a szilárd fázissal és új komponens jön létre) ~ 1341 K. A 12. ábra alapján kijelenthető, hogy az arany oldódása ródiumban a 300 K -1200 K hőmérsékleti tartományban 1% alatti⁸¹.

Jelen disszertáció tárgyát képező Rh-Au kétfémes felületi ötvöződési folyamatokhoz kapcsolódóan munkatársunk elméleti számolásokat végzett, amellyel sikerült alátámasztania az STM és egyéb elektronspektroszkópiai módszerekkel nyert eredményeket és modelleket⁸². A kutatás során vizsgáltuk a relaxált Rh-Au felületi réteget az energetikailag preferált szerkezet és Rh-Au kiépülési sorrend azonosításának érdekében⁸³. A 13. ábra foglalja össze a huszonegy darab eltérő Au-Rh összetételű felületi modellen végzett számítások eredményét. Az elméleti számolások azt bizonyították, hogy 0,5 MRE aranyat leválasztva a felületre a korábban javasolt (2×1) szerkezet alakul ki, amely 13 Rh és 1 Au atomot tartalmaz az adott táblában („slab”), ahol a felületen az Au és Rh atomi sorok váltakoznak. 1 MRE Au borítottságnál egy arannyal teljesen fedett fedőréteg alakul ki (12 Rh és 2 Au), míg 1,5 MRE Au borítottságnál (11 Rh és 3 Au) a 0,5 MRE Au borítottsághoz hasonlóan az alternáló Au és Rh sorok alakulnak ki, amelyeket egy korrugáltabb Au atomi réteg borít. Az adott szerkezeteket rendre a 13. ábra (a) – 0,5 MRE Au, (b) – 1 MRE Au és (c) – 1,5 MRE Au képei szemléltetik, ahol sárga színnel az Au, szürke színnel a Rh atomok vannak jelölve. Az adszorpciós tulajdonságok vizsgálata azt igazolta, hogy a preferált kötési sorrend az Au és Rh atomok között a felületen a következő: Rh-Rh > Rh-Au > Au-Au⁸³.

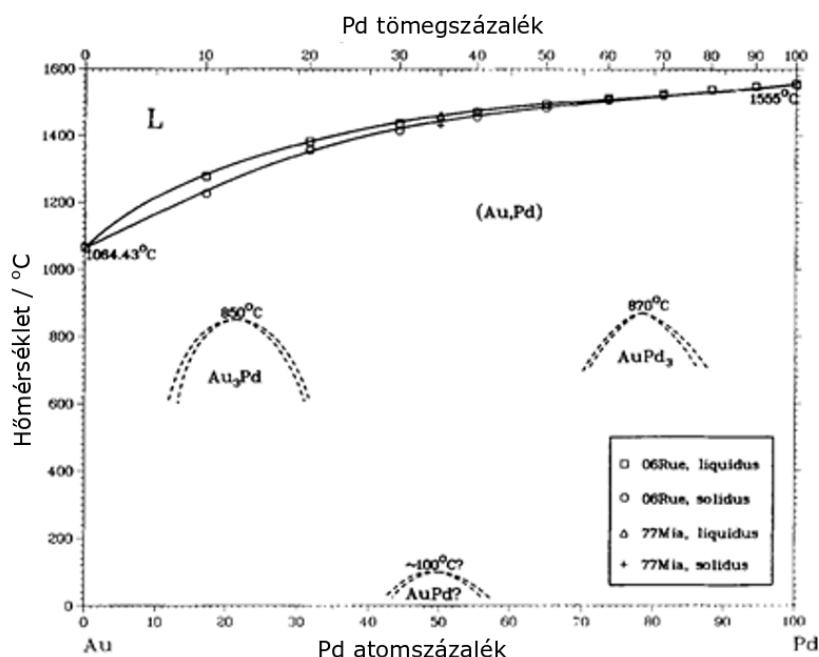
4.3.2. Az Au-Pd kétfémes rendszer

Az Au-Pd kétfémes rendszer technológiai és katalitikus jelentőségének köszönhetően kiemelt figyelmet kapott a felületkémiail kutatásokban^{3,25,84–87}. Két esetben vizsgálták Sharpe és munkatársai Pd és Au kölcsönhatását felületspektroszkópiail módszerekkel⁸⁸. Az első esetben Pd(111) egykristályra választottak le aranyat, míg a másik esetben TiO₂(110) hordozóra választottak le egymást követően palládiumot és aranyat. Mindkét esetben a fokozatos felfűtés indukálta anyagtranszport folyamatok értelmezésére helyezték a hangsúlyt. Megfigyelték, hogy az Au/Pd/TiO₂(110) rendszer 773 K-re történő felfűtését követően az ionszórásos spektrumon (LEIS) az Au jel jelentősen lecsökken, míg fotoelektron spektrumon (XPS) változatlan marad az intenzitása. Ezt a jelenséget a szerzők a Pd szegregációjához és kétfémes Au-mag Pd-héj szerkezetű nanostruktúrák kialakulásához rendelték. Az Au/Pd(111) esetében az Au:Pd XPS csúcs alatti terület aránya jelentősen csökkent 773 K feletti termikus kezelés esetén, amelyet az arany, palládium tömbjébe való diffúziójával magyaráztak⁸⁸.

Az Au-Pd kétfémes rendszerben az Au preferáltan a Pd tömbben helyezkedik el, amely az ötvöződés exoterm voltára utal. Auger elektronspektroszkópiail vizsgálatokkal Baddeley és munkatársai hasonló eredményre jutottak Au/Pd(111) rendszeren, mely esetben a véletlenszerű AuPd ötvözet keletkezését detektálták, ahol a hőmérséklet növelésével a felület palládiumban

dúsult¹⁷. A 14. ábra az Au-Pd egyensúlyi fázisdiagramját mutatja⁸⁹, amely tartalmazza a folyadék fázist (L) és az fcc folytonos szilárd-oldat fázisokat (Au, Pd).

A tömbi fázisdiagramot ábrázoló 14. ábra alapján a két fém bármilyen elegyösszetételnél képes szilárd oldatot alkotni. Ezen belül két rendezett, sztöchiometrikus összetétel is megjelenik, az Au_3Pd és az AuPd_3 . Az alacsonyabb hőmérsékleti tartományban (~ 373 K) rendezett AuPd szerkezet létezése szintén megengedett. Az Au_3Pd esetében egyes elektrondiffrakciós mérések



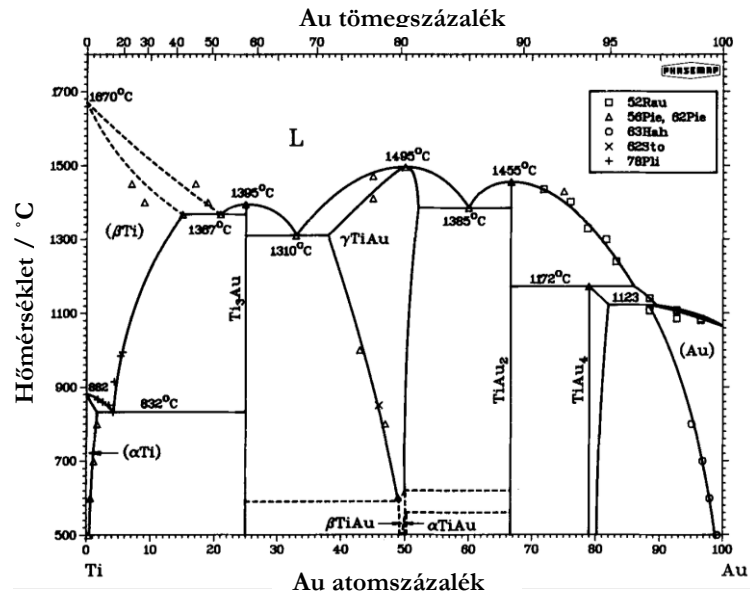
14. ábra az Au-Pd kétfémes rendszer fázisdiagramja. Forrás: hivatkozás⁸⁷.

hosszútávú rendezettségére utalnak, ennek ellenére 22, 23 és 28 at%-os Pd tartalomnál szuperrács létezése nem volt kimutatható egykristály filmek esetében. Az AuPd_3 összetételnél 74, 78 és 83 at%-os Pd tartalomnál az előző esettel megegyező eredmények születtek. Hosszútávú rendezettség megléte a 41-53 at%-Pd tartalom esetében az Au-Pd összetételnél 923 K-973 K tartományban kísérletileg nem bizonyított, bár elméleti számítások alapján lehetséges. Ezzel ellentétben rövidtávú rendezettséget mutattak ki 40-60at% Pd tartalomnál ~ 373 K – 1073 K hőmérsékleti tartományban⁸⁹.

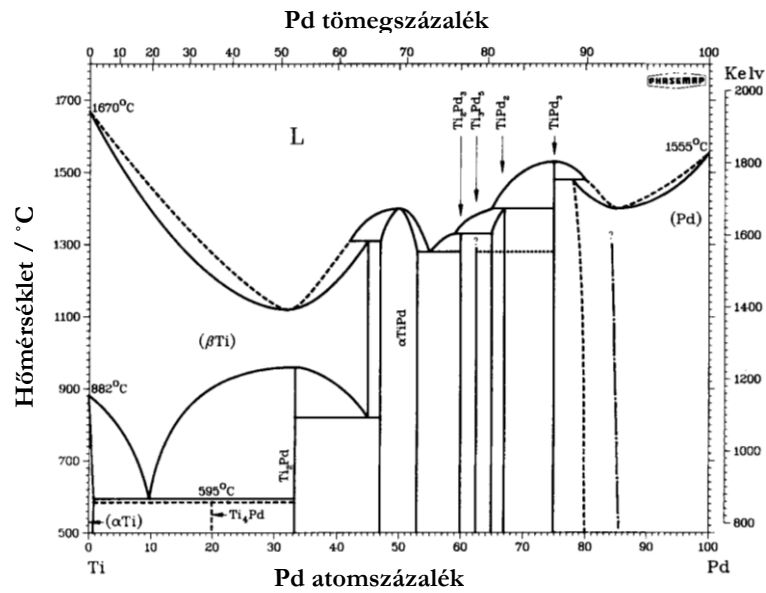
4.3.3. Az Au-Ti, Pd-Ti és Rh-Ti kétfémes rendszerek

Disszertációmban a kutatásaim jelentős része az Au-Rh, Au-Pd kétfémes rendszerek vizsgálatára fókuszált. A $\text{TiO}_2(110)$ mint hordozó jelenléte és az oxidban lévő Ti szerepe nem

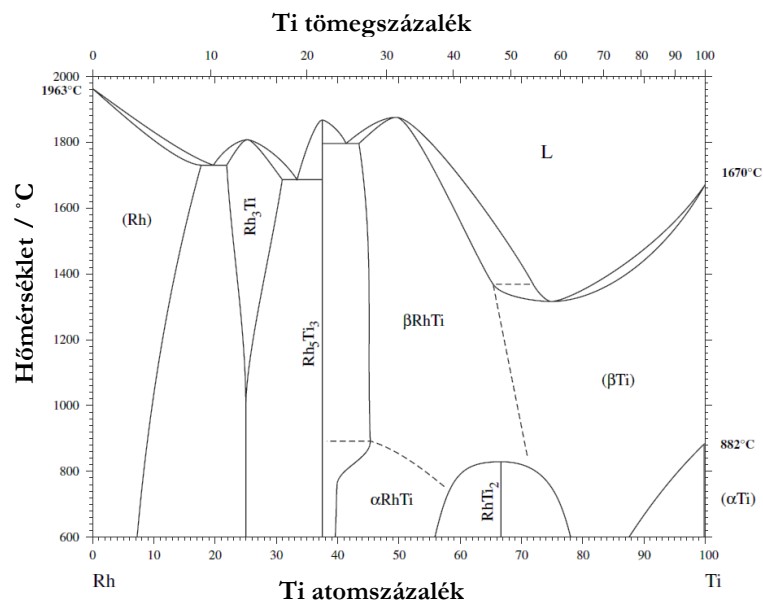
Au-Ti



Pd-Ti



Rh-Ti



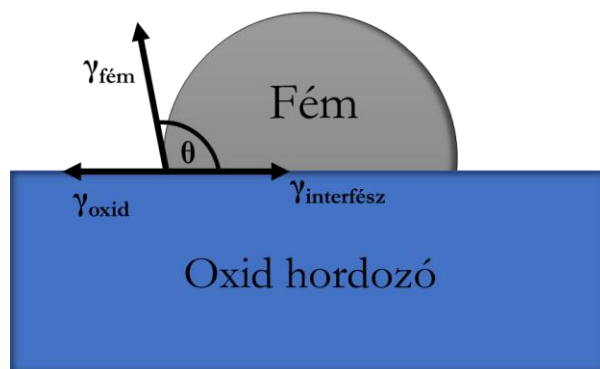
15. ábra az Au-Ti, Pd-Ti és Rh-Ti kétfémes rendszerek fázisdiagramjai. Forrás: 90,91,92

elhanyagolható így fontosnak tartom az Au-Ti⁹⁰, Pd-Ti⁹¹ és Rh-Ti^{92,93} egyensúlyi fázisdiagramok bemutatását is.

A 15. ábra első képén, amely az Au-Ti tömbi binér rendszert mutatja be látható, hogy többféle összetételű ötvözet kialakulása lehetséges: Au₄Ti, Au₂Ti, AuTi és AuTi₃ az 500 K -1100 K hőmérsékleti tartományban az Au/Ti arányok tekintetében. Hasonlóan a második képen bemutatott Pd-Ti binér rendszer esetében a lehetséges ötvözetek: PdTi₂, Ti₂Pd₃, Pd₂Ti, TiPd, PdTi₄, Pd₃Ti. A Rh-Ti rendszer esetében jelentős ötvöződés figyelhető meg a szilárd fázisok tekintetében, melyek összetétele: Rh₃Ti, Rh₅Ti₃, RhTi₂.

4.4. Oxid-fém kölcsönhatások

Az oxid-fém határfelületek kulcsfontosságú szerepet töltenek be a mikro- és nanoelektronikában, a heterogén katalitikus folyamatokban és eljárásokban. A jelenkori technológiák egyre inkább megközelítik a nanométeres mérettartományt, így az oxid- fém felületek és a határfelületek hatása is egyre jelentősebbé válik. Mindez megkívánja az oxid - fém kölcsönhatások fokozottabb figyelembevételét és atomi léptékű ismeretét. Az oxid-fém kölcsönhatás meghatározó elemei a határfelületi töltéseloszlás átrendeződés és/vagy anyagtranszport folyamatok, amelyek formálják magát a határfelületet is. A 16. ábra szemlélteti az oxid-fém kölcsönhatást leíró legalapvetőbb termodinamikai modellt, mely esetben egy sima oxid felületen egy fém klasztert tekintünk.



16. ábra Oxid hordozón lévő fém klaszter keresztmetszeti, sematikus modellje. Forrás: Saját szerkesztés

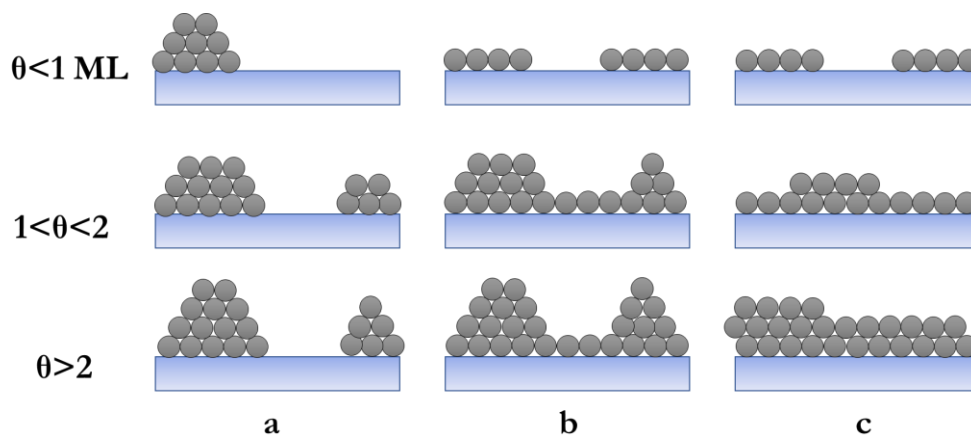
Egyszerű esetben, a fém felületi energiájának anizotrópiájának hiányában, mechanikai egyensúlyban a rendszerre felírható a Young-egyenlet:

$$(25) \gamma_{oxid} = \gamma_{fém} \cos \theta + \gamma_{határfelület}$$

ahol, γ_{oxid} az oxidhordozó felületi szabadenergiája, $\gamma_{fém}$ a fém klaszter felületi szabadenergiája, $\gamma_{határfelület}$ a határfelület szabadenergiája, amely bármilyen oxid-fém kölcsönhatást magába foglal,

θ pedig a kontaktszög a fém és az oxid között. Kísérletileg az adhézíós munka (W_{ad}) mérhető, amelyből meghatározható a $\gamma_{határfelület}$. Így a határréteg mechanikai erőssége szorosan kapcsolódik az oxid-fém kölcsönhatáshoz. Mi több a (25) egyenlet értelmében $\gamma_{határfelület}$ jelentősen befolyásolja a fémrétegek növekedését a felületen (nedvesítés, nem nedvesítés, réteg vagy sziget növekedés).

A kristálytanban klasszikusan háromféle növekedési módot különböztetünk meg, amelyet a 17. ábra mutat be. A rétegen a réteg növekedési mechanizmus, vagy más néven Frank-van der Merwe növekedés abból adódik, hogy a felületre leválasztott atomok erősebben kötődnek a hordozóhoz, mint egymáshoz. Ezzel ellenkező esetben, mikor a leválasztott atomok közötti kötés erősebb, mint a kölcsönhatás a hordozóval, akkor a felületen háromdimenziós szigetek növekedését figyelhetjük meg (Volmer-Weber növekedési mód). Egy köztes növekedési mód is azonosítható, amely a réteg plusz sziget növekedés (Stranski-Krastanov mód), amely a legjellemzőbb a három közül. Ebben az esetben először egy monoréteg kialakulása detektálható, amely



17. ábra A három növekedési mód keresztmetszeti, sematikus ábrázolása a borítottság függvényében. (a) szigetes, klaszteres (Volmer-Weber) növekedés; (b) réteg és sziget (Stranski-Krastanov) növekedés; (c) rétegről rétegre (Frank-van der Merve) növekedés. Forrás: Saját szerkesztés

szigetszerű növekedésbe vált át. A felületi szabadenergiák figyelembevételével ezek az epitaxiális növekedési módok nagyrészt értelmezhetők. Amikor A anyagot választjuk le B-re, akkor abban az esetben lehetséges rétegen a réteg növekedés, ha $\gamma_A < \gamma_B + \gamma^*$, ahol γ^* a határfelületi szabadenergia és ellenkező esetben szigetes növekedés valósul meg. A Stranski-Krastanov növekedési mód annak a következménye, hogy a határréteg szabadenergiája megnövekedik a réteg vastagságának növekedésével, tipikusan a kialakuló réteg megfeszül, hogy többé kevésbé fedje a hordozót. A pseudomorf növekedés kifejezés akkor használatos, amikor a fedés tökéletes, tehát az adréteg szimmetriája és rácsállandója megegyezik a szubsztrát szimmetriájával és rácsállandójával⁹⁴.

A legtöbb heterogén katalitikus rendszer nanoméretű fém-részecskékből és valamilyen oxidhordozóból áll. A fém és oxid közötti kölcsönhatás az ún. fém-oxid kölcsönhatás kiemelt jelentőségű a heterogén katalízisben^{95,96}. Elsőként Tauster és munkatársai javasolták az „erős fém-hordozó kölcsönhatás” fogalmának bevezetését (SMSI-Strong Metal-Support Interaction) annak érdekében, hogy megmagyarázzák titán-dioxidon hordozott fém nanoklaszterek H₂ és CO gázokkal szemben mutatott kemisorpció kapacitásának jelentős csökkenését^{39,97}. Később több fém/oxid katalitikus rendszeren is megfigyelték a jelenséget^{77,98,99}. Az SMSI állapotot elektronikus és geometriai tényezők befolyásolják. Az elektronikus faktor a fém katalizátor elektronszerkezetének perturbációjából adódik, amely a fém és az oxid közötti töltéstranszferhez rendelhető. A geometriai faktor abból adódik, hogy az oxidhordozó egy redukáltabb ultravékony oxidréteggel fizikailag beborítja az adott fém nanorészecskéit (ezzel blokkolva a fémfelület katalitikusan aktív helyeit), amelyet enkapszulációs, illetve dekorációs jelenségnek is neveznek.

4.4.1. Fém és oxidok elektronikus kölcsönhatása

Fémek és oxidok kölcsönhatása a határrétegben töltés átrendeződést eredményezhet, amely egyszerűen a rendszer energiaminimumra való törekvéséből és az elektromos potenciál „kvázi” folytonosságának megőrzéséből adódik, egy Schottky-gátként értelmezhető¹⁰⁰. Kovalens és ionos kötés egyaránt létrejöhet a fématomok és a felületi oxigénionok vagy az oxid kationjai között. Poláris kovalens kötés esetében a fém és az oxid elektronpályái erősen hibridizáltak és részlegesen ionosnak tekinthetők, míg ionos kötés esetében elektron-donáció történik az egyik atomról a másikra, az elektronállapotok jelentős keveredése nélkül. A fém/oxid határrétegben ionos kötés kialakulását mindig elektrontranszfer kíséri a határrétegben lévő atomok között, amely valójában egy redoxi-reakció.

4.4.2. Kémiai kölcsönhatások oxid- fém határrétegben

A határrétegben végbemenő kémia kölcsönhatások halmazába leginkább olyan anyagtranszport folyamatok tartoznak, melyek több rácstávolságnak megfelelő mérettartományt fednek le. A hajtóerejük az elektrokémiai potenciál gradiensének (elektromos vagy kémiai potenciál) változása. Az oxid-fém határrétegben keletkező termékek természete alapján a kémiai kölcsönhatásokat négy csoportba sorolhatjuk.

(1) Redoxi-reakció a fém-oxid határrétegben, amely akkor jön létre, amikor a fém fedőréteg oxidálódik és az oxidhordozó redukálódik. Az összes előforduló reakció tekintetében ezek a reakciók a leggyakoribbak, főként reaktív fémek esetében például TiO₂ hordozón¹⁰¹. Elektronspektroszkópai mérésekkel bizonyították, hogy például TiO₂ felületre leválasztott Nb

első két monorétege oxidálódik, amely a TiO_2 parciális redukcióját is eredményezi ~ 2 nm vastagságú rétegben a határréteg közelében¹⁰². Oxigén formájában anyagtranszport, diffúzió történik ezen reakciófolyamatokban.

(2) Ötvözet-képződés, amelyben határfelületnél stabil fémközi komponensek keletkezhetnek. Az ötvözetképződési folyamatokban az oxid kationjai nagy valószínűséggel extrakciót követően beépülnek a felületi fémrétegbe¹⁰³.

(3) Enkapszuláció/dekoráció egy olyan, komplex reakció, amely esetében anyagtranszport történik az oxidhordozóról a fém-réteg (nanorészecskék) felületére. A hordozó tömbi kationjainak és anionjainak felületre történő diffúziója az egyik alapfeltétel⁹⁸. Ez tehát egy olyan speciális határfelületi folyamat, amelyben a fém nanorészecskék felülete az oxidhordozó redukáltabb fázisával fizikailag beborítódik. A reakció eredményeként a katalitikusan aktív kötőhelyek blokkolódnak és SMSI állapot jön létre. Példaként olyan nemesfémek esetében, mint Pt^{77} , Pd^{104} és Rh^{105} TiO_2 hordozó felületén. A kialakuló ultravékony réteg tehát általában néhány atomi vastagságú összefüggő oxidréteg TiO_{2-x} ($0 < x < 1$) sztöchiometriával.

(4) Interdiffúziós folyamatok, amelyek során fémek diffundálhatnak az oxidhordozóba és/vagy a hordozó atomjai diffundálhatnak a fém felületre. Ezen folyamatok interdiffúziós zónák és kevert oxidok létrejöttéhez vezetnek a határrétegekben. Példaként említhető a $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ határfelületen létrejövő NiAl_2O_4 fázis¹⁰⁶.

4.4.3. Fém-oxid kölcsönhatások termodinamikai leírása

A termodinamika segítségével eldönthető egy reakcióról, hogy az kedvezményezetten végbemegy-e vagy sem. Klasszikus esetben a tömb termodinamikai sajátosságait vesszük figyelembe, míg a határfelületi reakciónál a határfelületi és felületi megfontolások is előtérbe kerülnek.

A tömbi termodinamikából következtethetünk a fém/oxid határfelületi reakciókra. A Gibbs-féle szabadenergia-változás egy adott reakcióra:

$$(26) \Delta G_R = \Delta H_R - T\Delta S_R$$

amely a reakció kedvezményezett voltáról szolgáltat információt. Szilárdfázisú reakciók esetében az entrópiában való változás elhanyagolható, ennél fogva az entalpiában jelentkező változás figyelembevétele elégséges kritériuma a termodinamikai következtetések levonásának. Az oxid képződéshője (ΔH_f°) a határfelületi reakciók döntő termodinamikai paramétere amelyet jelentős mennyiségű kísérleti eredménnyel való összehasonlítás igazol¹⁰⁷. Fém rétegek reaktivitása egy adott oxiddal, például a TiO_2 -vel összefüggésben van a fémek ΔH_f° értékeivel⁷⁷, amelyet Diebold

tárgyal részletesen ⁷⁷ munkájában. Ezen felül fémek oxidokkal történő reaktivitását az adott fém oxigénhez való affinitása is kiválóan jellemezheti. A határfelületi termodinamikában kiemelt szerepet kap a határfelületi szabadenergia hozzájárulása a teljes energiához a nagy felületarány miatt¹⁰⁸.

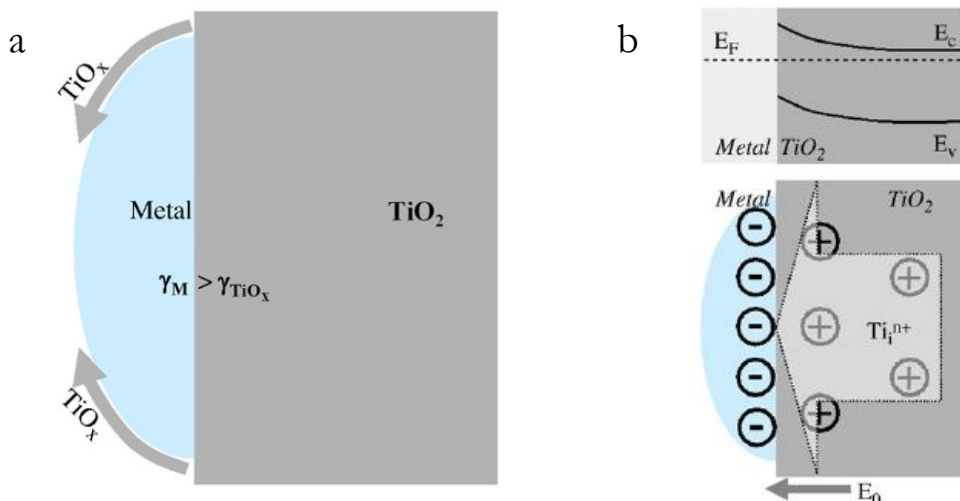
Fémek általában nagyobb felületi szabadenergiával rendelkeznek, mint az oxidok (lásd 1. táblázat), ami az oxidációs, enkapszulációs reakcióban kritikus szerepet játszik. Részben ennek a ténynek is köszönhető, hogy fémek, oxid felületeken általában 3D klaszteres növekedést mutatnak. A periódusos rendszerben az átmeneti fémek tartományában balról jobbra haladva csökken az oxiddal való redoxi-reakcióra való hajlam.

4.4.4. Fémek enkapszulációja TiO_2 felületen

Az enkapszuláció legfőbb hajtóereje a rendszer felületi szabadenergiájának csökkentése⁹⁸. Kizárólag olyan rendszerek esetében kedvezményezett az enkapszuláció, mely esetekben a fém nagyobb felületi szabadenergiával rendelkezik, mint az oxid és történhet meg a redukáltabb oxidfázissal való beborítódás, amelyet a 18. ábra (a) képe szemléltet a TiO_2 példáján. Ez magyarázatot ad arra a jelenségre, hogy a Pt^{109} , Pd^{29} , Rh^{30} miért enkapszulálódnak, míg az Au nem. Fordított esetben ugyanez a helyzet az oxidhordozókkal, például olyan oxidhordozók, melyek alacsony felületi szabadenergiával rendelkeznek, mint a TiO_2 , V_2O_5 támogatják az enkapszulációt, míg egyéb oxidok, mint a SiO_2 , Al_2O_3 kevésbé. A határrétegi kinetika szintén befolyással bír magára a reakcióra és az anyagtranszport folyamatokra. Amennyiben a határrétegi reakció-kinetika kontrollált, az új réteg növekedésének mértéke lineárisan függ a reakcióidőtől. A fentebb ismertetett reakciótípusok relatíve alacsonyabb hőmérsékleteken az anyagtranszport által limitáltak. A Cabrera-Mott^{110,111} elmélet két fontos feltételt állapít még az oxid filmek formálódásához:

- (i) elektrontranszfer történik a felületen adszorbeált oxigén és a fém között;
- (ii) az oxidrétegben létrejövő elektromos tér képes csökkenteni az ionok mobilitásához szükséges energiát.

Egy korábbi munkában Pd/TiO_2 modellrendszert vizsgáltak, hogy korrelációt találjanak a fém enkapszuláció és a TiO_2 elektronszerkezete között⁹⁸. Ebben a munkában az alábbiakban leírt két fő megállapítás található.



18. ábra (a) Sematikus ábra, amely a TiO_x ($x < 2$) anyagtranszportot szemlélteti egy fém nanorészecskére TiO_2 felületen. (b) Sematikus diagram a fém- TiO_2 határréteg energia sávjairól, az $E_F(\text{fém}) < E_F(\text{oxid})$ esetében (felső rész), TiO_2 felületi régióiban létrejövő pozitív töltés és határfelületi töltéstranszfer folyamatok miatt kialakuló E_0 elektromos tér, amely segíti az intersticiális Ti kationok diffúzióját (alsó rész). Forrás: hivatkozás⁹⁸.

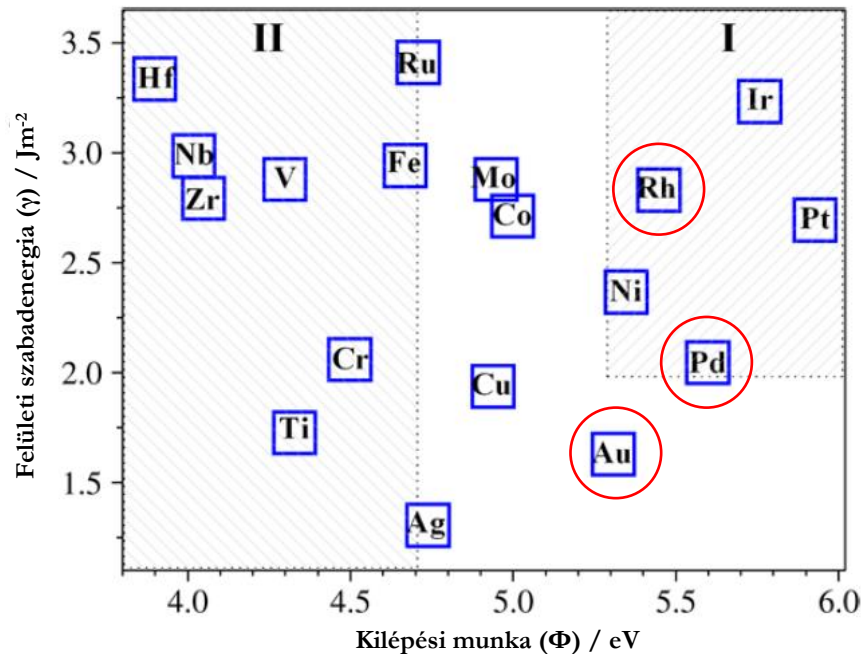
(1) Az n-típusú félvezető TiO_2 kristályon preferált az enkapszuláció. Pontosabban olyan fémek esetében, melyek nagy kilépési munkával rendelkeznek, mint a korábban példaként említett Pt, Pd és Rh. Ez érvényes általánosságban a természetes módon n-típusú redukálható oxidhordozók felületén. Az enkapszuláció alap feltétele, hogy a fémfázis Fermi-szintje (E_F) alacsonyabb legyen az oxidénál $E_F(\text{fém}) < E_F(\text{oxid})$.

(2) Az enkapszulációs reakció a fém/ TiO_2 határrétegben dominánsan magába foglalja a rácsközi Ti^{n+}_i ($n=3$ vagy 4) kationok diffúzióját a tömbből a TiO_2 felületére. Relatív alacsonyabb hőmérsékleteken a külső diffúziót a töltés eredményezi, amint ezt a 18. ábra (b) képe is szemlélteti, ehhez szükséges a korábban ismertetett $E_F(\text{fém}) < E_F(\text{oxid})$ feltétel. Más szavakkal a rendszerben szükséges egy nagy kilépési munkával (Φ_M) rendelkező fém és egy n-típusú oxid. Mindkét Fermi szint egyensúlya töltéstranszferben nyilvánul meg a TiO_2 betöltött donor pályáiról a fémre és a TiO_2 pályák felfelé hajlásában. A TiO_2 felületen a pozitív töltés hajtja az intersticiális titán-kationok határrétegbe történő diffúzióját⁹⁸.

A fém- TiO_2 rendszer esetén a termodinamikai és kinetikai kölcsönhatások együttes értelmezése egy komplexebb képet adhat a dekoráció folyamatáról. Ahogyan azt a 19. ábra is mutatja az adott fém kilépési munkája egy kritikus paramétere a fém- TiO_2 kölcsönhatásnak.

Amint azt az előző fejezetekben tárgyaltam a fém- TiO_2 rendszer enkapszulációjának a felületi szabadenergia is termodinamikai kritériuma. Korábban bizonyították^{98,112} és általános szabályként elfogadható, hogy azok a fémek, melyek $>2 \text{ Jm}^{-2}$ felületi szabadenergiával rendelkeznek, preferáltan enkapszulálódnak, ezt szemlélteti a 19. ábra diagramja. Az I. régióba

tartozó fémek esetében enkapszuláció feltételezhető $\Phi > 5,3$ eV és $\gamma > 2 \text{ Jm}^{-2}$ tartományban, míg a II. régióban $\Phi < 4,7$ eV intervallumban az adott fém oxidációja feltételezhető. Egy harmadik, nem számozott régióban található például az Au és Ag, melyek nem mutatnak sem enkapszulációs, sem oxidációs reakciók iránti tendenciát¹¹³.



19. ábra Különböző átmeneti fémek (közülük piros körrel jelezve az általam vizsgáltak) felületi szabadenergiája (γ) a kilépési munka függvényében (Φ) ábrázolva. Forrás: hivatkozás⁹⁸.

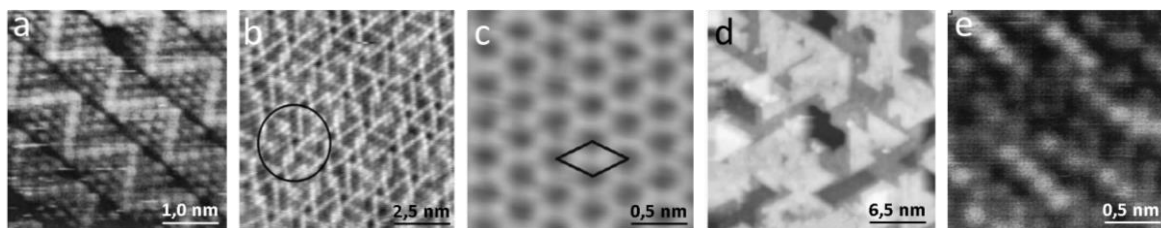
Fontos kiemelni, hogy a reakciókinetika (diffúzió) is nyilvánvalóan meghatározza a fém- TiO_2 határreégi anyagtranszport folyamatokat, amely magába foglalja a hibahelyek, mint Ti^{n+} és V^{x+} ($n \leq 4$) és/vagy ($x = 1$ vagy 2) diffúzióját. A határfelületi reakciók tekintetében figyelembe kell venni a különböző diffúziós folyamatokat, példaként a TiO_2 -on lévő fémek oxidációját, az oxigén anionok (O^{2-}) külső diffúziója és az oxigén hiányhelyek (V^{x+}) ellentétes irányú diffúziója határozza meg. A dekorálódás tekintetében pedig az intersticiális Ti^{n+} ionok határfelületi diffúziója a meghatározó, amely az 500 K - 800 K termikus tartományban a legjelentősebb, ezen felül az oxigén anionok (O^{2-}) külső diffúziója is jelentős szereppel bír¹¹⁴.

Megemlítem, hogy ultravékony oxidrétegek létrehozása fémfelületeken nem kizárólag enkapszulációs reakcióval lehetséges. Egy fordított megközelítéssel, mely esetben fém egykristályokra választanak le reaktív (oxigén) háttérben átmeneti fémeket, szintén kialakítható atomi vastagságú oxidréteg. A módszert inverz katalizátor modellnek is nevezik. Ezzel a módszerrel sikerült Wu és munkatársainak Au(111) egykristály felületén is kialakítani különböző szerkezetű ultravékony TiO_x filmeket¹¹⁵.

4.4.5. Dekorációs TiO_x rétegek szerkezete

A dekorációs rétegek létrehozási módszerétől függetlenül néhány jellemző szerkezeti típust különböztethetünk meg, amelyek a cikk-cakk, szélkerék, méhsejt, háromszög szigetes és amorf szerkezetek. A speciális TiO_x rétegek és a hordozó fém közötti erős kölcsönhatás valószínűleg erős hajtóerőt jelent az enkapszuláció vonatkozásában. A különböző szerkezetek STM felvételeit a 20. ábra (a-e) képei mutatják be.

Elsőként az alapvető kiépülési elvet ismertetem az $M(111)$ felületen ($M=\text{Pd}, \text{Pt}, \text{Rh}$ stb) létrejövő redukált TiO_x fázissal kapcsolatban, amely kvázi hexagonális pszeudomorf poláris karaktert mutat $M\text{-Ti-O}$ rétegszekvenciával¹¹⁶. A Ti ionok a fém hordozó felületén helyezkednek el, melyeket az O ionok határolnak felülről. Ez adja az ultravékony oxidrétegek poláris karakterét. Amennyiben nem lenne eltérés a fém hordozó és az oxidréteg rácsparaméterei között tökéletes monoréteges volna a fedettség az adott fém és a Ti atomok alkotta rács között. Ugyanígy az O atomok között, egy hipotetikus, tökéletes TiO réteget kapnánk eredményül. Ez az állapot két ok miatt nem jöhet létre mert (i) termodinamikailag nem kedvezményezett és (ii) a rácsállandókban eltérés mutatkozik. Ennél fogva egy kvázi hexagonális (111) Ti réteg alakul ki



20. ábra Különböző morfológiájú ultravékony oxidfilmek STM képei: (a) cikk-cakk TiO_x réteg hordozott $\text{Pt}(111)$ nanorészecskéken; (b) TiO_x kocsikerék réteg hordozott Pd nanorészecskék fedőlapján; (c) TiO_x hexagonális méhsejt szerkezetű réteg $\text{Au}(111)$ felületen; (d) háromszög szerű oxid szigetek $\text{Au}(111)$ felületen; (e) amorf szerkezetű TiO_x réteg hordozott $\text{Pt}(111)$ nanorészecskék felületén. Forrás: hivatkozás ^{109,104,115,119,109}.

diszlokációs vonalakkal, amelyek a rácsállandók különbségéből adódó feszültebb szerkezetet hivatottak relaxálni. Erre épül rá az inhomogén eloszlású oxigén fedőréteg. Így jönnek létre olyan sorok, melyek Ti ionokat tartalmaznak és négy darab O ionnal vannak felülről koordinálva (négyzetesen koordinált Ti ionok – Ti_4) és olyan „szigetek”, melyek szintén Ti ionokat tartalmaznak, de három darab O ionnal vannak koordinálva (háromszorosán koordinált Ti ionok – Ti_3). Ennél fogva a kettősrétegben több O ion található, mint Ti ion, amely a réteg tört sztöchiometriájához vezet. Az STM felvételeken a Ti ionok világosabb pontokként jelentkeznek mivel az állapotsűrűségük (DOS) a Fermi-szint felett található az oxidált Ti ionok betöltetlen d pályái miatt, amely néhány elektronvolt. Ezen felül a Ti_4 helyek még világosabb kontrasztot

mutatnak, mivel oxidáltabbak, mint a Ti_3 ionok (a Fermi-szint feletti betöltetlen pályákon nagyobb az állapotsűrűség)¹¹⁶.

A cikk-cakk szerkezetet elsőként Dulub és munkatársai figyelték meg Pt nanorészecskék felületén, $\text{TiO}_2(110)$ hordozón¹⁰⁹. Hasonló szerkezetet detektáltak Bennet és munkatársai $\text{TiO}_2(110)$ -án lévő Pd rétegeken¹⁰⁴. A Pt nanorészecskéken lévő cikk-cakk szerkezetről elmondható, hogy az atomi szalagok a hordozó [001]-es kristálytani irányával megegyező irányban futnak vagy, $\pm 60^\circ$ -os elfordulást szenvednek (20. ábra (a)). A szalagok $\sim 1,5$ nm szélességűek, sötétebb és világosabb kontrasztal rendelkező hexagonálisan $\sim 0,3$ nm távolságban elhelyezkedő pontokból állnak. A világos cikk-cakk sorok 5 vagy 6 db atomból állhatnak és 10 atomból felépülő háromszög szigeteket választanak el egymástól. A teljes réteg szorosan pakolt szerkezetet mutat. A réteg sztöchiometriája $\text{TiO}_{1,1}$ összetétellel írható le. A réteg inertsége miatt feltételezhető, hogy a legkülső atomi rétegben tisztán oxigén-atomok foglalnak helyet. A négyszögletes elemi cella $1,67 \text{ nm} \times 1,44 \text{ nm}$, amelyet kicsi (111) Ti_3 szigetek építenek ki, háromszögenként két diszlokációs vonallal, amely 6 db Ti_4 ionból áll^{109,116}.

A „szélkerék” vagy „kocsikerék” szerkezet kialakulása szintén a korábban ismertetett rétegszekvencia alapján történik¹¹⁷, mind a Pt¹¹⁶, Pd^{104,118} és Rh¹¹⁷ esetében (20. ábra (b) kép). A legfelső (111)-es fémrétegre épül rá a kvázi hexagonális Ti réteg, amelyet felülről oxigénréteg fed. A szélkerék struktúrát három darab egyenlő oldalú háromszög építi fel. A háromszögek oldalait Ti_4 ionok alkotják (világosabb kontraszt), míg a köztes részeket Ti_3 ionok. Az egyes atomok közötti távolság $\sim 0,3$ nm. A három darab háromszög-csúcsnál, a kocsikerék középpontjainál sötétebb kontraszt detektálható, amelyet három darab Ti_3 együttese hoz létre¹¹⁷, vagy bizonyos esetekben atomi hiányhely un. „picohole”¹¹⁶. Általános jellemzője a kocsikerék rétegeknek, hogy 1,4 - 1,7 nm periodicitással rendelkeznek, amely moiré szerkezetként írható le. Ez a periodicitás egy szupercellaként értelmezhető, amely abból adódik, hogy az (111)-es fém és az oxidréteg rácsállandója eltér, és a réteg kiépülése folyamán, relatív $\sim 3^\circ$ -os elfordulást szenved létrehozva az energetikailag legstabilisabb felületi szerkezetet (lásd lejjebb 21. ábra).

A hexagonális méhsejt szerkezetet az Au(111) felületen létrehozott TiO_x réteg példáján mutatom be, amely a 20. ábra (c) képen látható. A méhsejt szerkezet periodicitása $\sim 0,59$ nm elemi cellája követi az Au kristálytani irányait és (2×2) rekonstrukcióként értelmezhető. Az Au fcc kristálytani elemi cellája $0,41 \text{ nm}$ és a szorosan pakolt [1-10] irányban az (111) felületen $0,289 \text{ nm}$ periódussal rendelkezik. A méhsejt építő egység két oldala közötti távolság $\sim 0,33 \text{ nm}$. Az STM felvételen látható világos pontok Ti atomokhoz rendelhetők. Az egyes Ti atomok az Au rács „3-fold hollow site”-ban helyezkednek el. Minden Ti atom esetében a három legközelebbi és a következő hat legközelebbi „hollow site” nincs betöltve, míg a harmadik legközelebbi

szomszédos hely betöltött, így egy hexagonális rácsot hozva létre¹¹⁵. Hat darab Ti atom hatszöget hoz létre, amelynek lyuk található a közepében. A Ti atomok közötti távolság 0,33 nm, amelyek az Au rácsához viszonyítva 30°-al vannak elfordulva. Az (1×1)-es Au felületi elemi cellára 0,5 Ti atom jut. Az oxigén atomok a Ti atomok között híd pozícióban helyezkednek el, Ti₂O₃ sztöchiometriát hozva létre.

Ugyanezen felületen figyelték meg a háromszög szigetes TiO_x réteget, amely szerkezetre pontos atomi léptékű értelmezés nem született. A szerzők adatai alapján ezek a háromszög szigetek többrétegesek, és valamilyen TiO₂ polimorf fázisként értelmezhetők, Auger adatok alapján TiO_{1,3±0,04} sztöchiometriával.

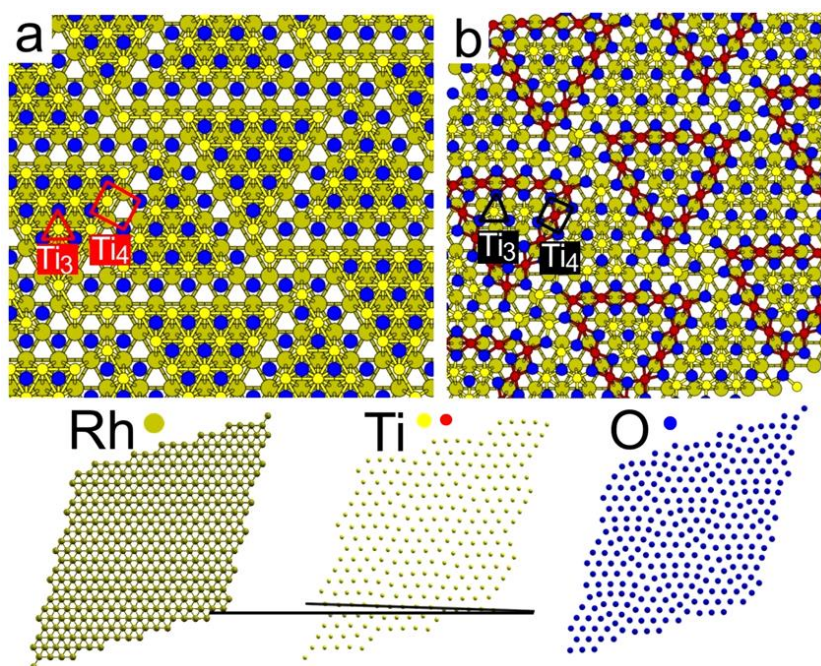
Az most ismertetett két esetben a TiO_x rétegek előállítása Au(111) hordozón történt. Wu és munkatársai a hordozóra eltérő mennyiségben választottak le fémes titánt, amelyet később 873 K-en oxigén háttérben termikusan kezeltek. A termikus kezelés időtartama 1,5 és 3,5 óra között változott. Az eltérő felületi szerkezetek létrehozásához a leválasztott Ti mennyiségét és a reaktív háttérben való fűtés idejét változtatták¹¹⁵.

A 20. ábra (e) képen látható amorf oxidréteg szerkezet hosszútávú rendezettséget nem mutat, 5-6 atomból felépülő sávokból áll, melyek a hordozó [001] kristálytani irányában futnak. A kontrasztban mutatkozó eltérésekből arra következtethetünk, hogy a felületen különböző oxidáltságú formák vannak¹⁰⁹.

4.4.6. TiO_{~1,2} kocsikerék struktúra Rh(111) felületen – elméleti számítások

Jelen fejezetben együttműködő partnerünk, Dr. Pingo Mutombo elméleti számításainak eredményeit mutatom be, amelyet az általam elért eredményekből levont következtetések igazolására végzett. Az elméleti munkájának eredményeit a közös dolgozatunkban is közölt 21. ábrán szemléltetem¹¹⁷.

A sűrűség-funkcionál (DFT) számításokat a Quantum Espresso kóddal végezte. A TiO_{~1,2} ultravékony oxidréteg szerkezeti modelljénél az elfogadott M-Ti-O (jelen esetben M=Rh) rétegszekvenciát alkalmazta. A Rh(111) tábla 4 darab egymásra épülő kiterjedt Rh atomi síkból állt, ahol a Rh-Rh kötéstávolság 0,2736 nm volt. Az oxidréteg kiindulási szerkezetét az előzetes kísérleti munkára alapozva modellezte¹²⁰. Az enkapszulációs reakció réteg formálódás mechanizmusa szerint a TiO₂ hordozó tömbjéből a hordozott fém felületére a Rh(111)-re Ti- és O-atomok diffúziója történik, amelyek elfoglalják a felületi fcc és hcp helyeket. A titán-réteg felületére történő oxigén-diffúzió termodinamikailag edvezményezett a Ti-O nagy képződési hője miatt, amely ~672 kJ mol⁻¹, ami a disszociációs energiával egyezik meg. Összehasonlítva a Rh-O képződés hőjével, amely ~405 kJ mol⁻¹ levonható a következtetés, hogy a Ti fog oxidálódni és nem a Rh, tehát ródiум-oxid képződését elvethetjük.



21. ábra (a) kezdeti és (b) relaxált atomi pozíciók a $\text{TiO}_{1.2}$ ultravékony oxidréteg tekintetében. Alul láthatók a relaxált atomi réteg szerkezetek Rh, Ti és O elemekre. Forrás ¹¹⁷.

A 21. ábra (a) képe azt a golyómodell mutatja, amely kiindulási állapotként szolgált a TiO_x kocsikerék szerkezet relaxált (termodinamikailag stabil) formájának kiszámításához. A Ti- és O-atomok a Rh(111) felület hcp/fcc pontjaira lettek ráhelyezve úgy, hogy teljesüljön a kísérletileg meghatározott periodicitás (szupercella) és a $\text{Ti}:\text{O} = 1,14$ réteg sztöchiometria. A fém (0,270 nm) és oxidréteg (0,315 nm) rácsállandójának eltérése miatt diszlokációs vonalak alakulnak ki, melynek következtében a szigeteken lévő Ti atomok háromszorosan koordináltak oxigénnel Ti_3 , míg határokon lévő Ti ionok négyszeresen Ti_4 (21. ábra (b)). A Ti atomok és O atomok aránya az fcc/hcp helyeken 17/11 és 22/10. A DFT számítások elvégzése után kiderült, hogy a relaxált szerkezetben a Ti_3 és Ti_4 ionok magassága közel megegyezik, a magassági eltérés minimális ($\sim 0,001$ nm). A legfelső három atomi réteg laterális atomi pozícióit mutatja a 21. ábra alsó része, melyből egyértelműen kiderül, hogy az oxigénréteg torzult legintenzívebben, főként a diszlokációs vonalak mentén. Ezzel megegyezően a Ti rács is erős torzulást mutat és 3° -os elfordulást a Rh(111) rácsához viszonyítva. Relaxációt követően az oxigénatomok a Ti_4 atomokkal híd pozícióban helyezkednek el, amelyet a (b) képen a piros szín tesz könnyebben láthatóvá. Kísérletileg az STM felvételeken a Ti_4 atomok világosabb kontrasztot mutatnak (lásd 5.2.2. fejezet), amelyet tisztán elektronikus okokhoz rendelhetünk (több szabad elektronállapot), hiszen magassági eltérés a Ti_3 és Ti_4 atomok között a számításokkal nem volt kimutatható. A teljes energia DFT számítások adataiból kiderül, hogy a réteg adhézios energiája $4,43 \text{ Jm}^{-2}$ értékkel egyezik meg, amely a w- $\text{TiO}_{1.2}$ ultravékony oxidréteg erős adhéziojára utal Rh(111) felületen. A határrétegben kialakuló erős kovalens kötések az oxidfilm és a Rh felület között a

réteg nagyobb stabilitásához és kisebb reaktivitásához vezetnek. A réteg szerkezetének tárgyalása kísérleti szempontból folytatódik az „Eredmények és értékelésük” című fejezetben.

4.5. Fém nanorészecskék növekedése ultravékony oxidrétegeken

Mielőtt egy kiválasztott fém /ultravékonyoxid rendszer kölcsönhatását bemutatnám, szeretném általánosan ismertetni az adszorpciót befolyásoló tényezőket UTO filmekben.

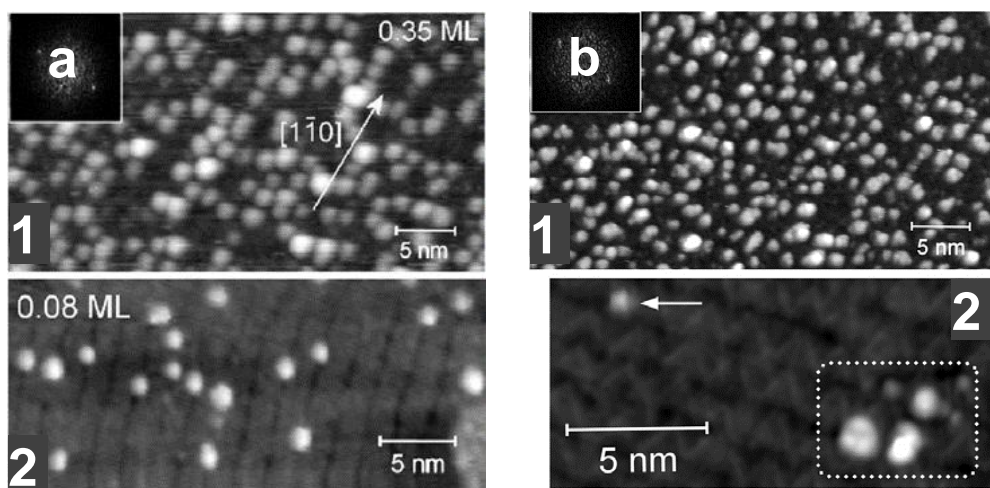
Az oxid filmekben lévő hibahelyek, mint szemcsehatárok, lépcsők, kiemelkedések, diszlokációk és ponthibák, esetlegesen atomi hiányhelyek preferált nukleációs centrumokként szerepelhetnek a felületre érkező fém-atomok számára, amelyet templát hatásnak is nevezhetünk. Ilyen tipikus templát-hatás például az Au adszorpciója MgO filmen elektronbombázással létrehozott színcentrum hibahelyeken (a rendszer MgO/Ag(001))¹²¹. Az ilyen mesterségesen létrehozott véletlenszerű hibahelyeken az fématomok rendezetlenül adszorbeálódnak (a hibahelyek elhelyezkedésének megfelelően), amely végül a fém-nanorészecskék rendezetlen elhelyezkedését eredményezi a felületen. Ahhoz, hogy rendezett adszorpciót érthessünk el, szükség van magának az adszorbeáló felületnek a finomhangolására, mondhatni testre szabására, hogy mind méretben, mind eloszlásban kontrolláltan lehessen nanorészecskéket növesztetni a felületen. Ennek megfelelően egy hosszútávon rendezett eloszlás eléréséhez a legkülső réteg hibahelyeinek laterálisan periodikusnak kell lennie. Az így létrehozott szűk méreteloszlású rendezett nanorészecskék esetében már szisztematikusan vizsgálható a köztük lévő átlagos távolságnak és a nanorészecskék geometriájának a hatása.

Kísérleti és elméleti adatok egyaránt bizonyítják, hogy az UTO rétegek lokális inhomogenitásokat mutatnak az elektronszerkezetükben^{116,117,121}. Elegendő a sávellajlásra gondolnunk a fém/oxid határrétegben és a kilépési munkában történő változásokra fém/oxidréteg rendszerek esetében¹²². Ezek a megfontolások még komplexebbé válnak, amikor egy fémfelületen lévő oxidrétegre ismét fémet választunk le, amely egy újabb fém/oxid határréteget, ill. összességében egy szendvics-szerkezetet hoz létre, amivel töltéstranszfert és polarizációt okozhat. Egy további paraméter, amelyet figyelembe kell vennünk az, az elektron alagutazásának lehetősége az ultravékony oxidrétegen keresztül a hordozó fémfelületről az adszorbeált fémnanorészecskére¹²³. Ez abban az esetben történhet meg, amikor a fém Fermi szintje az adszorbeátum betöltetlen pályái felett van (analógia az STM elektron-alagutazással, lásd: 2. ábra), s így hibridizáció lép fel a határrétegben.

Az ultravékony réteg lokális diffúziós gáttakkal is rendelkezhet, amely szintén befolyásolhatja a nukleáció dinamikáját. Ezen felül az adszorbeált fém típusa és oxigénhez való affinitása szintén egy kritikus paraméterként említhető^{119,124}.

A fentebbi megfontolások kizárólag mély- és szobahőmérsékleten lehetnek érvényesek, hiszen magasabb hőmérsékleteken termikusan indukált anyagtranszport folyamatok figyelembevétele is szükségessé válik. Szeretném megjegyezni, hogy az ultravékony oxidrétegekre leválasztott fémek termikusan indukált transzport folyamatainak vizsgálata ez idáig egy kevésbé kutatott területe volt a felülettudománynak^{117,119,125,126}.

Gavioli és munkatársai vizsgálták Pt(111) felületen létrehozott TiO_x rétegen Au és Fe adszorpcióját. A két fém az eltérő oxigén-affinitása miatt került kiválasztásra és összehasonlításra⁹. A 22. ábra (a) képen látható az Au adszorpció eredménye a cikk-cakk típusú TiO_x rétegen. Látható, hogy az Au nanorészecskék a cikk-cakk szerkezet gerincvonalán adszorbeálódnak és az [1-10] kristálytani irányban hoznak létre 0,35 MRE borítottságnál elnyúló sorokat, amint azt az (a1) kép is szemlélteti. Növelve a borítottságot a nanorészecskék megőrzik a méretüket. Az eredményekből megállapítható, hogy a cikk-cakk sávokat elválasztó gerincek a preferált nukleációs helyek az Au esetében. Ezeken a helyeken ún. pikolyukak jönnek létre, ahol szabad Pt található. Az itt történő preferált Au adszorpció az Au oxigénhez való kis affinitását és az oxigén rétegen való könnyed mobilitását bizonyítja.



22. ábra (a) Au nanorészecskék cikcakk $\text{TiO}_x/\text{Pt}(111)$ felületen (1) 0,08 MRE borítottságnál a nukleáció cikcakk szalagok közötti gerinceknél (2) 0,35 MRE borítottságnál lineáris sorokba való rendeződés; (b) Fe nanorészecskék cikcakk $\text{TiO}_x/\text{Pt}(111)$ felületen (1) 0,03 MRE borítottságnál rendezetlenebb szabálytalan alakú Fe nanorészecskék (2) 0,3 MRE borítottságnál Fe nanorészecske granulátumok a gerinceknél és kis aggregátumok a cikcakk sávokon (fehér nyíl). Forrás ⁹.

Egy nagyobb oxigénaffinitást mutató fémet (Fe) leválasztva a felületre a 22. ábra (b) képének felső részén szintén azt látjuk, hogy a Fe nanorészecskék a gerincvonalon adszorbeálódnak. Viszont közelebbről megnézve a felületet kiderül, hogy a Fe nanorészecskék szabálytalanabb morfológiával rendelkeznek az arannyal összehasonlítva. A (b2) képen látható, hogy néhány Fe nanorészecske a gerincvonalon nukleálódik, míg a többi a cikcakk sávokon,

amely a Fe nagyobb oxigénaffinitásával magyarázható, és a nagyobb diffúziós gáttal, amely megnehezíti a Fe felületen való diffúzióját, amelyhez a Fe nanorészecskék részleges oxidációja is hozzájárul. A Fe feltehetően parciálisan 4s vegyértékelektront ad a felületi oxigéneknek, ezzel csökkentve a 4s elektronpályán az elektronsűrűséget, amely ahhoz vezet, hogy a környező vasatomok mintegy összeragadnak, aggregálódnak. Ez magyarázatot ad a (b2) képen bekeretezett nanorészecskék morfológiájára.

Belátható, hogy fémek nukleációját az UTO rétegen leginkább a diffúziós gát és az oxidréteg hibahelyei szabják meg. A pikolyukak kiemelt szerepet töltenek be a kezdeti nukleációs folyamatokban a nagy adszorpciós energiájuknak köszönhetően⁹, míg a nagyléptékű rendezettséget és alakot a növekedési kinetika, vagyis az oxigénhez való affinitás határozza meg, amely az Au esetében kicsi, míg a Fe esetében nagy. Következtetesként levonható, hogy periodikusan elhelyezkedő pikolyukak segítségével kis oxigénaffinitást mutató fémek templátszerű növesztése érhető el. Azon fémek esetében, amelyek viszonylag reaktívabbnak mondhatók az oxigénnel szemben, a felületi anyagtranszport és nanorészecske növekedés a kinetika által limitált az UTO rétegeken.

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

Az elért eredményeket három különálló, nagyobb egységet alkotó részként mutatom be. Elsőként a Rh egykristályra leválasztott Au viselkedését tárgyalom, majd a $\text{TiO}_2(110)$ hordozóra deponált Rh dekorációs tulajdonságait és az arany adalék szerepét a kölcsönhatásban. A harmadik részben a $\text{TiO}_2(110)$ hordozóra leválasztott Pd nanorészecskék viselkedése és arannyal történő kölcsönhatása kerül tárgyalásra. Az első és második rész vizsgálatait a Szegedi Tudományegyetemen, míg a harmadik rész méréseit a University College London Kémiai Kutatóintézetében végeztem.

5.1. Rh-Au kétfémes rendszer jellemzése

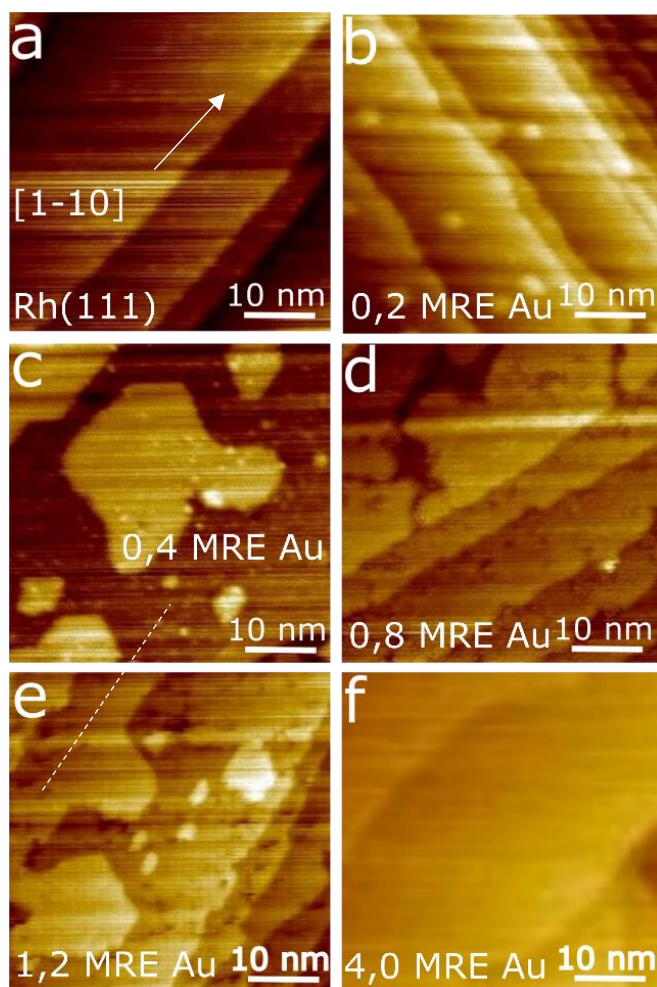
5.1.1. Au adszorpció Rh(111) felületen

A Rh(111) egykristály felületére a kiindulási Au leválasztása 500 K hőmérsékleten történt, annak érdekében, hogy elkerüljük az esetleges CO adszorpció zavaró hatását a háttérből. A tiszta Rh(111) felületére jellemző teraszos struktúrát a 23. ábra (a) felvétele szemlélteti. Látható, hogy a teraszok kisimultak, a lépcsőélek az $[1-10]$ szorosan pakolt kristálytani iránynak megfelelően futnak. A meghatározott átlagos lépcsőmagasság $0,22 \pm 0,01$ nm, amely kitűnően megegyezik a tömbi kristály egyatomi réteg magasságával.

A (b-f) felvételek a növekvő mennyiségű Au leválasztásának hatását mutatják. Megfigyelhető, hogy kezdetben a teraszokon elvélve kör formájú nanorészecskék jönnek létre és erősen zavarttá válnak a felsőbb Rh lépcsőélek. A lépcsőéleknél megjelenő világosabb kontraszttal rendelkező kissé kiemelkedő szerkezetek az ott preferáltan nukleálódó aranyhoz rendelhetjük, amely egy 1D-s nukleációs Au-Rh határvonalat képez. Nagyobb mennyiségű Au deponálása esetén (23. ábra (c, d)) a nagyobb teraszokon kiterjed, illetve összenőtt Au nanolapkák jönnek létre, amelyek átlagos detektált magassága $0,28 \pm 0,01$ nm. Ez az érték nagyobb az aranyra és ródiumra jellemző réteg-réteg távolságoknál ($0,23$ és $0,22$ nm), aminek az Au pszeudomorf növekedése lehet az oka (lásd: lejjebb). Kinetikai okok miatt a kisebb kiterjedésű ródium-teraszok esetében (10-15 nm) az arany csak a lépcsőéleknél kondenzálódik (ún. step-flow” növekedés), tehát a lépcsőélekből eredően indul meg a réteg növekedése, de az eredeti terasz-szerkezet javarészt megmarad. További arany leválasztása esetén második arany réteg kialakulása figyelhető meg, amely az első rétegre jellemző tulajdonságokat mutat (f). 1,2 MRE Au borítottságoknál a réteg még közel 20%-ban lyukakat tartalmaz, ahogyan azt a 23. ábra (e) felvétele is szemlélteti. Megállapíthatjuk tehát, hogy a teljes felületi fedettség (minden legfelső felületi Rh kötőhely fedése) eléréséhez nem elegendő 1 MRE arany leválasztása, ami

összhangban áll a kollégáim által kapott LEIS mérések eredményeivel. Az (e) felvételen látható, hogy a második aranyréteg bizonyos esetekben ránőhet az első Au rétegre a felsőbb teraszok irányában is.

Összességében azonban az STM vizsgálatok alapvetően az Au kétdimenziós növekedését mutatják (a felsőbb teraszok irányából a lentebb fekvő teraszok irányába), illetve kondenzációját a kiterjedtebb teraszokon 2D nanolapkákként. Ennek megfelelően „réteg a rétegen” (Frank-van der Merve) növekedési mechanizmusról beszélhetünk. A 23. ábra (f) képe azt is mutatja, hogy nagyobb Au borítottságok esetében (4 MRE) már egy folytonos, kisimult és lyukmentes arany-réteg képződik 500 K hőmérsékleten.

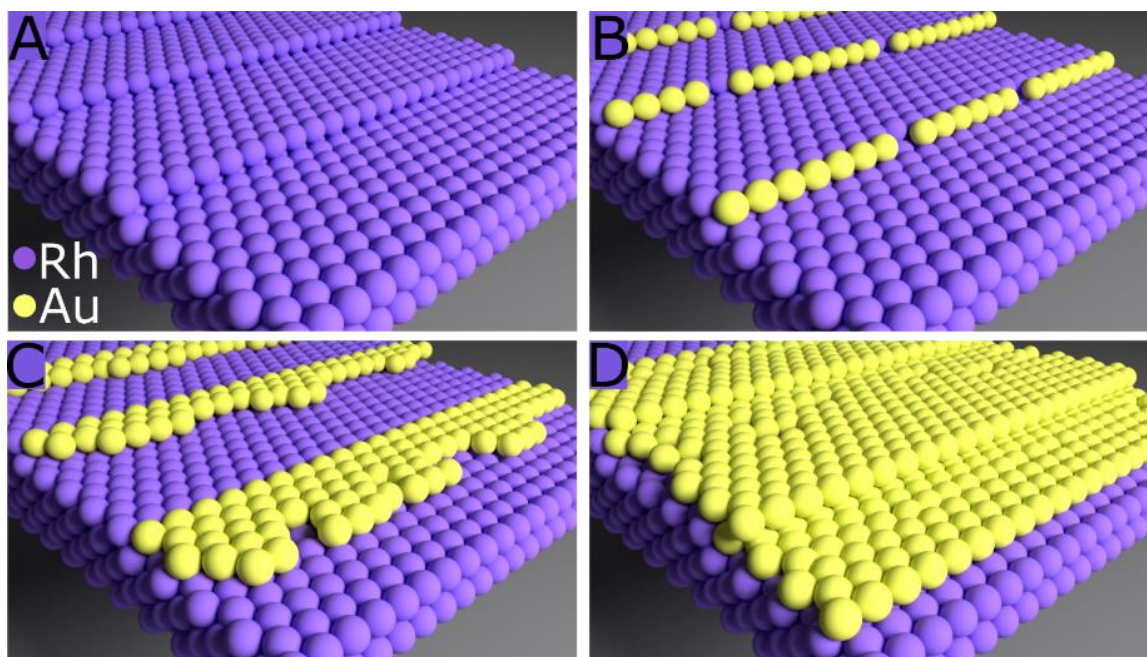


23. ábra STM felvételek (a) tiszta Rh(111) felületről, (b-f) 0,2 MRE, 0,4 MRE, 0,8 MRE, 1,2 MRE és 4,0 MRE Au leválasztását követően 500 K-en. Az eltérő Au leválasztása minden esetben a tiszta fémgykristály felületére történt. Képméret: (a-f) $40 \times 40 \text{ nm}^2$, felvételi paraméterek: $V_b = 1,3 \text{ V}$, $I_a = 0,1 \text{ nA}$.

A leírtak alapján a „réteg a rétegen”, illetve ezen belül a lépcsőmenti növekedést a 24. ábrán golyómodellel szemléltetem¹²⁷.

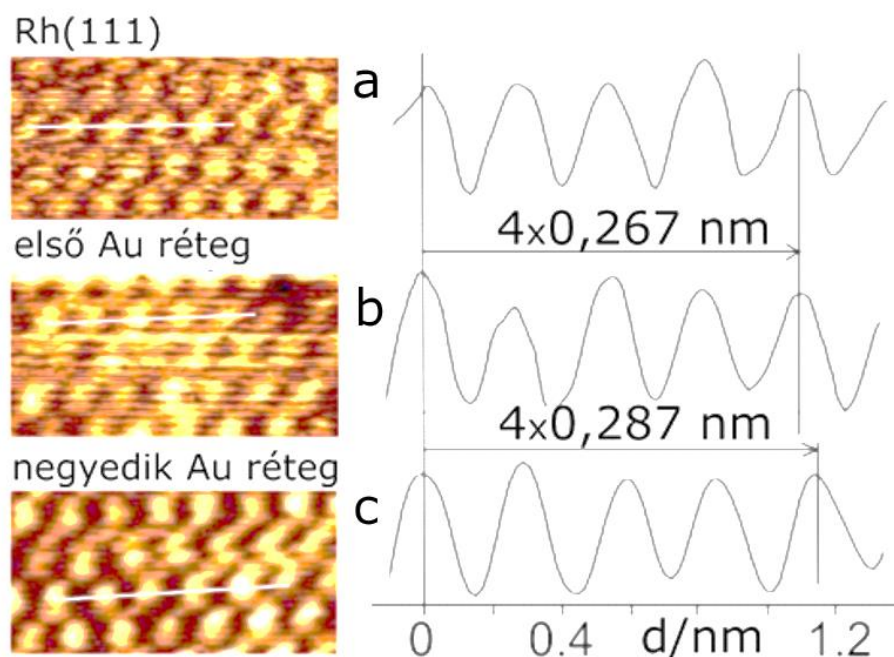
Az atomi felbontás eléréséhez elengedhetetlen a konstansmagasság üzemmódban történő STM felvétel (lásd 3.1 fejezet). Ebben az esetben az STM z-irányú szabályozása ki van

kapcsolva, ennél fogva a tűvel kizárólag kis korrugációval rendelkező felületi részletek (közel sima atomi teraszok) pásztázhatók, hiszen egy kiemelkedőbb nanorészecskébe a magassági visszazabályozás hiányában a tű beleütközne. A tiszta szorosan pakolt, hexagonálisan elhelyezkedő Rh(111) rácspan a felületen a legközelebbi szomszédos atomok távolsága 0,269 nm. A 25. ábra (a) felvételén a Rh(111) felületet láthatjuk atomi felbontásban és mellette jobb oldalt a fehér vonallal jelzett részen mért vonalprofilt. Öt darab ródium atom egymástól mért átlagos távolságát meghatározva $0,267 \pm 0,01$ nm érték adódik, amely kiválóan egyezik az irodalmi adatokkal¹²⁸.



24. ábra Az STM vizsgálatok alapján felállított „réteg a-rétegen” (Frank van der Merwe) növekedési mechanizmus sematikus golyómodellje (Színkód: Rh-lila; Au-sárga)

A (b) kép 0,8 MRE Au leválasztás és 800 K hőmérsékleten történő hőkezelés után kialakult állapotot szemlélteti. A felvételtől egyértelműen látható, hogy az első Au atomi réteg (1×1) elrendezésben szigorúan követi az alatta fekvő Rh(111) kristályszerkezetét. A mért átlagos legközelebbi atom-atom távolság $0,267 \pm 0,01$ nm. Nagyobb mennyiségű, történetesen 4 MRE Au leválasztása és termikus kezelése esetén a vastagabb Au réteg rácsállandója $0,287 \pm 0,01$ nm, amely hibahatáron belül megegyezik a tiszta Au(111) felületen (halszállkaszerkezet) mérhető atom-atom távolsággal. Ezek a megállapítások azt jelentik, hogy az első Au atomi réteg pszeudomorf módon növekszik a Rh(111) felületen. Meg kell jegyezni, hogy a (b) esetben a legkülső Au-Rh rétegek felületi ötvöződése következtében néhány százalékban Rh is lehet a felületen.



25. ábra Konstans magasságú, atomi felbontású STM-felvételek az (a) Rh(111) felületről (b) 0,8 MRE és (c) 4 MRE arany leválasztást és 800 K (2 perc) fűtést követően. Az adott felvételekhez tartozó vonalprofil a képeken bejelölve a jobb oldalon látható. Képméret: (a-c) $0,8 \times 1,8 \text{ nm}^2$, felvételi paraméterek: $V_b = 0,1 \text{ V}$, $I_a = 20 \text{ nA}$.

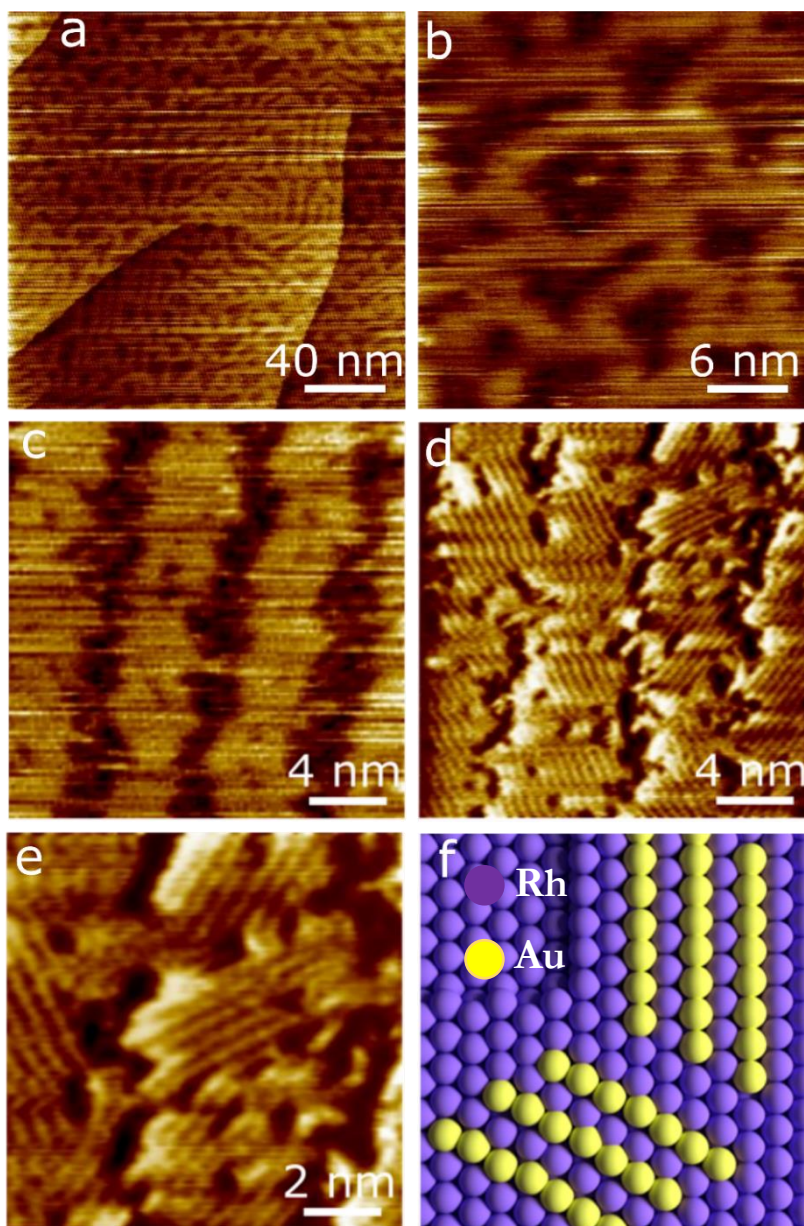
5.1.2. Rendezetlen és rendezett (2×1) Au-Rh felületi ötvözet

A ródium és az arany nem képez tömbi ötvözetet, ennek ellenére egy szűk felületi arany koncentráció tartományban még rendezett felületi ötvözet fázis kialakulását is kimutattam STM módszerrel. Az arany borítottságokat tekintve $\Theta < \sim 0,5 \text{ MRE}$ $\Theta > \sim 1 \text{ MRE}$ esetén rendezett kétfémes fázis nem alakul ki. Rendezett felületi ötvözet kialakulásához méréseink szerint 500 K-en $\Theta \sim 0,8 \text{ MRE}$ arany felvitele és az azt követő néhány perces 700 K – 1000 K hőmérsékleten történő termikus kezelés szükséges.

Az alsó borítottsági határ magyarázható az arany nem megfelelő mennyiségű helyi koncentrációjával a felületen, továbbá azzal a ténnyel, hogy az Au termikusan indukált felületi beépülése laterálisan egyenletesnek mondható. Az 1 MRE feletti Au mennyiségek esetében rendezett fázisok detektálása STM-mel azért nem lehetséges, mert valószínűleg a többlet-arany lefedi a Rh-Au határon esetlegesen kialakult ötvözet fázisokat. Megállapítottam, hogy kb. $0,8 \pm 0,1 \text{ MRE}$ arany leválasztása és termikus kezelése a legoptimálisabb a rendezett ötvöződés kimutatására.

A fentieknek megfelelően 0,8 MRE aranyat választottam le 500 K-en és tovább fűtöttem 2 percig 1000 K-en a mintát, melynek következtében egy komplex rekonstruált felületi szerkezet alakult ki. Az eredményeket a 26. ábra szemlélteti. Az (a) képen látható, hogy a világosabb

kontrasztot mutató sávok párhuzamosan vagy egy komplex 2D „hab” szerkezetet formálva futnak. A világosabb sávok szerkezetét nagyobb felbontásban szemléltetik a (b) és (c) felvételek.



26. ábra A Rh(111) felületre történt 0,8 MRE Au leválasztást (500 K) és hőkezelést (1000 K -2perc) követően készült STM felvételek. (a, b) A nagyléptékű STM felvételeken látható a 2D világosabb szalagokból álló „hab” szerkezet, és (c, d, e) a kisléptékű (nagyobb felbontású) felvételeken a szalagokon belüli rendezett (2×1) szerkezet (d). A (2×1) rendezett Au-Rh felületi ötvözet golyómodellel ábrázolva (f), (ahol Rh – lila, Au - sárga). Képméret: (a) 200×200 nm², (b) 30×30 nm², (c) 20×20 nm², (d) 20×20 nm², (e) 10×10 nm²; felvételi paraméterek: (a-c) $V_b=1,0$ V $I_a=1$ nA – (cc felvételek) és (d-e) $V_b=0,1$ V – (ch felvételek).

A sávok szélessége ~ 3 nm-re korlátozódik és a sorok nagy százalékban a $[-1-12]$ kristálytani irányban futnak. A sávok átlagos egymástól mért távolsága $5,7 \pm 0,1$ nm, magasságuk $0,09 \pm 0,002$ nm, amely jelentősen kisebb az egyatomi ródium vagy arany rétegvastagságánál ($0,22-0,24$ nm). Ennél fogva olyan rekonstruált aranyban dúsult területekként azonosíthatók, mely

esetben az arany beágyazódik a Rh(111) teraszba, így ugyanazon síkban helyezkedik el a két fém. A közel atomi felbontású STM felvételeken (d-e képek) látható a pontos szerkezet, ahol sötétebb és világosabb atomi sorok váltják egymást. Az atomi teraszok síkján belüli eltérő STM kontraszt általában két különböző fém jelenlétét bizonyítja^{129–131}. Ezek az atomi sorok követik a Rh(111) kristálytani irányát, az atomi sortávolság $0,47 \pm 0,01$ nm, amely érték körülbelül megegyezik a Rh(111) felület (2×1) -es rekonstrukciójának sortávolságával, mely $0,464$ nm ($\sim 0,2689 \times \sqrt{3}$ nm). Az is látható, hogy hexagonális szimmetriának megfelelő elfordult rendezett domének alakulnak ki, amelyek kiterjedése kb. $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$. A fenti adatokból arra lehet következtetni, hogy egy rendezett Au-Rh (2×1) kétfémes ötvözet alakul ki, amelynek golyómodelljét a 26. ábra (f) képe szemlélteti.

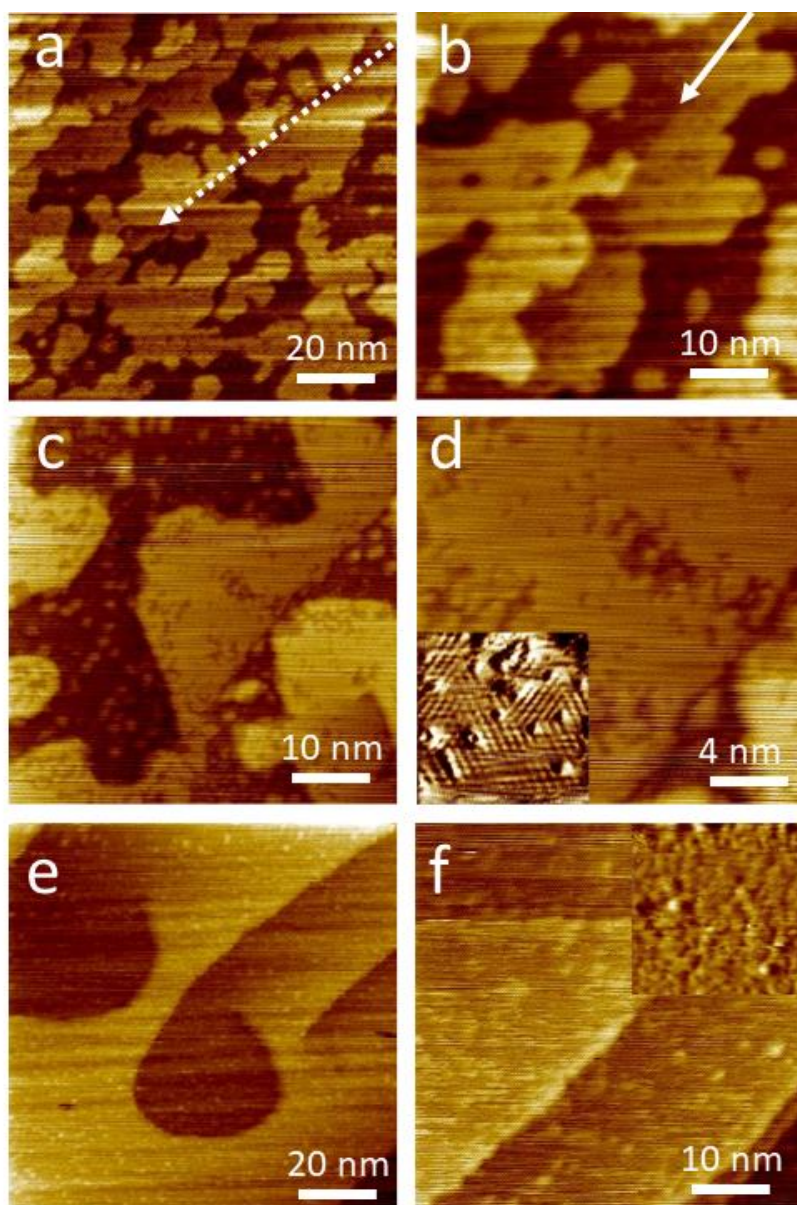
A Rh-Au esetében talált (2×1) rendezett fázis nagy hasonlóságot mutat a CuAu esetében detektált $L1_0$ fázishoz, amelyet CoPt, FePt, FePd és CoPd ötvözetek esetében is azonosítottak STM és LEED módszerekkel¹³³. A fenti példák esetében a két fém tömbi ötvöződése miatt a teljes tömbre vonatkozik a rendezett ötvözet fázis, míg a RhAu esetében kizárólag a legfelső felületi rétegre. Szeretném megjegyezni, hogy az STM vizsgálatok alapján a fentebb ismertetett szerkezeti modellt, sikerült munkatársamnak elméleti számításokkal megerősíteni, amelynek eredményeit a hivatkozott dolgozatok egyike⁸³ tartalmazza és az elméleti részben már ismerttettem azokat (lásd 4.3.1. fejezet).

5.1.3. Termikus kezelés hatása arannyal borított Rh(111) felületen

A 27. ábrán látható STM felvételek az 500 K-en leválasztott 0,6 MRE Au lépcsőzetes felfűtését (2 perc) szemléltetik 500 K, 700 K és 1000 K hőmérsékleteken. Az (a) és (b) képek szintén a „lépcsők menti” növekedést mutatják 500 K-en, amely tisztán látható a (b) kép nyíllal jelölt részén. Az alacsonyabb Rh terasz világosabb kontrasztot mutat a felsőbb Rh terasszal összehasonlítva, amely látszólagos magasságbéli különbség $\sim 0,04$ nm. Ez a magasságbéli különbség az ún. kémiai kontraszt, amely szintén megfigyelhető olyan Rh területeken, amely kis mennyiségű aranyat tartalmaz. Az arannyal fedett területeken látható sötét pöttyök és a fedetlen Rh területeken észlelhető világosabb pöttyök ródiumot és aranyat tartalmazó inhomogenitásokként értelmezhetők a (b) felvételen. Ezek az 1–1,5 nm átmérővel rendelkező képződmények jobban kivehetők a 700 K-es fűtést követően. Fontos megjegyezni, hogy az Au rétegben lévő sötét foltok a Rh egykristály fő kristálytani irányában preferáltan foglalnak helyet ((c) és (d) képek). A jellemző látszólagos magassága/mélysége a világos/sötét részeknek $0,08$ nm / $0,06$ nm. Feltehetően ezek nem atomi hiányhelyek, hanem a rétegbe ötvöződött atomok (Au a Rh rétegben és Rh az Au rétegben). Az STM felvételek alapján az ötvöződés mértéke 8–10%. A (d) kép beillesztett felvételén ($10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$) az arany réteg kisebb doménekből álló,

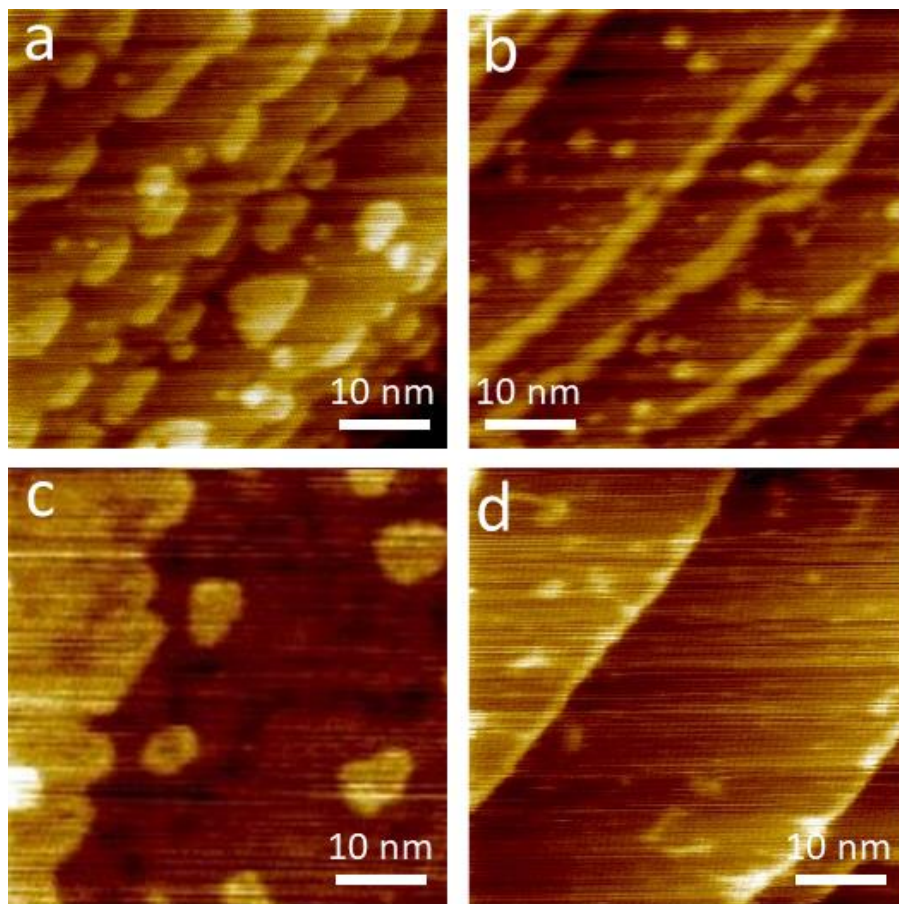
párhuzamosan futó vonalakat (atomi sorok) mutat. Az átlagos vonal-vonal távolság $0,47 \pm 0,01$ nm, amely közel kétszerese a Rh(111) felület legközelebbi atom-atom távolságának, így a korábban ismertetett (2×1) rekonstrukciót feltételezhetjük.

Az 1000 K-es termikus kezelés hatására egy egységesebb felület alakul ki ((e) és (f) képek), amelyen már nem lehet egyértelműen az arany szigeteket megkülönböztetni. A felületen világosabb, pötyyszerű képződmények jelentek meg, melyek átlagos magassága 0,08 nm. A (h) kép beillesztett felvételén ($10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$) véletlenszerűen elhelyezkedő inhomogenitások figyelhetők meg, amely valószínűleg az ötvöződés eredménye.



27. ábra STM-felvételek 0,6 MRE Au leválasztását követően a Rh(111) felületre 500 K-en és (a) fűtés 2 perc 500 K, (b) fűtés 2 perc 700 K, (c) fűtés 2 perc 1000 K. Az adott felvételekhez tartozó vonalprofil a képeken bejelölve a jobb oldalon látható. Képméret: (a), (g) $100 \times 100 \text{ nm}^2$, (b), (c), (f) $50 \times 50 \text{ nm}^2$, (d) $20 \times 20 \text{ nm}^2$, (d), (f) beillesztett képek $10 \times 10 \text{ nm}^2$, felvételi paraméterek: $V_b = 0,1 \text{ V}$, $I_a = 20 \text{ nA}$.

Annak érdekében, hogy jobban megértsük a kinetikai tényezők szerepét a kialakuló felületi szerkezetek és morfológia vonatkozásában, vizsgáltam a párologtatás folyamán a minta hőmérsékletének hatását. A 28. ábra foglalja össze az (a) 400 K, (b) 500 K, (c) 600 K, (d) 700 K hőmérsékleteken leválasztott 0,2 MRE Au eredményeit. Az (a) felvételen látható, hogy az Au mind a Rh lépcsőéleknél, mind a teraszokon nukleálódik. A lépcsőéleknél megjelenő részecskék elnyúlt alakkal rendelkeznek, míg a teraszokon kvázi háromszög, kör formájú részecskék létrejötte figyelhető meg. Ahhoz, hogy Au nanolapok képződhessenek a Rh teraszokon, szükséges, hogy a teraszok legalább $15 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ kiterjedéssel rendelkezzenek. Ez szintén függ a párologtatási sebességtől, amely esetünkben $0,25 \text{ MLE} \cdot \text{perc}^{-1}$ volt. Az így kialakult Au nanolapok nem mutatnak kémiai kontrasztot a felületükön. A Rh legfelső felületi réteggel jelentősebb kicserélődés nélkül az Au atomok a Rh lépcsőéleknél kialakult Au nukleációs centrumokhoz diffundálnak. Az 500 K-en leválasztott Au esetében hasonló növekedési tulajdonságok figyelhető meg ((b) kép). A magasabb hőmérsékletnek köszönhetően a



28. ábra Au leválasztása (0,2 MLE) Rh(111) felületre eltérő hőmérsékleten: (a) 400 K, (b) 500 K, (c) 600 K, (d) 700 K. Képméretek: (a) - (d) $50 \times 50 \text{ nm}^2$; felvételi paraméterek: (a-c) $V_b = 1,0 \text{ V}$ $I_a = 1 \text{ nA}$.

nukleálódott Au nanorészecskék lépcső élek menti szinterelődése a meghatározó, mely esetben az Au $\sim 3 \text{ nm}$ széles sávot hoz létre a lépcsők vonala mentén. A sávok magassága $\sim 0,05 \text{ nm}$ (a

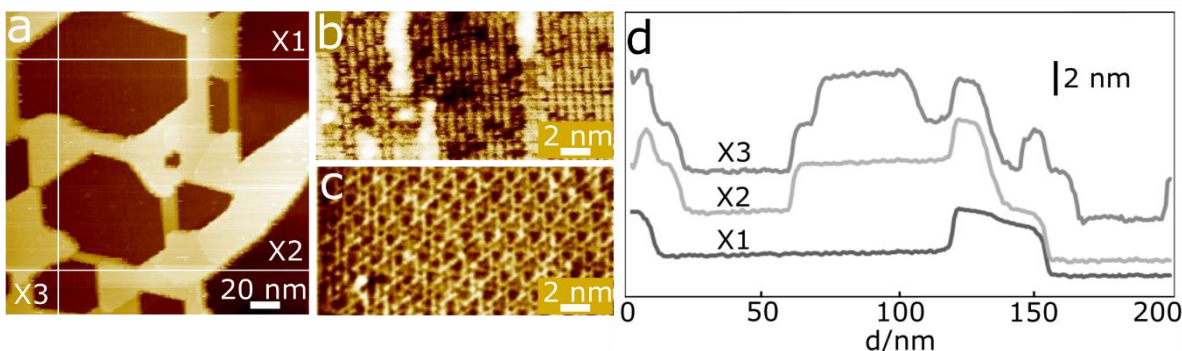
felső Rh teraszhoz viszonyítva), amely részben az Au nagyobb atomsugarához és feltehetően elektronikus okokhoz rendelhető. Mindkét hőmérsékleten elmondható, hogy az Au fázis jól elkülönül a Rh hordozótól. A 600 K-en leválasztott Au esetében ((c) kép) jelentős változásként figyelhető meg a kémiai kontraszt és a hullámos oldalszerkezete megjelenése a lépcsőéleknél és a nanorészecskéknél. Ez a megfigyelés az Au és a Rh jelentősebb felületi keveredését engedi feltételezni. Tovább növelve a párologtatási mintahőmérsékletet 700 K-re, az Au nukleáció kizárólag a lépcsőéleknél következik be ((d) kép), ezen felül jelentős lehet a felületi ötvöződés. A teraszokon látható kisebb kör alakú $\sim 0,04$ nm magasságú világosabb képződmények feltehetően a nem egyenletes Au-Rh (rendezetlen) felületi ötvöződéssel magyarázhatók.

5.2. $\text{TiO}_2(110)$ felületen létrehozott Au-Rh kétfémes rendszer viselkedése

5.2.1. A w- $\text{TiO}_{-1,2}$ kocsikerék szerkezet vizsgálata

A korábban elsőként Szegeden megfigyelt és jellemzett w- $\text{TiO}_{-1,2}$ UTO szerkezetet illetően ebben a fejezetben egy pontosabb leírást kívánok adni¹⁰⁵. Ez az ultravékony oxidfilm úgy áll elő, hogy a $\text{TiO}_2(110)$ hordozóra párologtatott néhány MRE mennyiségű ródiumot hőkezeljük 900 K – 1100 K hőmérsékleten. Ennek hatására Rh(111) fedőlappal rendelkező nagy átmérőjű (10 nm – 20 nm) hexagonális körvonalú nanorészecskék alakulnak ki, amelyek a korábban leírt dekorálódási folyamat eredményeként $\text{TiO}_{-1,2}$ fedőréteget is hordoznak. A kiindulási Rh borítottság növelésével (5 – 30 MRE) kiterjedt $\text{TiO}_{-1,2}$ réteggel dekorált Rh(111) nanolapokat mutató szalagszerű Rh hálózat is kialakulhat oly módon, hogy a $\text{TiO}_2(110)$ felület jelentős (20 – 50 %) része szabadon marad (lásd lentebb). Az alábbiakban bemutatott STM vizsgálatok szempontjából ez azért előnyös, mert a dekorált fedőlapon maradvány laterálisan széles tartományban változtathatjuk a leképezés helyét anélkül, hogy a vizsgálandó dekorációs oxidréteget elhagynánk. Szeretném kiemelni, hogy az UTO réteg szerkezetére vonatkozó végkövetkeztetésekhez elengedhetetlen volt a kutatócsoportunkban végzett XPS és LEIS mérési eredményekre és a Cseh Tudományos Akadémián dolgozó kolléga által végzett elméleti számításokra támaszkodni^{114,117}.

A tiszta rutil-felületre ~320 K-en 7 MRE ródiumot választottam le. A depozíciót követően a rendszert 1050 K-en termikusan kezeltem 10 percig. A 29. ábra (a) felvételén látható, hogy szalagszerű Rh hálózat alakult ki, amely kiterjedt 50-100 nm²-es sík felületi lapokkal rendelkezett, amelyet az (a) képen felvett (d) vonalmenti magasságprofilok szemléltetnek.

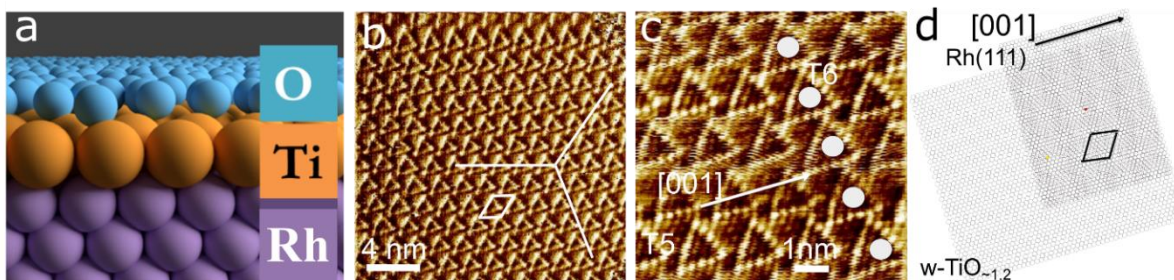


29. ábra (a) Nagyléptékű STM kép, amely a $\text{TiO}_2(110)$ felületre 7 MRE Rh leválasztása (320 K) és az ezt követő hőkezelés (1050 K) után készült. (b) A fedetlen $\text{TiO}_2(110)$ teraszokon és (c) a Rh hálózaton készült nagyfelbontású STM képek. (d) Az (a) felvételhez tartozó magasságprofilok. Képméret: (a) 200×200 nm², (b,c) 20×10 nm², felvételi paraméterek: $V_b=1,5\text{V}$ $I_a=1\text{ nA}$ és (c) $V_b=0,5\text{V}$ $I_a=15\text{ nA}$.

Az (a) felvételen a világosabb területek a ródiummal fedett, míg a sötétebb területek a fedetlen titán-dioxid területeknek felelnek meg. A (b) képen látható titán-dioxid nagyfelbontású felvétele, ahol az $5f$ Ti atomi sorok a $[001]$ kristálytani irányban futnak. A (c) képen a hordozott Rh(111) részecskék legkülső atomi rétegének szerkezete látható, amely nem hasonlít a fém (111) elrendezésre. Ennek oka, hogy a ródium nanorészecskék dekorálódnak a titán-dioxid redukáltabb atomi vastagságú fázisával.

Korábbi ismereteink alapján a dekoráló oxidréteg kiépülésének szekvenciája alulról Rh-Ti-O, amely a 30. ábra (a) golyómodelljén is látható. Az összetett dekorálási folyamat részletes tárgyalása az irodalmi részben található (4.4.6 fejezet). A 30. ábrán bemutatott (b) és (c) STM felvételeken a w -TiO $_{-1,2}$ réteg látható közel atomi léptékű felbontásban. A réteg rendelkezik egy nagyléptékű periodicitással, amely a Rh(111) és a Ti rácsok egymásra épüléséből és a két rács eltérő rácsállandójából adódik, amely 0,269 nm és 0,320 nm. Ezen felül a kiépülési folyamat során a Rh(111)-hez viszonyítva a Ti rács ~ 2 -3 fokban elfordulást is szenved. Ennek következtében egy moiré típusú szerkezetként értelmezhető szuperrács jön létre, melynek rácsállandója $1,66 \pm 0,05$ nm és a (d) kép szemlélteti. Ez adja a kocsikerék középpontok közti átlagos távolságot és a szuperrács elemi cella oldalának hosszát, amely a 30. ábra (b) és (d) képein látható.

A (c) képen minden egyes pont egy Ti ionnak felel meg (lásd lejjebb is 31. ábra (b)). Az egyes pontok között jelentkező sötétebb és világosabb kontrasztot, a felvétel kémiai kontrasztját



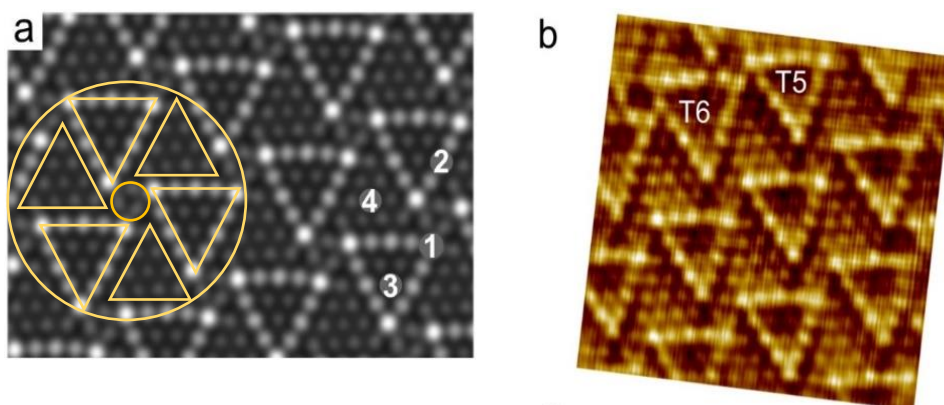
30. ábra (a) TiO $_{-1,2}$ réteg kiépülésének golyómodellje (b)TiO $_{-1,2}$ oxidréteg konstans magasságú (ch)STM felvétele (c) TiO $_{-1,2}$ oxidréteg (ch) atomi felbontásban, melyen látható az öt, illetve hat Ti ionból álló szabályos háromszög (d) a Rh(111) és w -TiO $_{-1,2}$ rácsok egymásra épülése és kialakuló Moiré szerkezet, amely a réteg nagyléptékű periodicitását adja. Képméretek: (b) 20×20 nm 2 , (c) 8×8 nm 2 , $V_b = 0,5$ V $I_a = 10$ nA.

a Ti ionok eltérő oxidációs kémiai állapota eredményezi. Az elméleti modell szerint a háromszögek oldalait alkotó Ti ionokat (világosabb pontok) felülről négy darab oxigénion koordinálja, míg a többi Ti ionhoz három darab oxigén koordinálódik. Ez adja a réteg tört Ti:O $_{-1,2}$ sztöchiometriáját és a periodikusan inhomogénebb felületi potenciált. A réteg szerkezetét illetően a szabályos háromszögek oldalai állhatnak öt, illetve hat Ti ionból (T5 és T6), amint azt a 30. ábra (c) és 31. ábra (b) STM felvételei szemléltetik. A két szerkezet egyszerre

(egymás mellett) fordul elő, de a hat ionból álló háromszögek száma a termikus kezelések hosszával és a hőmérséklet növelésével nő, amelyből arra lehet következtetni, hogy az öt Ti ionból álló forma termodinamikailag stabilisabb, hiszen a hat ionból álló szerkezet létrehozásához extra energia (magasabb hőmérséklet) befektetése szükséges. Mindkét esetben a rétegben lévő Ti ionok átlagos távolsága $0,32 \pm 0,01$ nm hexagonális elrendezésben.

A 31. ábrán párhuzamba állítom az STM felvételek figyelembe vételével felállított szerkezeti modell alapján elméleti számítással szimulált (a) és a ténylegesen kísérletileg az STM módszerrel detektált (b) atomi felbontású felvételt a w-TiO_{-1,2} oxidrétegről¹¹⁷. A következő fontos egyezéseket láthatjuk:

- a) szabályos háromszögek, melyek öt pontból állnak;
- b) világosabb kontraszt a háromszögek csúcsainál;
- c) a hexagonális rács minden egyes pontja látható (nincs Ti ion hiányhely „pikolyuk”);
- d) megfigyelhető az ideális hexagonális elrendezéstől való eltérés a világos és sötét kontrasztot mutató pontok esetében.



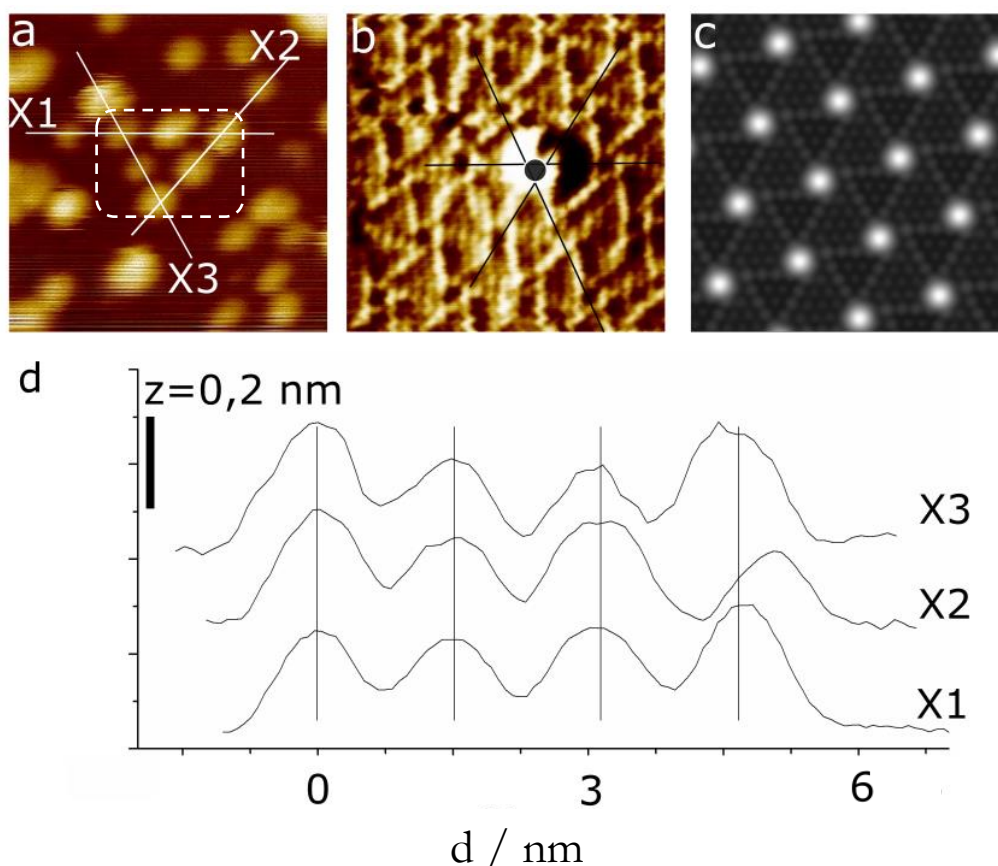
31. ábra Az elméleti szimulációval előállított (a) és a konstans üzemmódban felvett (ch) STM felvétel (b)-(5×5 nm²). Az (a) képen sárga színnel a „kocsikerék” szerkezetet kiemeletem. Az (a) kép forrása: hivatkozás ¹¹⁷.

A szimulált STM felvételen (a) sárga színnel a „kocsikerék” szerkezet került bejelölésre. Elméleti számolásokkal a hat Ti ionból álló szerkezetet is sikerült kimutatni, amely ugyanilyen jó egyezést mutatott, viszont nem kerül bemutatásra a disszertációban.

5.2.2. Az arany szobahőmérsékleti nukleációja w-TiO_{-1,2} oxidrétegen

Feltételeztem, hogy a kocsikerék középpontok, azaz a szabályos háromszögek csúcsainak érintkezési tartományai speciális hibahelyként (csapdahelyként) is viselkedhetnek a felületre érkező fématomok tekintetében, hiszen ezekben a tartományokban megtörik az egyébként is inhomogenitásokat mutató felületi potenciál. Az alábbiakban ezt a jelenséget kívánom igazolni STM felvételekkel.

A szegedi STM berendezéssel elérhető legalacsonyabb minta-hőmérsékleten (~ 298 K) választottam le nagyon kis mennyiségű ($\sim 0,05$ MRE) aranyat a Rh(111) lapokon kialakult $w\text{-TiO}_{1,2}$ rétegre, amelynek eredményei a 32. ábra (a) és (b) felvételein láthatók. Az STM felvételekkel detektált méretük alapján az Au nanorészecskék 6-8 arany atomból állnak és jól láthatóan $\sim 1,77 \pm 0,05$ nm átlagos távolságra (lásd: (d) magasságprofil) periodikusan, hexagonális elrendezésben helyezkednek el egymástól. Ez a távolság jó közelítéssel megegyezik a szupercella rácsállandójával, ill. kocsikerék középpontok egymástól mért átlagos távolságával. A (b) konstans magasságú, atomi felbontású STM felvételen kétséget kizáróan látható, hogy a 298 K-en a kocsikerék szerkezetű $\text{TiO}_{1,2}$ rétegre leválasztott arany a kocsikerék középpontjaiban adszorbeálódik és a réteg felett helyezkedik el, átlagos magassága $0,23 \pm 0,02$ nm (vagyis 1 atomi rétegűek). A számítással szimulált STM képen (c) látható, hogy a felületre helyezett Au atomok a rendszer energetikai relaxációját követően ugyanezekben a helyeken kötődnek meg. Az elméleti számítások tehát megerősítették azt az STM mérésekből levont következtetést, amely szerint a



32. ábra (a) konstans áramú (cc) STM felvétel a $w\text{-TiO}_{1,2}$ rétegről 0,05 MRE Au adszorpciót követően (298 K) (b) Konstans magasságú (ch) STM felvétel, amely az adszorbeált Au pozícióját mutatja a rétegen; (c) számítással szimulált STM felvétel az Au preferált adszorpció centrumáról (d) Az (a) felvételen jelölt helyeken felvett magasságprofilok. Képméret: (a) 10×10 nm², (b) 7×7 nm². Felvételi paraméterek: $V_b = 0,5$ V $I_a = 10$ nA. A (c) kép forrása: hivatkozás ¹¹⁷.

kocsikerék középpontok az UTO réteg preferált nukleációs helyei. Amint azt már a 4.4.6 fejezetben is említettem, ezen jelenség nanotechnológiai lehetősége és jelentősége abban áll, hogy a szupercellák periódusában tudjuk megszabni az Au (és egyéb fémek) nanorészecskék elhelyezkedését (nanotemplát), s egyben igen szűk méreteloszlást is el lehet érni.

5.2.3. Az arany termikus viselkedés a w-TiO_{~1,2} rétegen

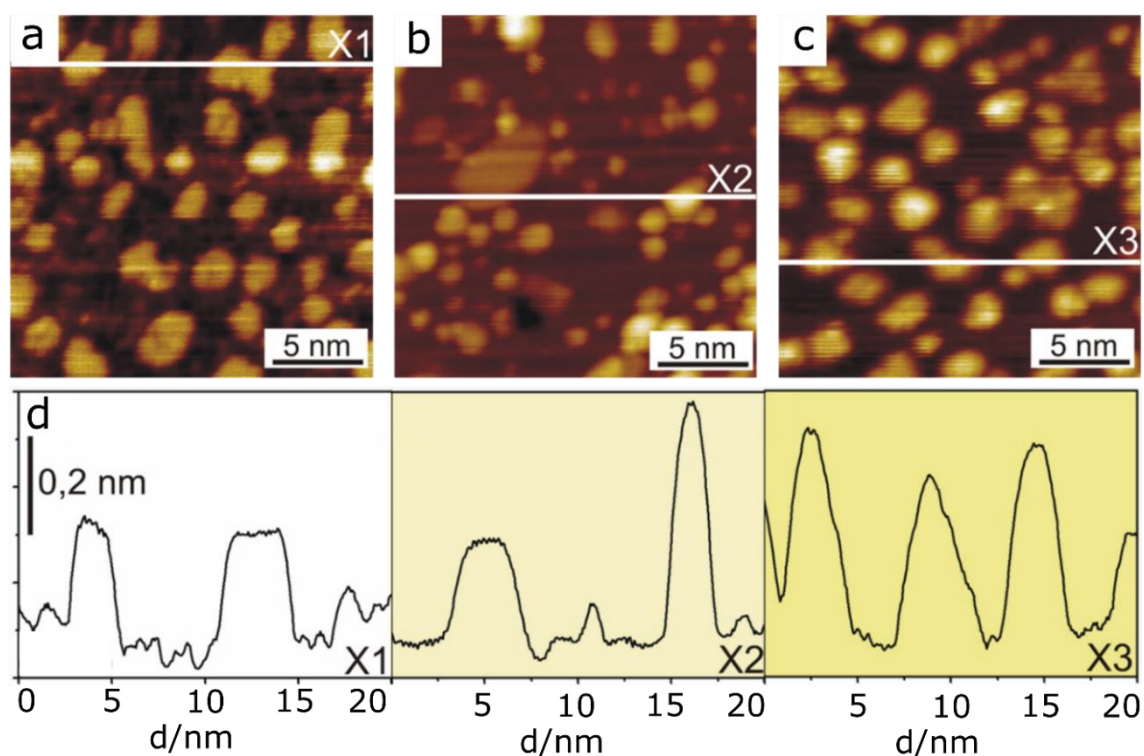
Általános érvényű, hogy a felületi nukleációs folyamatokat és a részecske növekedést a fém- vagy oxidszubsztrát hőmérséklete jelentősen befolyásolja. Nyilvánvaló az is, hogy a termikusan aktivált szinterelődés megértéséhez az elemi felületi-diffúziós lépések ismerete feltétlenül szükséges. Különösen bonyolulttá válik a helyzet, ha a fémfelületet egy ultravékony oxidfilm borítja, hiszen az atomi vastagságú réteg nem áthatolhatatlan (még ha a hibahelektől el is tekintünk) a felvitt fématomok szempontjából. A konkrét rendszerünk esetében is felmerül a kérdés, hogy az Au-atomok milyen mértékben maradnak az UTO film felületén kívül, illetve szinterelődnek termikusan ott anélkül, hogy átdiffundálnának az oxidfilmet hordozó Rh(111) laphoz. Az alábbi pásztázó alagútmikroszkópiai méréseimmel ezekre a kérdésekre keresem a választ.

Kísérleteimben először azt vizsgáltam, hogy a w-TiO_{~1,2} rétegre leválasztott arany anyagtranszport folyamatait milyen mértékben befolyásolja a minta (Rh(111) krisztallitlapon hordozott w-TiO_{~1,2} UTO film) hőmérséklete. A 33. ábrán az látható, hogy a 0,3 MRE Au eltérő hőmérsékleteken (300 K, 400 K, 500 K) végzett leválasztását követően mit mutat az Au nanorészecskék morfológiája az oxidrétegen. Az (a) felvételen látjuk, hogy 300 K esetén a nukleálódott Au nanorészecskék a rétegen felül elhelyezkedve találhatók. Ezt az (a) felvétel alatt található magasságprofil bizonyítja (d), amely az (a) képen az X1 jelzésű vonal mentén lett rögzítve. Jellemzőként kijelenthető, hogy az Au nanorészecskék homogén eloszlásúak és kétdimenziós nanolapok formájában helyezkednek el a felületen. Átlagosan 2-4 nm-es átmérővel rendelkeznek és minden esetben egy atomi vastagságúak, amely leolvasható a magasságprofilról ($0,24 \pm 0,01$ nm). Ez az érték megfelel a tömbi Au(111) egykristály rétegek közötti távolságának.

Amikor 400 K-en tartva a minta hőmérsékletét választjuk le a 0,3 MRE aranyat, két különböző magassággal rendelkező Au nanorészecskéket találunk (33. ábra (b)). Itt is látható $0,23 \pm 0,01$ nm magasságú kiterjedt (3-4 nm) 2D nanorészecske, amely tehát a TiO_{~1,2}-rétegen kívül elhelyezkedő egyréteges Au krisztallitokhoz rendelhető. Ugyanakkor láthatunk $0,46 \pm 0,02$ nm-es magasságú 3D jellegű kétréteges Au részecskéket is, amelyek laterális kiterjedése jóval kisebb (~2 nm). Ebben a hőmérsékleti tartományban tehát a nanorészecskék igen változatos morfológiát (2D lap, ~3D részecske) mutatnak. Az 500 K hőmérsékletű felületre leválasztott

0,3 MRE Au esetében nagyrészt $0,37 \pm 0,04$ nm magasságú és átlagosan 2-3 nm átmérőjű Au részecskék képződnek.

A fentiekben tehát láttuk, hogy az UTO filmen elhelyezkedő egyréteges Au nanorészecskék magassága $0,24 \pm 0,01$ nm körül változik, míg ugyanebben az esetben a kétréteges nanorészecskék jól definiált $0,46 \pm 0,02$ nm-es magasságot mutatnak ((a), (b) kép). A (c) ábrán azonban a jellemző magassági érték $0,37 \pm 0,04$ nm, ami 1,5 atomi rétegnek felelne meg. Az értelmezéshez figyelembe kell vennünk azt a kiegészítő információt, hogy az ilyen típusú w-TiO_{~1,2} UTO filmek STM módszerrel meghatározott vastagsága 0,1 nm körüli érték^{117,133}. Ezek alapján a szokatlan magassági érték lehetséges magyarázata az, hogy 500 K-en leválasztva az aranyat a rétegre az Au leszorítja az oxidfilmet és közvetlenül az alatta fekvő Rh(111)-hez kötődik kétréteges Au nanokristallit formájában. Ebből viszont arra következtethetünk, hogy

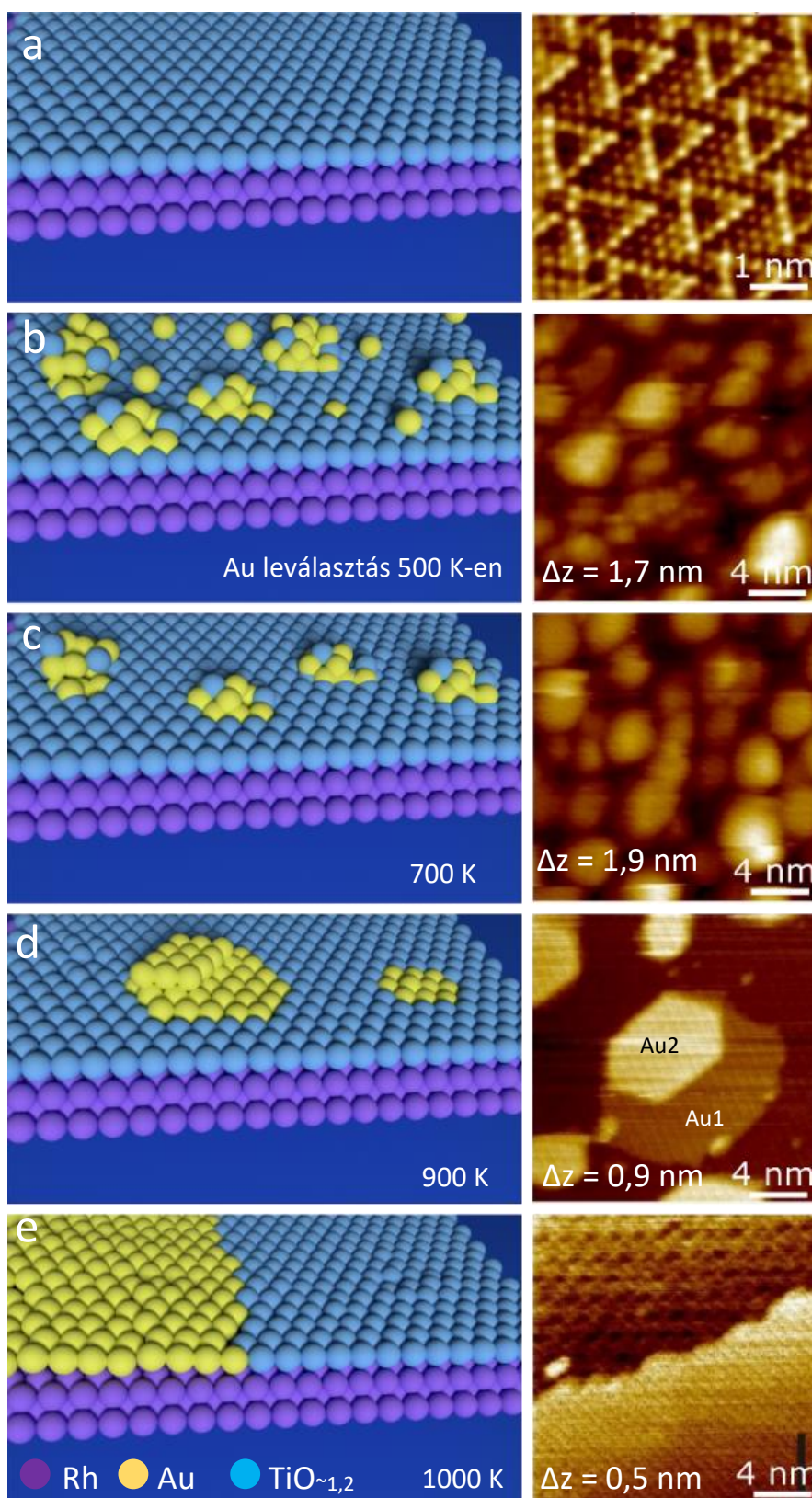


33. ábra STM felvétel (cc), a TiO_{~1,2} rétegről 0,3 MRE Au adszorpciót követően (a) 298 K-en (b) 400 K-en (c) 500 K-en. (d) az egyes állapotokhoz tartozó magasságprofilok a jelölt helyeken. Képméret: (a-c) 20×20 nm², felvételi paraméterek: V_b=1,5 V I_a=0,1 nA.

a w-TiO_{~1,2} UTO filmre párologtatott Au atomok már 400 K -500 K hőmérsékleti tartományban átdiffundálnak a rétegen¹²¹. Ez a nagyon érdekes kicserélődési folyamat igen heterogénné teszi az eredetileg folytonos oxidfilmmel dekorált Rh felületet. Ennek számos katalitikus vonatkozása is lehet, például az, hogy a felületi Au adalék nem csupán kémiai szempontból változtatja meg a Rh katalizátorok felületét, hanem szerkezeti hatást is kifejthet már viszonylag alacsony hőmérsékleten.

A továbbiakban azt kívánom tanulmányozni, hogy az 500 K mintahőmérsékleten arannyal exponált felületen (csak a Rh(111) krisztallitlapkákat borító w-TiO_{-1,2} UTO film változásaira koncentrálva) a hőkezelés hatására milyen morfológiai változások detektálhatók STM módszerrel. A 34. ábrán 3D golyómodellekkel és STM felvételekkel mutatom be, hogy a w-TiO_{-1,2} rétegre (a) a korábbiaktól eltérően kissé nagyobb mennyiségű arany (1,5 MRE) 500 K-en történt leválasztása (b) és az ezt követő 700 K (c), 900 K (d), és 1000 K (e) hőmérsékleteken végzett hőkezelések (10 perc) után milyen változások észlelhetők.

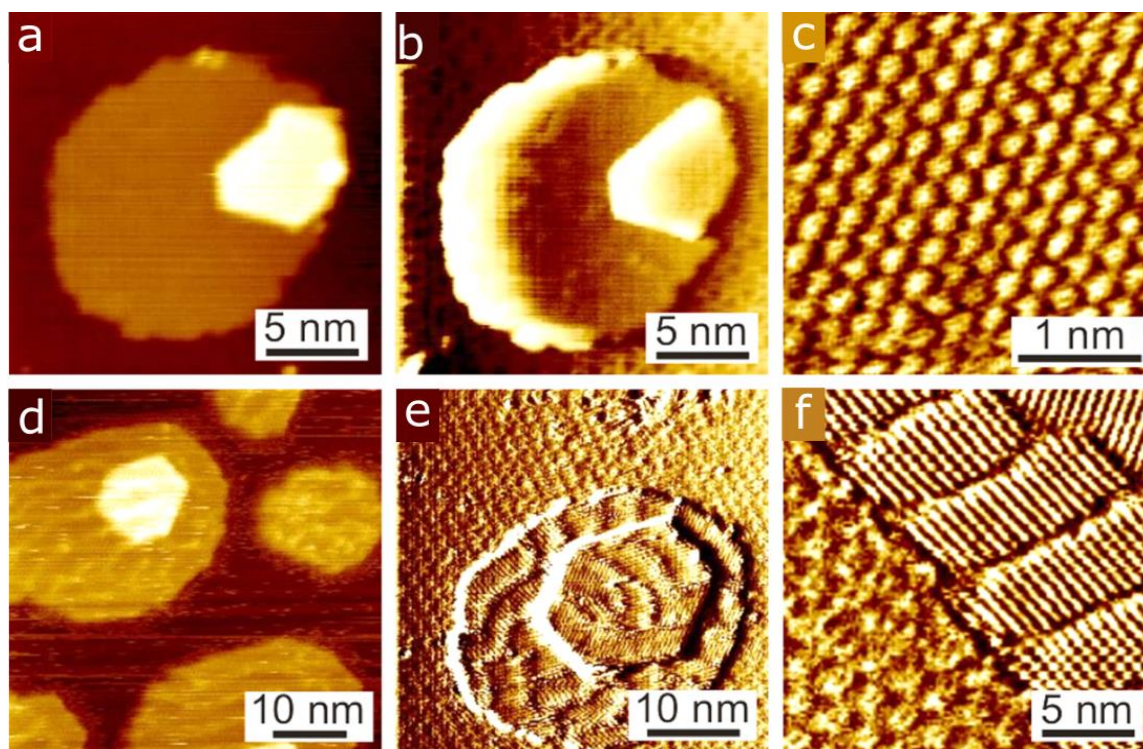
Megfigyelhető, hogy kezdetben (500 K) az arany nanorészecskék véletlenszerűen nukleálódnak a felületen és háromdimenziós morfológiát mutatnak (b). Mivel a fejezet első részében már láttuk, hogy az Au atomok 500 K-en képesek átdiffundálni az UTO filmen (sőt leszorítják azt), így ez a morfológiai állapot egy rétegében kevert felületként értelmezhető, ahol az Au legnagyobb része a Rh(111) hordozó réteghez kötődik és több réteg magasságú Au nanorészecskéket képez. A nagyobb nanorészecskék STM képek alapján meghatározott magassága $1,2 \pm 0,05$ nm, ami 3-4 atomi rétegnek felel meg. Az egyes képeken jelöltem az egész képre vonatkozó legnagyobb és legkisebb magassági érték közötti különbséget (korrugáció - Δz), amely ugyan jelzi a részecskék magasságváltozásának tendenciáját, de nem az egyedi részecskékre vonatkozik. A következő hőkezelés (700 K) hatására a felület jellemző morfológiája nem változik jelentősen (c), vagyis a diffúziós folyamatok eléggé gátoltak. Általában a termikusan indukált Ostwald-érési folyamatban a felületen a részecskék átlagos mérete növekszik, míg számuk csökken. A 900 K hőmérsékleten végzett hőkezelés után azonban nagyon drasztikus morfológiai változást láthatunk (d). A korábban 3D-os Au nanorészecskék szétterülnek miközben egy Ostwald-érési folyamat és végbe megy, tehát csökken a részecskék száma. A magassági mérések alapján egy, ill. két atomi rétegből álló 2D-os arany nanolapokat képeznek, melyek közel szabályos hexagonális morfológiával rendelkeznek. Tehát a 700 K – 900 K hőmérsékleti tartományban egy 3D→2D átmentet figyelhetünk meg. Megemlítem, hogy a fentiekkel ellentétben a tiszta TiO₂(110) hordozó felületén az arany a klasszikus Ostwald-érési folyamatot mutatja az 500 K – 1000 K tartományban (itt nem közölt mérések)¹³⁵. A (d) felvételen egy olyan szabályos hexagonális körvonalú Au nanorészecske figyelhető meg, amelyet részlegesen egy második Au réteg borít (Au1 és Au2). A két arany réteg magasságát meghatározva ugyanazt az érdekességet találtam, mint amit már a fejezet elején is leírtam, nevezetesen, hogy az Au1 alsó réteg magassága kb. 1,5 nm míg az Au2 réteg magassága kb. 0,25 nm. Ez még jobban megerősíti azt a fenti feltételezést, hogy az Au lokálisan kiszorítja w-TiO_{-1,2} UTO filmet és közvetlenül a Rh(111) laphoz kötődik. 1000 K-en termikusan kezelve a rendszert, további felületi szinterelődést detektáltam az Au réteg vonatkozásában, melynek során egyatomi



34. ábra A w-TiO_{1,2} UTO filmen adszorbeált Au termikus viselkedésének jellemzése. (a) a kiindulási w-TiO_{1,2} réteg atomi felbontásban (ch kép), (b) 500 K-en 1,5 MRE Au leválasztása után és (c-e) 10 perc termikus kezeléseket (700 K, 900 K és 1000 K) követően (cc képek). Bal oldali 3D sematikus golyómodell színei: Rh – lila, TiO_{1,2} – világos kék, Au – sárga. Képméret: (a) 5×5 nm², felvételi paraméterek: V_b=0,5 V I_a=30 nA. (b-e) 20×20 nm², V_b=1,5 V I_a=0,1 nA.

vastagságú arany film alakul ki, amely egy 1D-os határvonalat képez a $\text{TiO}_{-1,2}$ réteggel - (e) kép. Az így előállított anyagi rendszer kitűnő oxid-fém határfelületi modellrendszerként alkalmazható heterogén katalitikus gázadszorpció vizsgálatokra (lásd lejjebb)¹³⁵.

Az alábbiakban a 35. ábrán bemutatott kezelések során kialakuló és a fentiekben ismertetett nagy kiterjedésű (10-20 nm átmérő) egy-két réteges Au nanolapok atomi léptékű szerkezetét kívánom bemutatni. Ezek a mérések összefüggésben vannak ugyan az 5.1. fejezetben tisztá Rh(111) egykristály felületére leválasztott Au termikus viselkedésével, de mivel a jelen fejezetben a TiO_2 egykristályon létrehozott Rh nanorészecskéken (UTO filmmel dekorált) történt az Au leválasztása, így az anyagszerkezeti finom részletek eltérőek. Az eltérés okát alapvetően az adja, hogy jelen esetben a 2D Au kristallitok a folytonos w- $\text{TiO}_{-1,2}$ UTO film felszakításával, ill. a ráadott Au által történt kiszorításával jönnek létre. A vizsgálataim során figyeltünk arra, hogy két eltérő felületi szerkezet is megjelenhet a 2D Au nanolapok tekintetében (35. ábra). Mindkét esetben körülbelül 0,5 MRE aranyat választottam le az előzőekhez hasonló eljárással, úgy, ahogyan a 34. ábra (d) képen látható kétréteges Au nanolapka szerkezet kialakul.



35. ábra (a) A Rh(111) lapkával pszeudomorf második Au réteggel részlegesen fedett Au nanolapka (cc) felvétele és (b) ugyanazon állapot (ch) módban 0,5 MRE borítottság esetén. (c) atomi felbontás az Au nanolapkán-(1×1) szerkezet. (d-e) a részben kétréteges (2×1) rekonstrukciót mutató Au nanolapok >0.7 MRE borítottság esetében (cc) és (ch) felvételek, (f) atomi felbontás a (2×1) szerkezetről és a kialakuló 1D fém-oxid határvonalról. Képméret és felvételi paraméterek: (a,b) 20×20 nm² V_b=1,5 V I_a=1 nA. (c) 3×3 nm², V_b=0,5 V I_a=10 nA. (d-e) 40×40 nm² V_b=1,5 V I_a=1 nA. (f) 20×20 nm², V_b=0,3 V I_a=10.

A 35. ábra (a) képe konstans áram (cc) módban lett felvéve, ugyanezen állapothoz tartozó konstans magasságú (ch) felvétel a (b) képen látható. Az utóbbi felvételen kivehető az Au kristallitot körülvevő oxidfilmre emlékeztető kocsikerék szerkezet. Megfigyelhető az is, hogy az első Au réteg részlegesen fedett egy második Au réteggel is. Az első Au rétegen, amely a fentiek alapján tehát közvetlenül a Rh kristallit (111) fedőlapjához kötődik sikerült ch üzemmódban atomi felbontást elérni - (c) kép. A rácsállandó meghatározása alapján kiderült, hogy ebben a szerkezetben a szomszédos arany atom-atom távolság $0,26 \pm 0,01$ nm, amely jobban megfelel a Rh-Rh rácstávolságnak (0,269 nm), mint az Au(111) Au-Au atomi távolságnak (0,298 nm) és így az 5.1. fejezetben leírtaknak megfelelően (1×1) rendezettségű pseudomorf növekedést látunk.

Ezen egyszerűnek mondható (1×1) -es szerkezet mellett azonban detektáltam egy komplexebb atomi szerkezetet is, amelyet a 35. ábrán (d-f) mutatok be. Már a (d) cc képen is észrevehető, hogy a 2D Au nanolapok halványan előtűnő magasságváltozást mutatnak, de ez az érzékenyebb felbontású ch képen (e) már egyértelműen látszik. Felhívom ismét a figyelmet arra, hogy az Au részecske körül a kocsikerék szerkezet (oxidfilm) egyértelműen látszik. Tovább javítva a felbontást és növelve a detektálás nagyítását az (f) képen láthatjuk, hogy ez a felületi szerkezet párhuzamos sorokból álló doméneket tartalmaz. A sorok átlagos távolsága $0,47 \pm 0,02$ nm, a domének kb. 5×10 nm² kiterjedésűek. Jól látható, hogy ezen domének folytonossága 5-6 nanométerenként megtörik és sok esetben fél soros eltolással 60°-kal, illetve 120°-kal folytatódik tovább. Az (f) képen kb. az átló mentén található a részecske széle, vagyis a kép bal alsó felén már a w-TiO_{~1,2} UTO film kocsikerék szerkezete látszik.

A korábbi (5.1.1.) fejezetekben leírt Au-Rh rendezett felületi ötvözet szerkezetére szeretnék visszautalni, ahol láthattuk, hogy bár az Au nem képez tömbi ötvözetet a Rh-al, az ötvöződés 1-2 atomi réteg vastagságban mégis lehetséges. Azt is megállapítottam korábban hogy egy optimális Au borítottságnál ($\sim 0,8$ MRE) és az alkalmazott termikus kezeléstől függően (2×1) -es szerkezetet mutató rendezett domének alakulnak ki a felületen, melyek átlagos sortávolsága 0,47 nm volt. A korábban leírt modellel való kiváló egyezés miatt a (d-f) képeken látható szerkezetet is (2×1) -es Au-Rh rendezett felületi ötvözetként azonosíthatjuk. Az (f) képen jól látható, hogy az UTO filmbe ágyazott Au nanolapka határvonal élesen kirajzolódik ¹¹⁴.

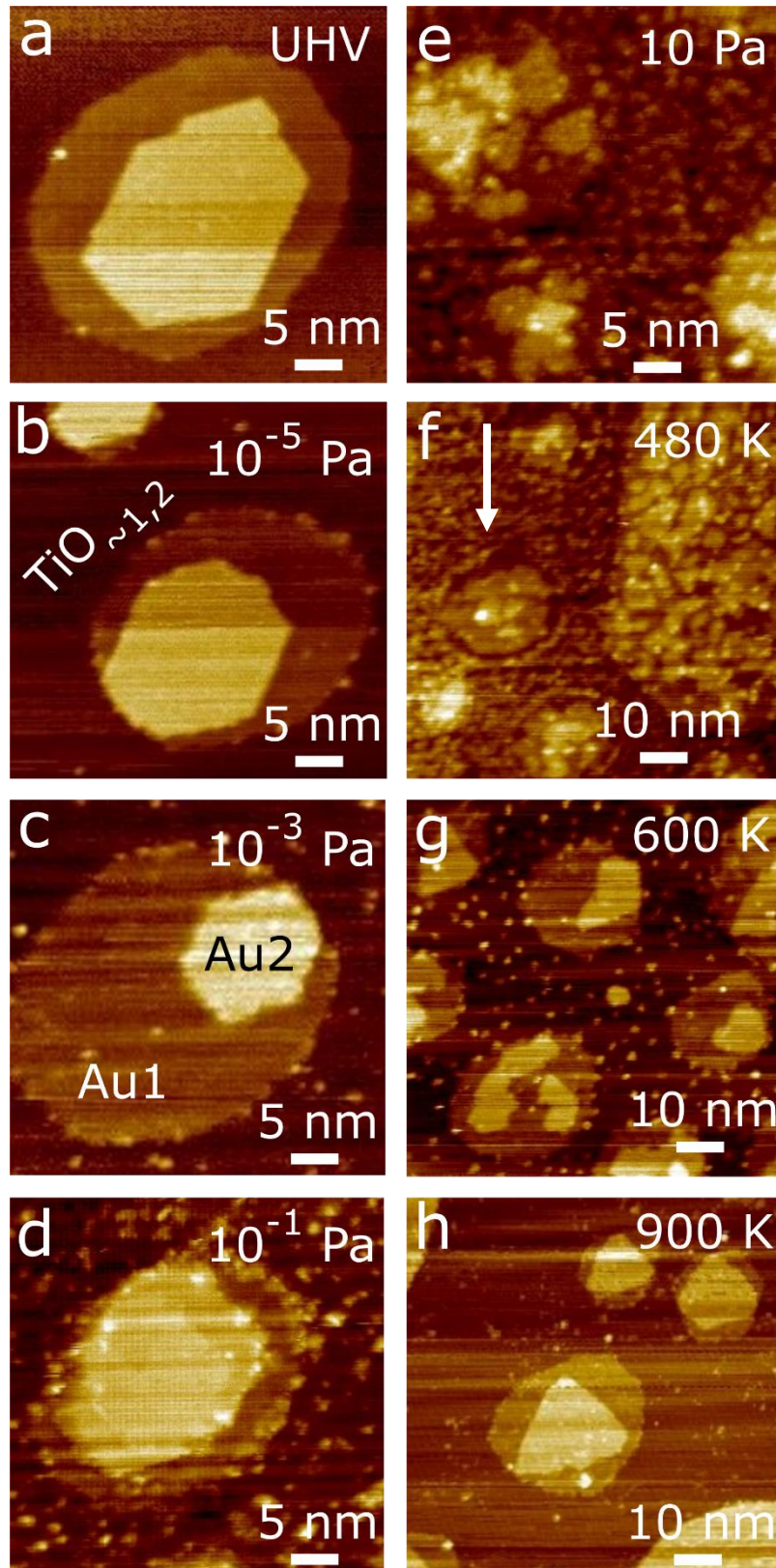
5.2.4. CO adszorpciójának vizsgálata w- $\text{TiO}_{-1,2}$ oxidréteggel határolt hordozott Au nanorészecskéken

A jelen fejezetben demonstrálom, hogy az előzőekben ismertetett $\text{TiO}_{-1,2}$ oxidrétegbe ágyazott Au nanorészecskék ténylegesen kiváló 2D modellrendszert biztosítanak gázadszorpció vizsgálatokra.

A korábbi fejezetben leírtaknak megfelelően a w- $\text{TiO}_{-1,2}$ dekorációs réteggel fedett ródium nanorészecskék felületére 1,5 MRE aranyat választottam le 500 K-en, majd a rendszert 10 percig 900 K-en fűtöttem vákuumban. Ennek megfelelően egy (Au1), illetve részlegesen második réteggel (Au2) fedett, dekorációs w- $\text{TiO}_{-1,2}$ réteggel körülzárt Au nanolapkák alakultak ki a felületen. Ezt a kiindulási állapotot a 36. ábra (a) felvétele szemlélteti. A gázadszorpciót az STM vákuumkamrájától leválasztható reakciókamrában végeztem, minden esetben az elérhető legalacsonyabb hőmérsékleten, amely 298 K volt. Fontos megjegyezni, hogy a 36. ábrán bemutatott sorozatban az egyes állapotok között a mintát ki kellett vennem az STM-fejből, így természetesen minden esetben változott az a terület, amelyet az STM-mel leképeztem. Ennél fogva a részecskék méretében megfigyelhető esetleges változások nem szolgáltatnak szignifikáns információt („in-situ” mérési körülményeknél ez másként lenne). Látható, hogy 10^{-5} Pa nyomáson végzett 10 perc CO adszorpció nem idézett elő jelentős morfológiai változásokat (b). A dekorációs $\text{TiO}_{-1,2}$ rétegen 10^{-3} Pa (10 perc) expozíciót követően jelennek meg először pöttyyszerű képződmények, amelyek 10^{-1} Pa nyomáson történt kezelés után válnak jellemzővé. A (c-d) képeken jól látható, hogy a pöttyök számossága növekszik a nyomás emelkedésével és pöttyök jelennek meg mind az Au rétegek széleinél, mind a $\text{TiO}_{-1,2}$ rétegen. Feltételezhetően a nanopöttyök néhány atomból álló Au nanorészecskék, melyek átlagos magassága $0,24 \pm 0,05$ nm. Az UTO rétegre kihordott Au nanorészecskék kialakulása magyarázható azzal a feltételezéssel, hogy az Au- $\text{TiO}_{-1,2}$ határon Rh-CO kötés alakul ki, amelynek adszorpció hője elég nagy lehet ahhoz, hogy indukálja az Au atomok diffúzióját a felületen.

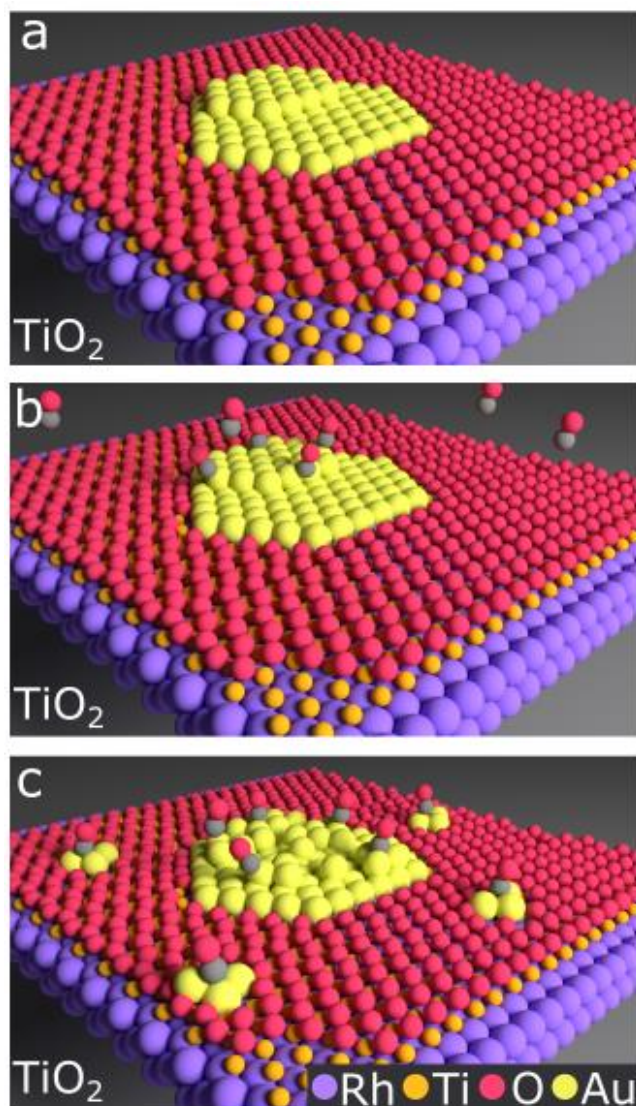
Egy másik lehetséges magyarázat az Au-CO komplex képződése, amely mobilisan képes vándorolni a felületen¹³⁶, mely esetben az Au nanorészecske alulkoordinált kötőhelyei (lépcső atomok) az aktívabbak. Tovább növelve a nyomást 10 Pa esetén már igen jelentős szerkezeti változásokat figyelhetünk meg((e) kép): (i) a második arany-réteg (Au2) szétesik, (ii) egy új, harmadik Au réteg (Au3) képződik, (iii) mélyedés képződik az Au- $\text{TiO}_{-1,2}$ határ közelében, (iv) az eredetileg jól rendezett $\text{TiO}_{-1,2}$ réteg feldurvul. A folyamatot a 37. ábrán golyómodellel szemléltetem.

Annak érdekében, hogy jobban láthatóvá váljanak a felületen bekövetkezett változások, termikusan kezeltük a rendszert a fenti CO expozíció sorozatot követően (10 Pa). A rendszer



36. ábra (a) a $\text{TiO}_{\sim 1,2}$ rétegre 500 K-en leválasztott és 900 K-en fűtött Au nanorészecskék (1,5 MRE) - kiindulási helyzet $p=10^{-8}$ Pa (UHV), (b) $p=10^{-5}$ Pa CO adszorpció 298 K-en, (c) $p=10^{-3}$ Pa CO adszorpció 298 K-en, (D) $p=10^{-1}$ Pa és (E) $p=10$ Pa CO expozíció 298 K-en, (F-H) 10 perc 470 K, 600 K, 900 K termikus kezelés UHV-ban. Képméret (a-e): $40 \times 40 \text{ nm}^2$, (f-h): 800 nm ; felvételi paraméterek: $V_b=1,5 \text{ V}$ $I_a=0,1 \text{ nA}$.

mérsékelt rendeződése történik meg 10 perc 480 K fűtés után, amely állapot a 36. ábra (f) képen látható. A nanolapkákban a második arany-réteg (Au2) egyértelműen szétarabolódott. A mintát 600 K-en fűtve látható, hogy a harmadik arany-réteg (Au3) teljes mértékben eltűnik és ezen a hőmérsékleten megkezdődik a második arany-réteg (Au2) szerkezeti rendeződése. Ezzel egyidőben a $\text{TiO}_{\sim 1,2}$ rétegen korábban kialakult Au nanopöttyök számossága csökken, míg méretük növekszik. Ezeket a változásokat termikusan indukált anyagtranszport folyamatokként értelmezhetjük. A 36. ábra (h) képe szemlélteti, hogy 900 K-es fűtést követően a felület szinte teljes mértékben visszaáll az eredeti állapotába. Két jelentős eltérés detektálható a CO expozíciót megelőző és a gázadszorpciót követően termikusan kezelt felületek között. Látható, hogy a kezdeti hexagonális alakzatú második Au réteg a termikus kezelést követően háromszög alakban kristályosodik. Továbbá az is megfigyelhető, hogy a $\text{TiO}_{\sim 1,2}$ oxidrétegről a CO adszorpció



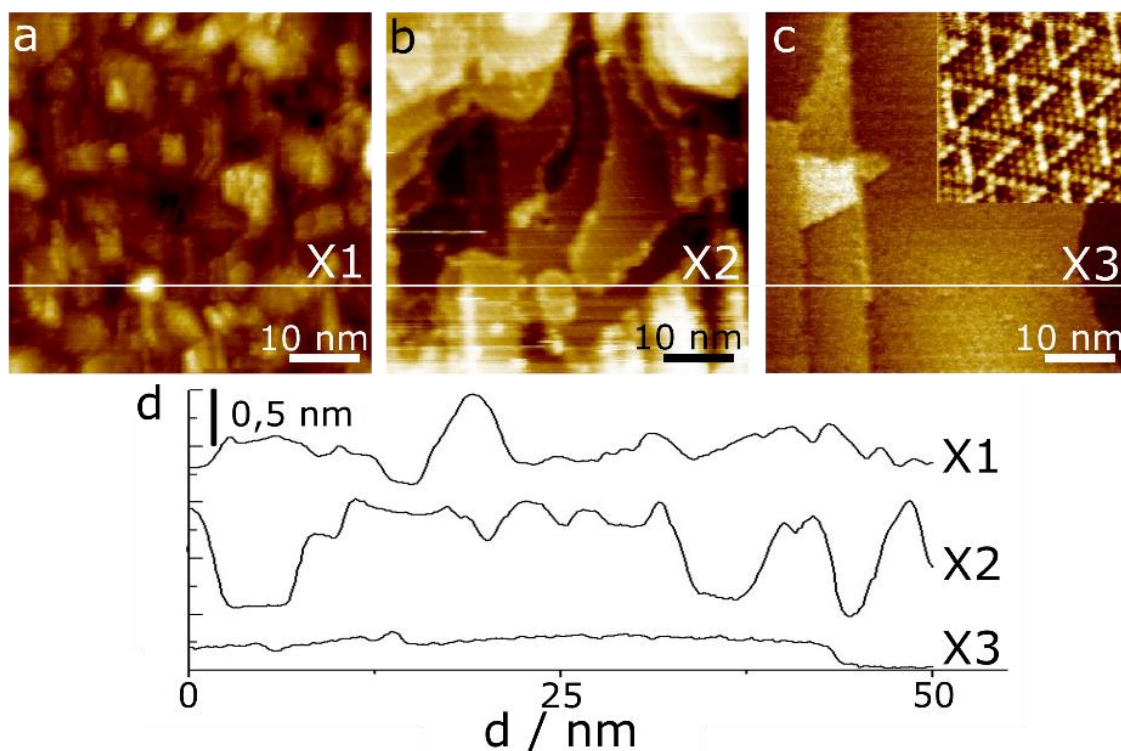
37. ábra A $\text{TiO}_{\sim 1,2}$ réteggel körülvett, közvetlenül a Rh(111)-hez kapcsolódó Au nanolapkák CO adszorpciójának golyómodellje. (a) adszorpció előtti állapot; (b) CO adszorpció; (c) az Au2 réteg szétesése, Au kihordás a $\text{TiO}_{\sim 1,2}$ rétegre. Forrás: Saját szerkesztés.

hatására képződött nanopöttyök szinte teljes mértékben eltűnnek. A jelenség magyarázható az Ostwald-érési folyamattal, mely esetben a kisebb mérettel rendelkező nanorészecskék anyaga, a molekuláris felületi formák diffúziójával a nagyobb és termodinamikailag stabilabb részecskékhez kötődik.

5.2.5. Folytonos Rh és Au kettősréteg termikus viselkedése titán-dioxidon

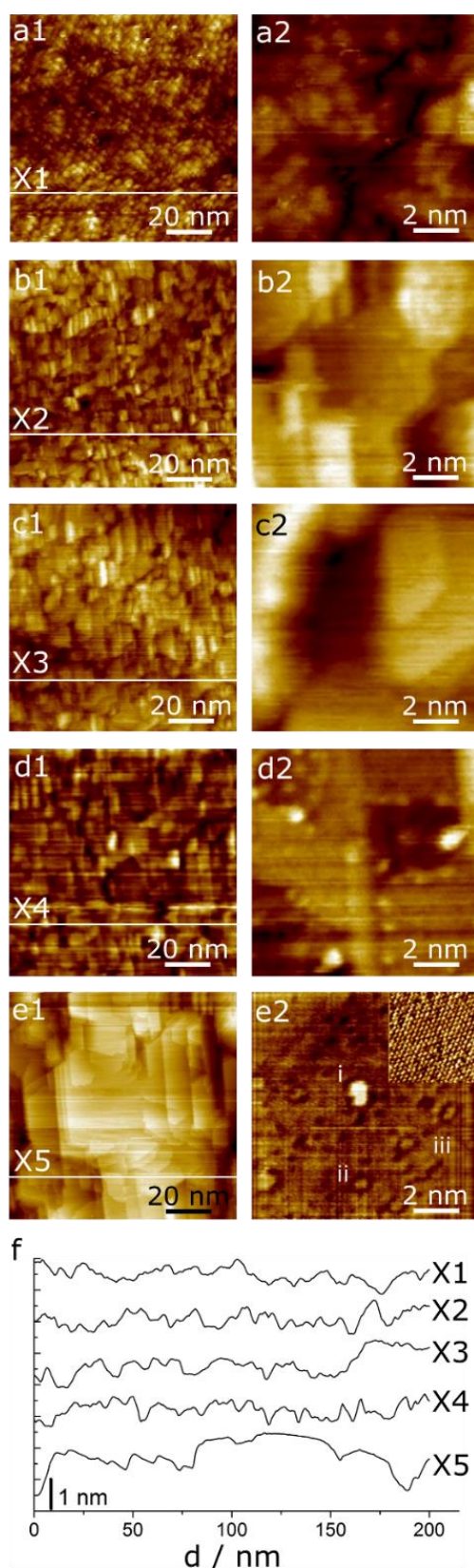
Annak érdekében, hogy részletesebb leírást tudjak adni az erős fém-hordozó kölcsönhatás folyamatáról (SMSI) és a folyamatot blokkoló tényezőkről, mérsékelt (500 K) hőmérsékleten egy folytonos, több atomi rétegű Rh filmet alakítottam ki $\text{TiO}_2(110)$ hordozón, amelyre további néhány atomi rétegvastagságú Au-filmet párologtattam. Az előzőektől eltérően tehát itt a Rh és az Au film (a korábbi vizsgálataink alapján feltételezhető) ötvöződés nélkül került egymásra. Ezt a $\text{TiO}_2(110)$ felületre leválasztott Rh-Au kettős fémfilmet hőkezelttem magasabb hőmérsékleteken, melynek során nyilvánvalóan igen összetett folyamatok (ötvöződés, dekoráció, szinterelődés, Ostwald-érés) következhetnek be. Ebben az esetben az STM-mel nyert morfológiai felvételek egyedül már kevésbé elegendők megalapozott következtetések levonására, ily módon az eredmények értékelésében már figyelembe kellett vennem a kollégáim által LEIS és XPS módszerekkel kapott eredményeket is. Mindenesetre az alábbiakban ismertetett STM mérésekkel jelentősen hozzájárultam ezen anyagi rendszer viselkedésének mélyebb megértéséhez.

Az első kísérletsorozatban 30 MRE ródiumot választottam le 500 K-en a tiszta és rendezett rutil- $\text{TiO}_2(110)$ felületre, és 5 percig 500 K-en termikusan kezeltem, amely egy folytonos kb. 5-6 nm vastag Rh réteg kialakulásához vezetett (38. ábra). Ebben az állapotban a felület korrugáltnak mondható, az átlagos korrugáció (a legmagasabb és legmélyebb felületi struktúra közötti magasságkülönbség) 1,7-1,9 nm közötti és a felület $\sim 25\text{-}50\text{ nm}^2$ -es Rh doménekből áll, nem mutat atomi rendezettséget. A mintát öt percig 800 K-en fűtve a felület korrugációja ugyan nem csökken, de kiterjedtebb $\sim 100\text{ nm}^2$ -es ródium atomi teraszok alakulnak ki a felületen, ahogyan ezt a (d) képen lévő vonalprofilok is mutatják. Tovább fűtve a mintát 950 K-re, a felület szinte teljes mértékben kisimul, a korrugáció jelentősen lecsökken 0,4-0,6 nm tartományba, és a ródium-teraszok kiterjedése eléri akár a $\sim 700\text{ nm}^2$ -t is - 38. ábra (c). A beillesztett atomi felbontású kép mutatja, hogy a felületen kialakult a rendezett w- $\text{TiO}_{-1,2}$ ultravékony oxidréteg is a Rh teraszokon. Megállapítható tehát, hogy még ilyen vastagságú összefüggő Rh film leválasztása esetén is kialakul az enkapszulációs réteg (w- $\text{TiO}_{-1,2}$ UTO film) a korábban ismertetett feltételek mellett. Feltételezhetjük, hogy a titán és az oxigén atomok a Rh réteg szemcsehatárain diffundálnak a felületre (lásd később).



38. ábra A $\text{TiO}_2(110)$ hordozón készült STM felvételek (a) 30 MRE Rh leválasztását követően (500 K) és további 5 perc fűtés (b) 800 K és (c) 950. (d) Az adott állapotokhoz tartozó magasság profilvonalak. Képméret: (a, b, c) $50 \times 50 \text{ nm}^2$. Felvételi paraméterek: $V_b = 1,5 \text{ V}$ $I_a = 1 \text{ nA}$.

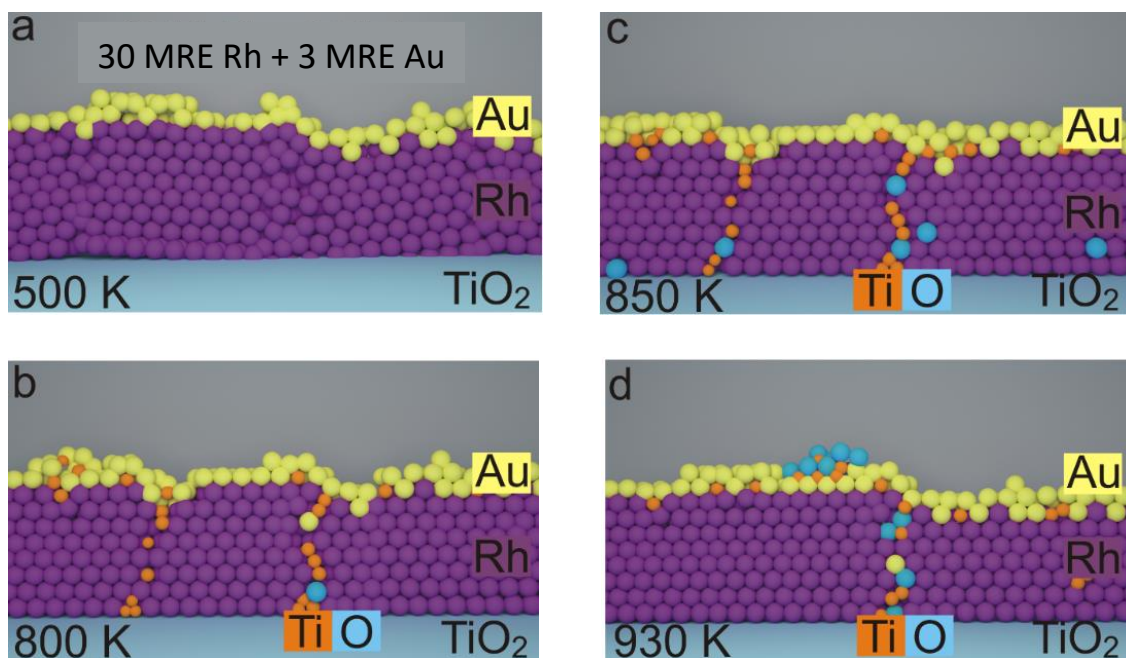
A második kísérletsorozatban az előzőekkel megegyező módon 500 K-en 30 MRE ródiumot párologtattam a felületre, azonban ezt követően ugyanezen a hőmérsékleten további 3 MRE aranyat is. A kettősréteg kialakítását követően még 5 percig 500 K-en fűtöttem a mintát. Részletesen vizsgáltam a lépcsőzetes fűtés hatását 500 K - 1000 K intervallumban (a hőkezelések időtartam 5 perc), amelyet a 39. ábra STM felvételei szemléltetnek. Az ábrán két oszlopban mutatom be az eredményeket, az (a1-e1) képek $200 \times 200 \text{ nm}^2$, míg az (a2-e2) képek $20 \times 20 \text{ nm}^2$ méretűek. A 700 K – 900 K hőmérsékletű termikus kezelés hatására kezdődik meg a felületen a teraszok kialakulása. Az átlagos korrugáció ebben a hőmérsékleti tartományban $\sim 1,5 \text{ nm}$ körül változik, jelentősebb eltérés az állapotok között nem figyelhető meg. 900 K-en $\sim 1,5\text{-}3 \text{ nm}$ átmérőjű $0,3\text{-}0,4 \text{ nm}$ magasságú világos szerkezetek jelennek meg a felületen ((d1) és (d2) képek). 950 K-es fűtés hatására atomos sík, kiterjedt teraszok alakultak ki, ezzel egy időben a nagyobb léptékű korrugáció is megnőtt ($2\text{-}3 \text{ nm}$) valamelyest (lásd (f) magasságprofilok). Fontos megjegyezni, hogy 900 K-ig nem sikerült atomi felbontásban leképezni a felületet, amely túlságosan kis méretű teraszokból állt. Az (e2) felvétel egy teljes teraszfelületet mutat. Három karakterisztikus szerkezet figyelhető meg ebben az állapotban (i) világos nanoklaszter $1,5\text{-}2 \text{ nm}$ átmérővel és $0,2\text{-}0,4 \text{ nm}$ magassággal, (ii) egy kevésbé világos pont, amelyet egy sötétebb gyűrű



39. ábra A $\text{TiO}_2(110)$ hordozón készült STM felvételek (a1, a2) 30 MRE Rh és 3ML Au leválasztást követően (500 K). A morfológiai változások követése különböző hőmérsékleteken végzett hőkezeléseket (5 perc) követően: (b1,b2) 700 K, (c1,c2) 800 K, (d1,d2) 900 K, (e1,e2) 950 K. Képméret: (a1-e1) $200 \times 200 \text{ nm}^2$ és (a2-e2) $20 \times 20 \text{ nm}^2$ a betét ábra (e2) $5 \times 5 \text{ nm}^2$. Felvételi paraméterek: $V_b = 0,5 \text{ V}$ $I_a = 1 \text{ nA}$, (e2) betét ábra $V_b = 0,1 \text{ V}$.

vesz körül, melynek magasság 0,05 nm alatti, a gyűrű átmérője $2,0 \pm 0,01$ nm, (iii) kis sötét pontok (néhányik 1D-os szerkezetbe rendeződve), amelyek átmérője $0,3 \pm 0,02$ nm. A fent ismertetett szerkezetek tulajdonságait tekintve a következőképpen azonosíthatók: (i) -felületből kiemelkedő nanoklaszter, (ii) -felület alatti atom, amely minőségében eltér a felületi atomoktól, (iii) -felületet alkotó atom, amely minőségében eltér a felületi atomok többségétől. Ezen a rendszeren végzett LEIS és XPS adatok alapján¹¹⁴, amelyet munkatársaim végeztek, megállapítható, hogy az említett három szerkezet valószínűsíthető azonosítása: (i) -TiO₂ nanorészecske, (ii) -Ti atomok az Au-Rh határrétegben, (iii) -Ti atomok beépülve a legfelső Au burkolórétegben. Ebben az állapotban már sikerült atomi felbontásban leképezni a felületet a konstans magasságú nagyfelbontású 5×5 nm²-es felvétel az (e2) képen látható beillesztve (jobb felső sarok). A hexagonálisan elhelyezkedő atomok atom-atom távolsága $0,26 \pm 0,01$ nm, amely kiváló egyezést mutat a Rh(111) felület karakterisztikus atom-atom távolságával (0,269 nm) és az Au pseudomorf növekedésére utal a Rh(111) multirétegen. Egy 10 atomból álló háromszög szerkezet is megfigyelhető a képen, mely esetben a központi atomnak sötétebb a kontrasztja. Általában elmondható, hogy az eltérő kémiai kontrasztot mutató atomok idegen atom beépüléseként értelmezhetők a rácsban^{137–139}. Ez a szerkezet a korábban leírt (iii) szerkezettel egyezik meg, ahol Ti atom épül be az Au burkolórétegbe.

A fentebb leírt termikusan indukált anyagtranszport folyamatok modell rajzokkal illusztrált összefoglalása látható a 40. ábrán. A Rh+Au réteg megtartja folytonosságát 950 K-ig,



40. ábra A TiO₂(110)\Rh\Au rendszer termikusan indukált anyagtranszport folyamatainak sematikus összefoglaló ábrája a fentiekben leírt kísérleteknek megfelelően. Forrás: Saját szerkesztés.

ennél magasabb hőmérsékleteken a réteg „visszanedvesedik”, megnyílik és a kezdeti borítottságtól függően létrejön egy olyan hálós szerkezet, amiről az 5.2.1. fejezetben már volt szó.

Ahhoz, hogy ródiom-réteget teljes mértékben be tudjuk burkolni arannyal, kísérleteink alapján legalább 2,5 - 3 MRE Au leválasztása szükséges¹¹⁴. Ez a jelenség magyarázható azzal, hogy a Rh film nem atomi simaságú és a felület érdessége egy megnövekedett Rh felületet eredményez, és tartalmazhat Rh hiányhelyeket, leginkább a szemcsehatároknál, amelyet részlegesen az Au betölthet 500 K-en. Elektronspektroszkópiai vizsgálatok alapján a Ti és O atomok diffúziója jelentősen gátolt, mi több, felfűtés hatására a Ti és O atomok diffúziója kettéválik. Az oxigén-diffúzió 850 K-en kezdődik meg. Ez feltehetően az Au és O közötti gyenge kölcsönhatáshoz rendelhető^{140,141}, amely azt eredményezi, hogy az oxigén nem képes stabilizálódni az Au-Rh határréteg közelében és az Au, mint egy diffúziószelektív réteg funkcionál. A nem teljesen gátolt Ti diffúzió hatására a felületen és felületi rétegbe beépülve a Ti atomok kis mennyiségben akkumulálódnak. A 850 K-en szabadabbá vált oxigén felületre történő diffúziójának következtében pedig a felületi Ti atomok oxidálódnak és az STM-mel detektált 3D TiO₂ sztöchiometriájú oxid nanorészecskéket hozzák létre a 900 K - 950 K termikus tartományban. A Rh nanorészecskéken detektálható kétdimenziós TiO_{~1,2} dekorációs réteg azonban nem alakul ki a felületen az arany burkolórétegnek köszönhetően.

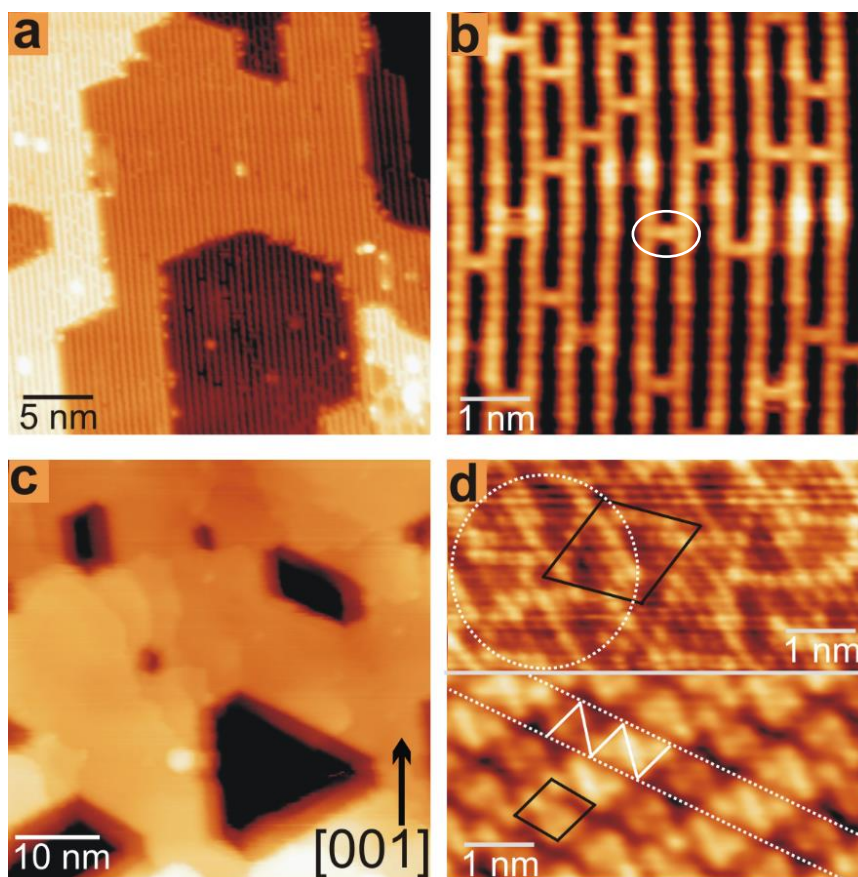
5.3. Au-Pd kétfémes rendszer jellemzése rutil $\text{TiO}_2(110)$ felületen

5.3.1. Palládium PVD leválasztása és termikus kezelése $\text{TiO}_2(110)$

hordozóra

Mielőtt a kétfémes Au-Pd rendszer vizsgálatát elkezdtem, meg kellett bizonyosodnom róla, hogy M. Bowker és munkatársai által ismerttetett és elsőként közölt $\text{TiO}_2(110)\backslash\text{Pd}(111)\backslash\text{TiO}_x$ rendszert^{29,104} elő tudom állítani és eredményeiket reprodukálni. Ennek érdekében rutil egykristály felületére választottam le 8 MRE palládiumot 298 K-en és termikusan kezeltem 973 K-en 20 percig.

A tiszta $\text{TiO}_2(110)$ hordozóról készült STM felvételek a 41. ábra (a) és (b) képen láthatók. A (b) atomifelbontású képen az ötszörösen oxigénnel koordinált Ti_{5f} atomi sorok világosabb, míg a hídoxidigének sötétebb kontrasztban figyelhetők meg (lásd 4.1. fejezet). A sorok a $[001]$ kristálytani irányban futnak. A Ti_{5f} sorokat „összekötő” világos hidak oxigén hiányhelyekként

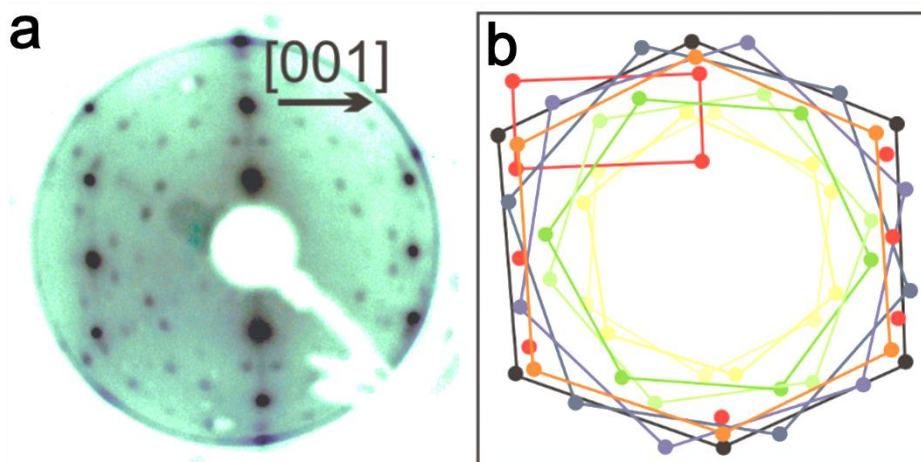


41. ábra (a,b) STM felvételek a tiszta $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ felületről. (c) 8 MRE Pd leválasztását és 973 K termikus kezelését (20 perc) követően létrejött felület nagyléptékű STM felvétele. (d) Ugyanezen a felületen kapott atomi felbontású képek a kocsikerék (felül) és cikk-cakk (alul) dekorációs rétegekről. Képméret: (a) $30 \times 30 \text{ nm}^2$, (b) $6 \times 6 \text{ nm}^2$, (c) $50 \times 50 \text{ nm}^2$, (d) $6 \times 3 \text{ nm}^2$. Felvételi paraméterek: $V_b = 1,5 \text{ V}$ $I_a = 1 \text{ nA}$.

értelmezhetők⁷⁷. Az (1×1) felületi szerkezet jól látható nem csak az STM képeken, de a LEED

felvételeken is, amelyek a későbbi Pd(111) atom-atom és kocsikerék, illetve kocsikerékszerű szerkezetek atom-atom távolságainak meghatározására is alapul szolgáltak.

A 8 MRE palládium leválasztását követően 973 K-en fűtöttem a mintát 20 percig. A kezdetben kvázi folytonos Pd multirétegben ezen a hőmérsékleten szabályos hexagonális lyukak jelentek meg az STM felvételeken, amint azt a (c) kép is szemlélteti. A lyukak mélysége kvázi megfelel a felvitt Pd réteg vastagságának (1,4 - 1,8 nm), ami azt jelenti, hogy ezen lyukak alján



42. ábra (a) LEED mintázat (48 eV) a 41. ábra (c) állapotáról. (b) az (a) mintázat kiértékelése, ahol a piros téglalap a $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ elemi cellát mutatja, a fekete hatszög a Pd(111) elrendezését, $0,27 \pm 0,015$ nm rácsállandóval. A narancssárga hatszög a kocsikerék szerkezetet, míg a sárga, zöld és kék a kocsikerék szerű szerkezeteket mutatják már a hordozó $\text{TiO}_2(110)$ felület jelenik meg. Erről a felületről LEED mérést is készítettem (48 eV), ami a 42. ábrán látható. Az STM felvételeknek megfelelően egy komplex diffrakciós mintázatot láthatunk. A $\text{TiO}_2(110)$ szubsztrát reciprok rácsának elemi celláját a piros téglalap jelöli. A Pd(111) felületet a hexagonálisan elhelyezkedő fekete pontok reprezentálják, mely esetében a legközelebbi atom-atom távolság $0,27 \pm 0,015$ nm. Ezen felül a diffrakciós mintázat több távolabbi pontot is tartalmaz, amelyeket különböző TiO_x kocsikerék szerkezetekhez

Szerkezet jelölése	Legközelebbi atom-atom távolság (nm)	A Pd(111)-hez viszonyított elfordulás (°)
Pd(111)–fekete pontok	$0,27 \pm 0,015$	-
Kocsikerék–(narancssárga)	$0,33 \pm 0,010$	± 3
Kocsikerék szerű–(kék)	$0,31 \pm 0,010$	± 15
Kocsikerék szerű–(zöld)	$0,35 \pm 0,020$	± 30
Kocsikerék szerű–(sárga)	$0,48 \pm 0,020$	± 3

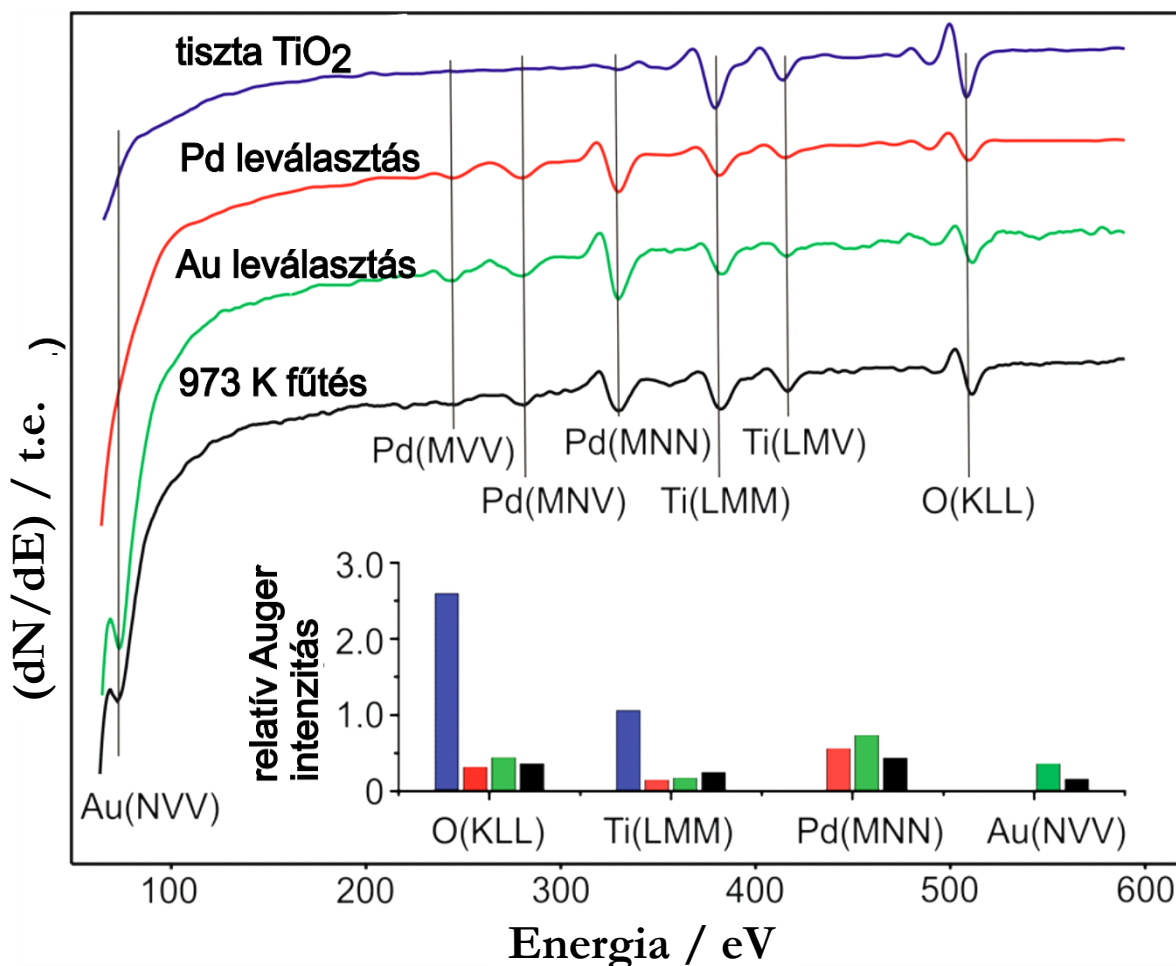
2. táblázat Az 5.1.2. (a) LEED reciprokrács mintázatból meghatározott legközelebbi atom-atom távolságok.

rendeltem. Az STM képeken is megfigyelhető kocsikerek szerkezetéhez tartozó hexagonális elrendezésben helyet foglaló pontokat narancssárga színnel jelöltem (42. ábra (b)).

A számolt atom-atom távolság a TiO_x STM kocsikerek képeken mért távolságokkal megegyezik. A további kocsikerek szerkezeteket, amelyeket a LEED mintázat mutat (sárga, zöld és lila színek) nem sikerült detektálni STM-mel. A cikk-cakk struktúra nem látható a diffrakciós mintázatban a szerkezetben jelentkező csúszósíkok miatt, amelyet korábban Bennet és munkatársai leírtak¹⁰⁴. A LEED adatokból meghatározott legközelebbi atom-atom távolságok és a Pd(111)-hez képesti elfordulásokat a 2. táblázat tartalmazza.

5.3.2. Alacsony relatív Au-tartalmú Pd-Au kettős film vizsgálata $\text{TiO}_2(110)$ felületen

Az előző fejezetben sikerült bizonyítanom (és reprodukálnom), hogy titán-dioxidon hordozott Pd nanorészecskék dekorálhatók a hordozó redukáltabb fázisával. A palládium a



43. ábra AES spektrumok négy eltérő felületen felvéve: (kék) tiszta $\text{TiO}_2(110)$, (kék) TiO_2 5 MRE Pd leválasztást követően 398 K-en, (zöld) TiO_2 5 MRE Pd és 1 MRE Au leválasztást követően 298 K-en, (fekete) az (5MRE Pd + 1 MRE Au)/ TiO_2 felület 973 K fűtést (20 perc) követően, beillesztett oszlopdiagramon a relatív intenzitások az eltérő Auger átmenetekre vonatkozóan adott kezeléseket követően.

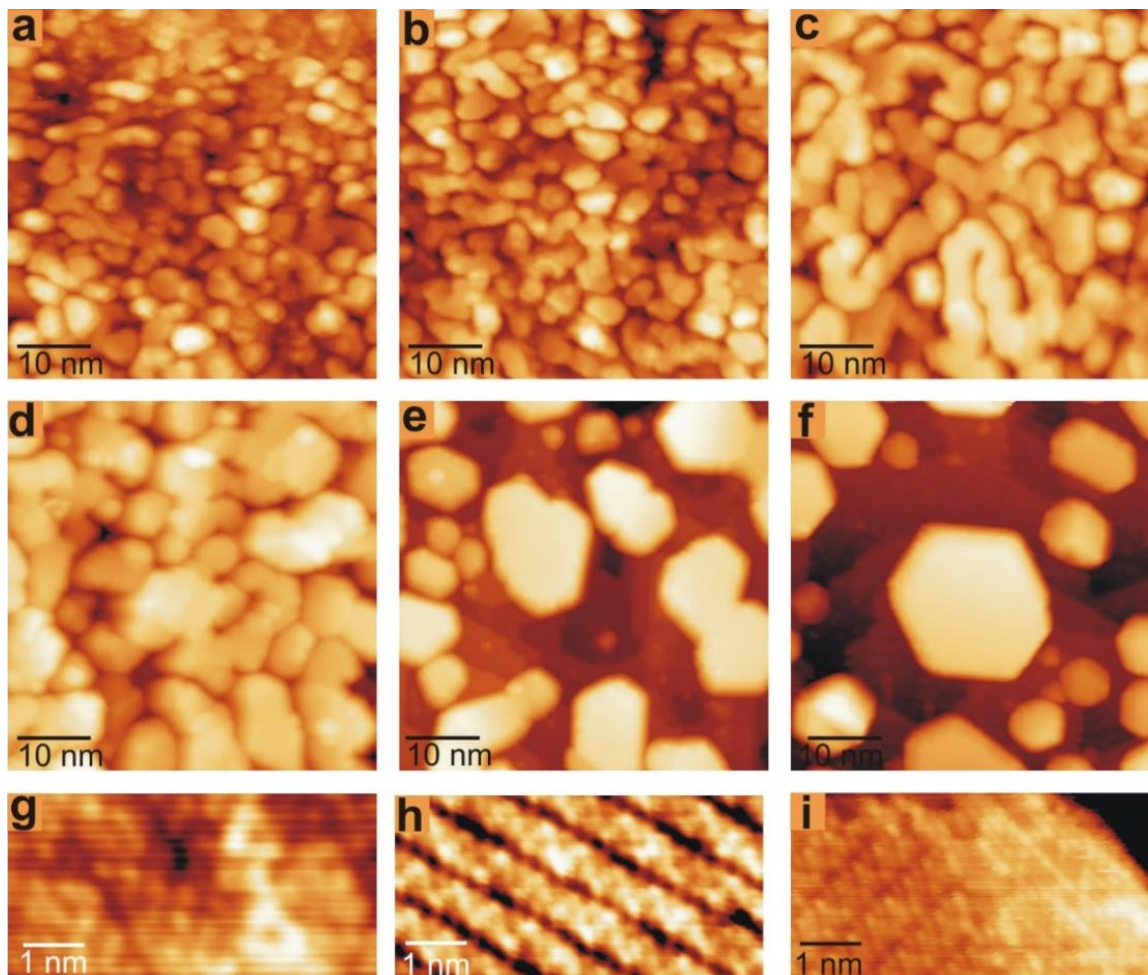
ródiummal ellentétben tömbi ötvözetet képez az arannyal, és szintén dekorálódik, vagyis dekorációs TiO_x réteg képződik rajta. Jelen fejezetekben arra keresem a választ, hogy arany hozzáadásával, annak mennyisége hogyan befolyásolja az erős-fém-hordozó kölcsönhatást (SMSI).

Első lépésként 5 MRE palládiumot, majd 1 MRE aranyat párologtattam a hordozóra 298 K-en, amelyet 973 K-en, 20 perces fűtés követett. A folyamatot Auger-elektron spektroszkópiával és STM-mel egyaránt követtem. A spektroszkópiai vizsgálatok eredményei a 43. ábrán láthatók. A beágyazott kép tartalmazza az adott csúcshoz tartozó relatív Auger intenzitások változását a rendszerben lévő négy elem tekintetében (O, Ti, Pd és Au). Minden intenzitást a tiszta hordozón kapott Ti(LMM) csúcsintenzitáshoz normáltam. A tiszta hordozóra három csúcs jellemző, amelyek az 509 eV-nál jelentkező KLL elektronátmenethez rendelhető oxigén, illetve a 384, és 416 eV-nál észlelhető LMM és LMV titán Auger átmenetek (kék spektrum).

Az 5 MRE Pd leválasztását követően jelentősen, közel ötödére csökken az oxigén és titán csúcsok relatív intenzitása (piros spektrum), és három új csúcs jelent meg 243, 279 és 330 eV-nál, amelyeket a palládium MVV, MNV és MNN Auger átmeneteihez rendeltem¹⁴². Az így létrehozott felületre aranyat párologtatva nem tapasztalható jelentős változás a csúcsintenzitásokban, de egy új csúcs jelenik meg 73 eV-nál, amely az arany NVV Auger átmenetéhez rendelhető (zöld spektrum). A mintát ezt követően 973 K-en 20 percig fűtöttem. A végeredményt a fekete színű spektrum mutatja (43. ábra). Látható, hogy a Ti és O csúcsok intenzitása növekszik, amelyet a felületen kialakuló Pd nanorészecskék szinterelődéséhez rendeltem. Az Au csúcs intenzitása 60%-os, míg a Pd csúcs intenzitása mindössze 40%-os csökkenést mutat. A következő két folyamattal értelmezhető az Au nagyobb intenzitáscsökkenése: Au deszorpciója a vákuumtérbe, az Au diffúziója a Pd nanorészecskék tömbjébe. A korábbi irodalmi eredményeket figyelembe véve kijelenthető, hogy 1000 K alatt az Au nem deszorbeálódik a TiO_2 felületéről^{35,134}. Mindezek alapján az Au intenzitáscsökkenését a Pd nanorészecskék tömbjébe történő diffúzióval magyarázhatjuk, amely Au-Pd mag és Pd héjszerkezetű nanorészecskék képződését eredményezi. Ezen felvetés meglepőnek tűnhet, amennyiben figyelembe vesszük; hogy az Au felületi szabadenergiája ($1,51 \text{ Jm}^{-2}$)^{73,74} kisebb, mint a palládiumé ($2,01 \text{ Jm}^{-2}$)¹⁴³, viszont korábban hasonló eredményre jutottak Sharpe és munkatársai ionszórásos és fotoelektron spektroszkópiai méréseik alapján⁸⁸. Ezen felül korábban az a tény is bizonyításra került, hogy az Au képes Pd(111) egykristály tömbjébe diffundálni¹⁷. Megjegyzem, hogy az említett ISS/XPS munkában 5 MRE Pd és 0,4 MRE Au lett leválasztva rutil egykristályra és termikusan kezelve 473-893 K hőmérsékleti tartományban⁸⁸. Az

Au ISS jel 773 K felett teljes mértékben eltűnt, míg fotoelektronspektrumon az Au teljes mennyisége látszódott. Ez Au-Pd mag és Pd héj kialakulására utalt. Ezen felül az említett munkában SMSI lehetőségét, az oxidhordozó redukáltabb fázisával történő nanorészecske dekorációt is felvetik a szerzők⁸⁸.

STM alkalmazásával egy pontosabb és letisztultabb képet kaphatunk a fenti rendszer



44. ábra STM képek a $\text{TiO}_2(110)$ felületről (a) 5 MRE Pd és (b) további 1 MRE Au leválasztását követően (298 K). Egymást követő 20perc hőkezelések hatása: (c) 573 K, (d) 773 K, (e) 873 K és (f) 973 K, (g-i) Atomi felbontású STM felvételek az Au-Pd nanorészecskék felületéről a (d-f) állapotoknak megfelelően. Képméret: (a-f) $50 \times 50 \text{ nm}^2$ és (g-i) $6 \times 3 \text{ nm}^2$. Felvételi paraméterek (a-f) $V_b = +1.2 \text{ V}$, $I_a = 1.0 \text{ nA}$ (g-h) $V_b = +0.6 \text{ V}$, $I_a = 3.0 \text{ nA}$.

termikusan indukált anyagtranszport folyamatait illetően. A 44. ábra (a) képe mutatja, hogy a szobahőmérsékleten 5 MRE palládium leválasztását követően egy kvázi folytonosnak mondható Pd film alakul ki a felületen. A réteg 4-5 nm átmérőjű Pd szemcsékből áll, melyek átlagos magassága 1,2 nm. Miután 1 MRE aranyat választunk le erre a Pd rétegre, a morfológiája nem változik (b). 573 K-re megfűtve a felületet egy folytonosabb, kompaktabb fémes hálózat kialakulását láthatjuk, amely 773 K-en 10-15 nm-es szemcsékké szinterelődik (c, d). 873 K-es kezelést követően már szeparált nanorészecskékről beszélhetünk, amelyek még nem

rendelkezik jól definiált morfológiával, de már az oxidhordozó felület is detektálható (e). 973 K-t követően 10-30 nm átmérővel rendelkező, jól definiált hexagonális nanorészecskék borítják a felületet (f). A 773 K-en felvett nagyfelbontású (g) képen, egy a kocsikerék, illetve egy cikcakk szerkezetre emlékeztető szerkezet detektálható a felületen. 873 K-en határozottabban jelenik meg a két korábban Pd(111) nanorészecskéken leírt szerkezet, amely közel hibátlanul jelenik meg a 973 K-es kezelést követően^{29,104}.

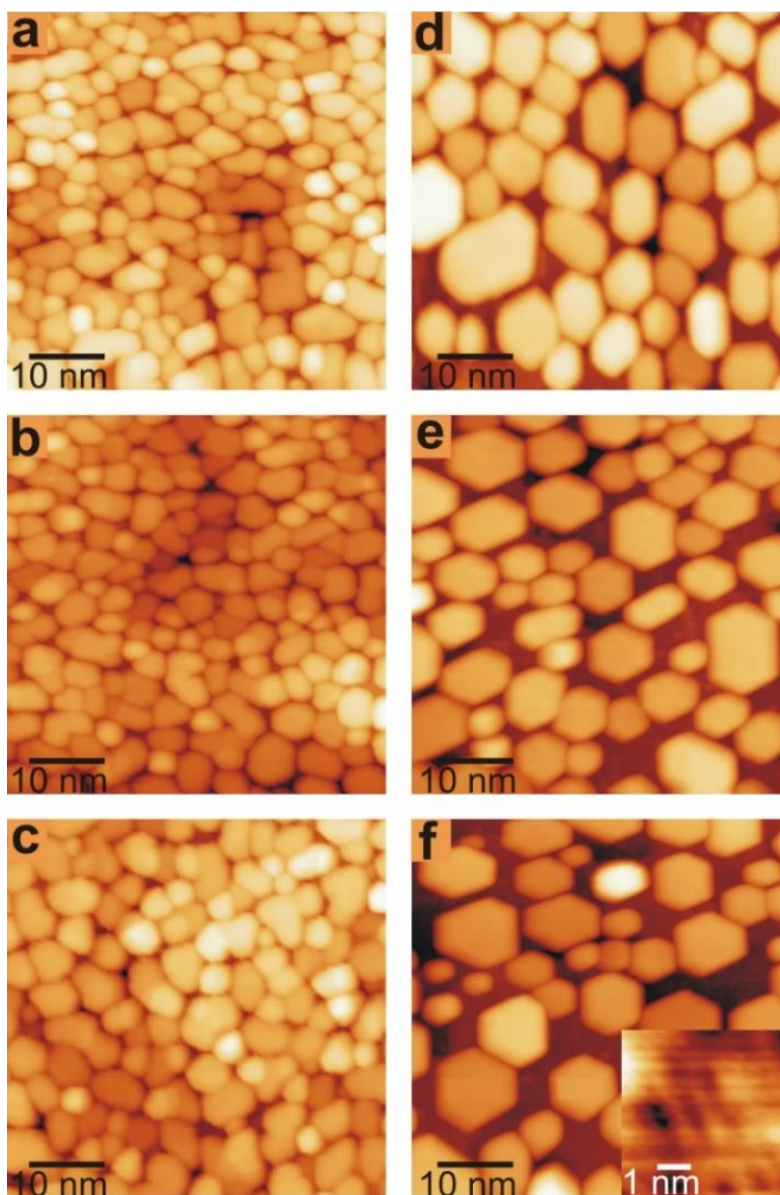
A fenti méréseket összefoglalva, olyan Au-Pd mag, Pd héjszerkezetű kétfémes nanorészecskéket sikerült előállítani, amelyek tovább dekorálódtak az oxidhordozó redukáltabb fázisával. A TiO_x rétegeket tekintve az „eredeti” $\text{TiO}_2(110)/\text{Pd}(111)$ -en detektált szerkezetekkel azonosak, semmilyen eltérés nem volt detektálható. Egyfelől az Au számottevő jelenléte a felületen diszkontinuitást okozna a dekorációs w- TiO_x UTO rétegben, de ezt nem tapasztaltam és ez Au-Pd mag, Pd héjszerkezetű részecskék kialakulását támasztja alá, amelyet a korábbi irodalom kinetikai tényezőkhöz is rendel^{79,88,144}. Másfelől feltételezhető egy egyensúlyi koncentráció a két fém között, mely felett a Pd már nem képes tovább „beoldani” tömbjébe az aranyat ebben a rendszerben. Ezek alapján úgy gondolom, hogy Au-Pd mag és Au héj szerkezetű nanorészecskék is kialakíthatók, megfelelő relatív Au-Pd koncentráció felett. Ezt kívánom vizsgálni a következő fejezetben.

5.3.3. Magas relatív Au-tartalmú Pd-Au kettős film vizsgálata $\text{TiO}_2(110)$ felületen

Annak érdekében, hogy teszteljem az előző fejezet végén ismertetett felvetést, szobahőmérsékleten választottam le 3 MRE Pd-ot és ezt követően 2 MRE Au-t a $\text{TiO}_2(110)$ hordozó felületére 298 K-en. Vizsgáltam a fokozatos felfűtés hatását 298 K - 973 K tartományban, ahogyan azt a 45. ábra szemlélteti. A leválasztott 3 MRE palládium 2-5 nm átmérőjű részecskékből áll, melyek egymástól mért átlagos távolsága $0,8 \pm 0,3$ nm és átlagos magasságuk $0,9 \pm 0,1$ nm (45. ábra). 2 MRE Au adszorpciója nem változtat jelentősen a felületi morfológián, bár a részecskék átlagos magassága $1,2 \pm 0,2$ nm-re megnő (b).

Következésképp az Au preferáltan a Pd nanorészecskék felső lapkáján adszorbeálódik és nem az oxidhordozón^{145,146}. Megjegyzem, hogy az átlagos magasság meghatározásához statisztikai megfontolások alapján legalább száz darab nanorészecskének a magasságát vettem alapul, olyan STM felvételekről, amelyek a minta különböző területein készültek. A 45. ábra (c-f) képei egy fokozatosabb termikusan indukált részecske-szinterelődést mutatnak, az előző fejezetben ismertetett 5 MRE + 1 MRE Au rendszer esetében. A hőmérsékletet növelve jellemzően jól definiált körvonalú, hexagonális részecskék jönnek létre a hordozón. Ha

összehasonlítjuk az ugyanazon termikus kezelés (973 K, 20 perc) hatására kialakult részecske morfológiát a 44. ábra (f) és 45. ábra (f) képét, akkor nyilvánvaló, hogy az Au nagyobb arányú jelenléte fékezi a szinterelődést.

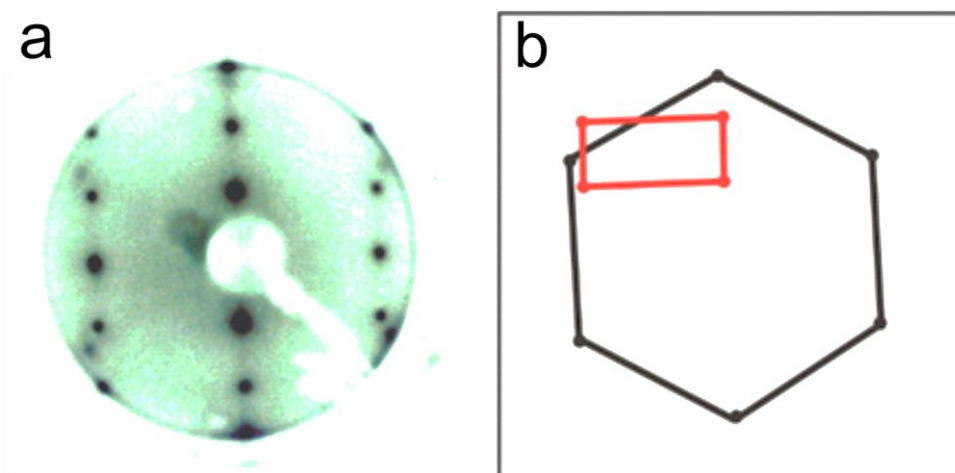


45. ábra A $\text{TiO}_2(110)$ felületről készült STM felvételek (a) 3 MRE Pd és (b) 2 MRE Au leválasztását követően (300 K). (c-f) fűtés (b) állapot után (c) 573 K, (d) 773 K, (e) 873 K és (f) 973 K, 20 percig, beiktatott (f) nagy felbontású STM felvétel ($0,2 \text{ V}$ $5,0 \text{ nA}$; $6 \times 6 \text{ nm}^2$) a Pd mag Au héj nanorészecskék felületéről. Képméretek (a-f): $50 \times 50 \text{ nm}^2$, pásztázási paraméterek: $V_b, I_a = +1,5 \text{ V}, 0,1 \text{ nA}$

A 973 K-es kezelést követően a felületről készített LEED diffraktogram alapvetően hexagonális fcc(111) felületre jellemző elrendezést mutat ((46. ábra (a)). A LEED felvétel alapján meghatározott legközelebbi atom-atom távolság $0,29 \pm 0,01 \text{ nm}$. Ez az érték nagyobb, mint amit Pd(111) esetében várnánk és közel azonos az Au(111) felület legközelebbi atom-atom

távolságának értékével, amely 0,289 nm. Ez az eredmény arra enged következtetni, hogy a kétfémes nanorészecskék legfelső atomi rétege Au(111) szerkezetű, vagy valamiféle aranyban dúsult Au-Pd ötvözet. Nyilvánvaló, hogy a LEED mintázatban nem látható a korábban tisztán palládiumot tartalmazó (ezen a hőmérsékleten dekorációs réteggel fedett) rendszerre jellemző komplex mintázat, amelyet az előző 5.3.2. fejezetben ismertettem. Az STM felvételek egyértelműen támogatják ezt a következtetést.

A 45. ábra (f) képen (betét ábra) látható nagyfelbontású STM felvétel kontrasztja alapján valamiféle felület alatti ötvöződést is elképzelhetünk, mivel az STM felvétel kontrasztja kicsi korrugációjú felületet mutat, és jelentősen eltér a cikk-cakk és kocsikerék szerkezetek mintázatától. Mind a dekorációs réteg hiánya és az Au(111)-re jellemző LEED mintázat, mind a nagyfelbontású STM felvétel azt a felvetést támasztja alá, hogy a Pd esetében is a dekorációs folyamat meggátolható, kellő mennyiségű (minimum 40% összes Au mennyiség) Au adalékolásával.

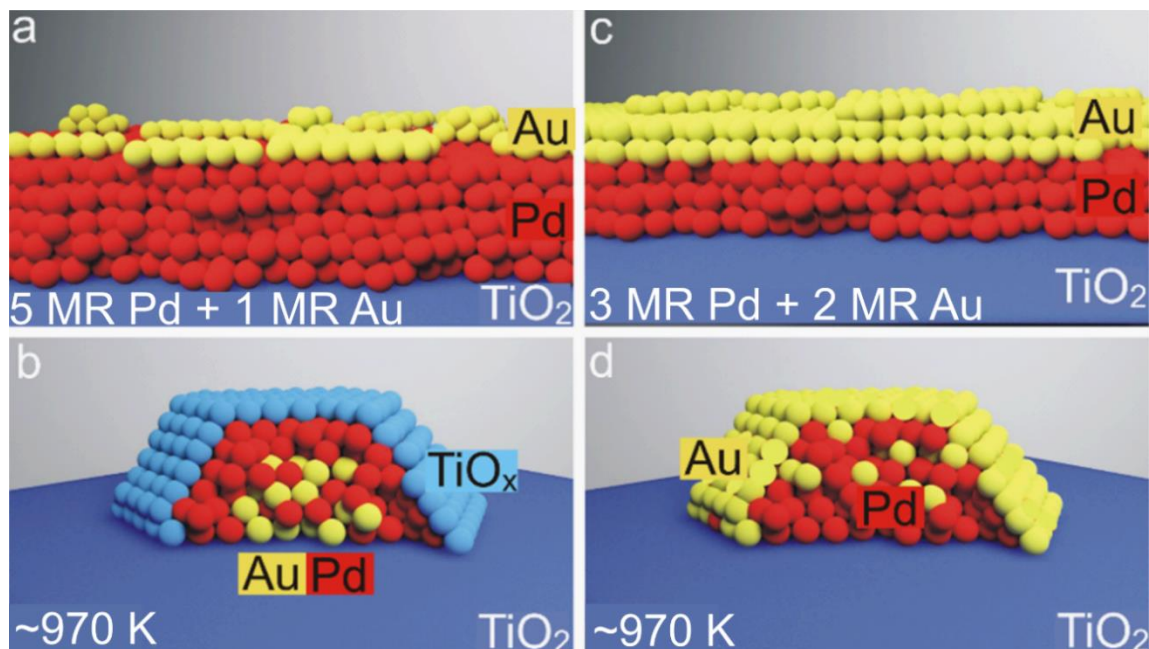


46. ábra (a) a 45. ábra (f) állapotáról készült LEED mérés (87 eV) eredménye. (b) A LEED mintázat kiértékelése, ahol a piros téglalappal a $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ reciprok rács elemi cella, fekete hatszöggel az Au-Pd fcc(111) reciprok rács elemi cellája van jelölve, amely alapján a legközelebbi atom-atom távolság $0,29 \pm 0,01$ nm.

Eltérő folyamatokkal magyarázva viszont párhuzam állítható a tömbi ötvöződésre nem képes Au/Rh(111) és a jól ötvöződő Au/Pd(111) rendszerek között, az enkapszuláció meggátolásának tekintetében.

A $\text{TiO}_2(110)$ hordozón lévő Au-Pd nanorészecskék termikusan indukált anyagtranszport folyamatait modellrajzokkal foglalja össze a 47. ábra. Alacsony relatív Au:Pd hányad esetén (a-b) a nanorészecskék kétfémes Au-Pd maggal és, Pd héjjal rendelkeznek, amely a termikus kezelés eredményeként, rendezett TiO_x réteggel dekorálódik. Ezzel szemben a relatíve nagy Au koncentráció esetében a Pd nanorészecske nem képes több aranyat magába ötvözni, így az Au részecske felületén (héj) marad. A legkülső felületi réteg Au(111) terminációt mutat, amely

csökkent felületi szabadenergiát eredményez és meggátolja az SMSI (dekorációs) állapot kialakulását. Következésképpen az Au relatív mennyiségét és a termikus kezeléseket pontosan megválasztva és kontrollálva, lehetőségünk nyílik alapvetően eltérő felületi összetétellel rendelkező nanorészecskék előállítására.

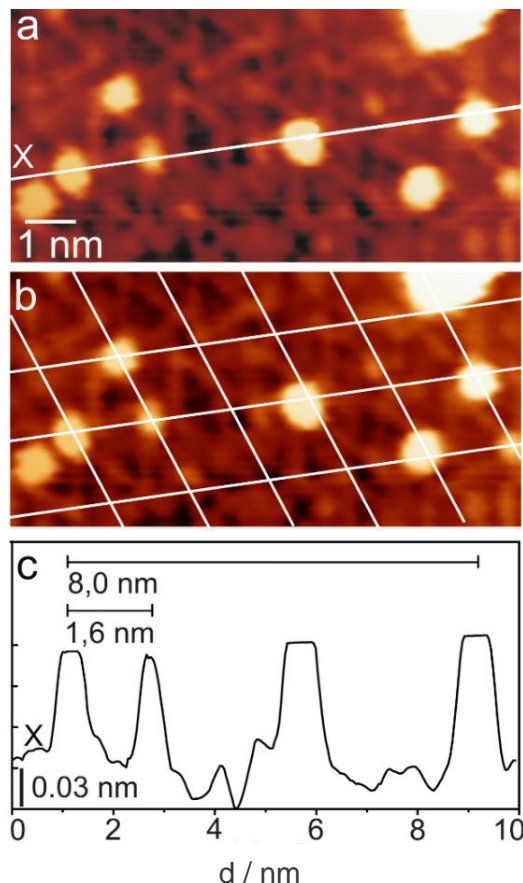


47. ábra A $\text{TiO}_2(110)$ hordozón lévő Au-Pd nanorészecskék termikusan indukált anyagtranszport folyamatai.

(a) 5 MRE Pd és 1 MRE Au leválasztása és (b) termikus kezelése 970 K-en. A kialakuló Au-Pd mag Pd héj szerkezetű kétfémes nanorészecske TiO_x UTO réteggel dekorálódik. (c) 3 MRE Pd és 2 MRE Au leválasztása és (d) termikus kezelése 970 K-en, amely esetben Pd mag és Au héj szerkezetű kétfémes nanorészecskék alakulnak ki, amelyeknek a TiO_x réteggel való dekorálódása gátolt. Forrás: Saját szerkesztés.

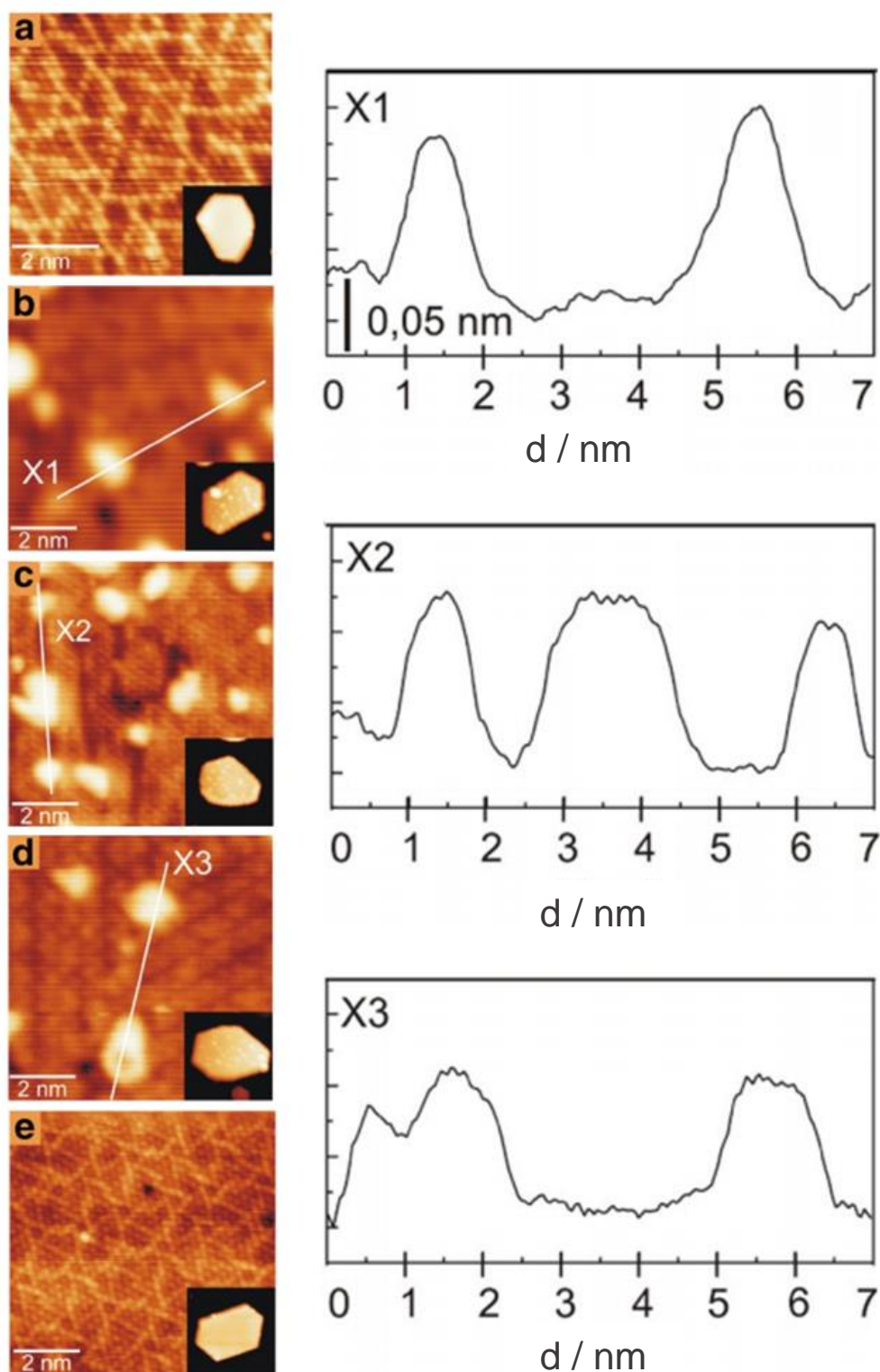
5.3.4. Au leválasztása a Pd nanorészecskék (111) fedőlapján kialakuló w-TiO_x dekorációs filmre: templáthatás és termikus stabilitás

A hosszútávú rendezettséget mutató ultravékony oxidrétegek egyik legérdekesebb és gyakorlati felhasználás szempontjából is figyelmet érdemlő tulajdonsága az, hogy templátként alkalmazhatók atomok és molekulák adszorpciója során. Ezen önszervező folyamatban laterális, periodicitással és szűk méreteloszlásban hozhatók létre részecskék a felületen. A 48. ábra (a) felvétele 0,1 MRE Au (293 K) leválasztását követően készült. Az X vonal mentén felvett



48. ábra (a) $10 \times 5 \text{ nm}^2$ STM felvétel TiO_x rétegről 0,1 MRE Au (300 K) leválasztása után ($V_b, I_a = +0.6 \text{ V}, 1.0 \text{ nA}$). (b) az (a) felvétel a szélkerék supercellájának berajzolását követően. (c) vonalprofil, amely a 3-10 atomból álló Au nanorészecskék egymástól mért távolságát mutatja ($1,6 \pm 0,1 \text{ nm}$).

magasságprofilt (c)-vel jelöltem, amely mutatja, hogy $0,23 \pm 0,05 \text{ nm}$ -es átmérővel és $0,11 \pm 0,01 \text{ nm}$ -es magassággal rendelkeznek a nukleálódott Au nanorészecskék. Egy, a TiO_x réteg periódusának ($1,6 \pm 0,1 \text{ nm}$) megfelelő rácsot helyezve a felvételre egyértelművé válik, hogy az adszorbeált Au részecskék $\sim 90\%$ -a a supercella csúcaiban foglal helyet $1,6 \pm 0,1 \text{ nm}$ távolságokra egymástól. A korábban ismertetett TiO₂(110)\Rh(111)\TiO_{~1.2}\Au rendszerrel kiváló egyezést mutatnak ezek az eredmények. Fontos megjegyezni, hogy a cikk-cakk szerkezetű dekorációs rétegen nem tapasztaltam kitüntetett kötőhelyek meglétét.



49. ábra A termikus kezelés hatása az Au nanorészecskék méretére és eloszlására a $w\text{-TiO}_x$ rétegen. STM felvételek (a) 0,1 MRE Au párologtatás előtt és (b) után 300 K-e, továbbá a 20 perc hőkezeléseket követően (c) 573, (d) 873 and (e) 973 K. Képméretek (a-b) $6 \times 6 \text{ nm}^2$ (c-e) $8 \times 8 \text{ nm}^2$. A beillesztett $30 \times 30 \text{ nm}^2$ nagyságú képek az adott Au-Pd nanorészecskét mutatják, amelyen a nagyfelbontású STM képek (a-e) készültek. Felvételi paraméterek: (a-e) $V_b = +0,1 \text{ V}$ $I_a = 3,0 \text{ nA}$ beillesztett képek: (a-e) $V_b = +1,3 \text{ V}$ $I_a = 0,1 \text{ nA}$.

A szobahőmérsékletű adszorpciót követően a lépcsőzetes felfűtés hatását vizsgáltam, melynek eredményeit a 49. ábra nagyfelbontású STM felvételei szemléltetik. Minden esetben a beillesztett képen látható az adott dekorált nanorészecske, amelyen az atomi felbontású képek készültek. Az X1, X2 és X3 magasságprofilok a hozzájuk tartozó (b-d) 300 K, 573 K és 873 K termikus kezelést követően detektált részecskék magasságát mutatják. Az Au nanorészecskék még 873 K környékén is alapvetően megtartották a kezdeti morfológiájukat, mindössze 20%-os csökkenés látható a mennyiségükben (össztérfogatuk alapján) a kiindulási állapothoz képest, míg 973 K felett az oxidrétegen lévő Au nanorészecskék teljesen eltűntek. Ebben a hőmérsékleti tartományban az Au deszorpciójáról nem beszélhetünk. A jelenség értelmezéséhez visszautalnék a korábban ismertetett $\text{TiO}_2(110)/\text{Rh}(111)/\text{w-TiO}_{-1.2}/\text{Au}$ rendszerre, ahol 1000 K felett az Au deszorbeálódott a kocsikerék dekorációs rétegről, viszont 1000 K-en egyatomi filmként terült szét a felületen, mivel tömbi ötvöződésre (a másik fémbe való „oldódásra”) nincs lehetőség. A palládium esetében, amely tömbi ötvözetet képezhet az arannyal, az oxid hordozóról hiányzó Au formák az Au-Pd kétfémes nanorészecskékbe történő beépülésével magyarázható.

6. MAGYAR NYELVŰ ÖSSZEFOGLALÓ

Vizsgálataim jelentős részét az iparilag, technológiailag és gazdaságilag egyaránt releváns rutil - TiO_2 egy speciális kristálytani orientációjú (110) felületén végeztem, amely az oxidhordozók és a katalitikusan fontos nemesfémek (Au, Pd, Rh és ötvözeteik) közötti kölcsönhatások és a felületi anyagtranszport folyamatok részletes tanulmányozására ad lehetőséget.

Rh(111) felületre 500 K hőmérsékleten növekvő mennyiségben aranyat leválasztva kimutattam az arany kezdeti pszeudomorf 2D-s „rétegen a réteg” (Frank-van der Merve) növekedési mechanizmusát. Kisebb borítottságoknál az Au atomok preferáltan a ródium lépcsőéleknél adszorbeálódnak (nukleáció) és itt is indul meg a réteg növekedése az alacsonyabb Rh teraszok irányában. Az első réteg kialakulásakor egy egydimenziós (1D) ródium-arany határvonal alakul ki, amely a további Au leválasztás során nukleációs kötőhelyként is viselkedik. Ily módon a második arany atomi réteg, ránc az előző rétegre az eredetileg felső Rh teraszok irányában is, így 1,2 MRE arany leválasztásával nem érhető el az összes ródium felületi kötőhely fedése.

Az arany a ródium felületen 1-2 MRE felületi borítottságig pszeudomorf növekedést mutat a ródiummal, tehát a ródiumra jellemző rácsparaméterekkel rendelkeznek, amely azonban összekapcsolódik az Au és Rh felső réteg keveredésével (felületi ötvözet kialakulása). Ez a tulajdonság nagyobb arany-borítottságok esetén (4 MRE) eltűnik és tömbi aranyra jellemző rácsállandó és atomi elrendezés jelenik meg.

Sikerült kimutatnom rendezett felületi ötvözet képződését, két olyan fém (Au és Rh) között, amelyek nem képeznek tömbi ötvözetet és a két fém közötti tömbi keveredés mértéke is 1% alatti. A Rh(111) felületre $\sim 0,8$ MRE aranyat leválasztva és 1000 K-en termikusan kezelve a mintát, a felület egyes tartományaiban kiterjedt ~ 3 nm-es doménekből álló (2×1) rendezettségű kétfémes ródium-arany (50-50%) rendezett ötvözet kialakulását detektáltam, amely esetben a Rh és Au atomi sorok egyazon atomi síkban alternálva helyezkednek el. Az STM mérések alapján javasolt szerkezeti modellt munkatársunk elméleti számításokkal is megerősítette.

Kiterjedt (kb. $25\text{-}50\text{ nm}^2$) sík fedőlapokkal rendelkező Rh hálózatot alakítottam ki ródium párologtatásával és hőkezeléssel (1000 K) a $\text{TiO}_2(110)$ felületen, amely kiváló modellrendszernek bizonyult az erős fém-hordozó kölcsönhatás következtében a Rh(111) fedőlapok felületén kialakult w- $\text{TiO}_{-1,2}$ UTO réteg szerkezetének részletesebb vizsgálatára. A dekorálódási folyamat eredményeként egy speciálisan rendezett, atomi vastagságú $\text{TiO}_{-1,2}$ „kocsikerék” szerkezetű hexagonálisan periodikus réteg alakul ki, amelynek a szupercella rácsállandója 1,66 nm, amely atomi felbontásban világosabb és sötétebb kontraszttal rendelkező Ti ionokat mutat, szorosan

pakolt, hexagonális elrendezésben, ahol az átlagos atom-atom távolság 0,31 nm. A kocsikerék szerkezet jellegzetessége a 15, ill. 21 Ti atom által alkotott egyenlő oldalú háromszög, ahol a háromszög oldalai öt, illetve hat Ti ionból állnak. A háromszögek oldalait alkotó Ti ionok világosabb kontrasztot mutatnak a konstans magasságú STM felvételeken, mint a belső Ti ionok, amelyet azzal magyarázhatunk, hogy a háromszögek oldalait alkotó Ti ionokhoz négy darab oxigén-atom koordinálódik felülről, míg a többi Ti ionhoz mindössze három. Ez az inhomogén oxigénatomi eloszlás adja az STM felvételeken látható kémiai kontrasztot és a réteg tört sztöchiometriáját is (Megjegyzem, hogy ezen megállapításhoz szükség volt a LEIS és XPS mérésekre valamint az elméleti számításokra is támaszkodni).

Az ilyen típusú dekorációs rétegek egyik legérdekesebb tulajdonsága, hogy a periodikusan inhomogén felületi potenciálnak köszönhetően laterális periodicitással csapdahelyeket jelentenek a felületre leválasztott fématomok számára, ennél fogva 2D templátként alkalmazhatók. Szobahőmérsékleten leválasztott ~0,05 MRE arany adszorpcióval bizonyítottam ezt a tulajdonságot, amelynek során egymástól ~1,66 nm távolságra elhelyezkedő 6-8 atomból álló Au nanorészecskék alakultak ki. Kimutattam azt is, hogy a magasabb hőmérsékleten a felületre érkező Au atomok átdiffundálnak a w-TiO UTO rétegen és közvetlenül a Rh(111) laphoz kötődnek. Az 500 K-en leválasztott 1,5 MRE arany 3D-os morfológiát mutat, termikus kezelés hatására (500 – 1000 K) folyamatosan kisimul és 2D arany filmként terül szét a felületen 1000 K-en, kiszorítva a w-TiO_{~1,2} réteget. Ily módon kialakul egy 1D fém-oxid határvonal, amely kiváló modellrendszer heterogén gázadszorpciós vizsgálatokra, amelyet CO esetében be is mutattam.

Nagy mennyiségű ~30 MRE ródiumot leválasztva 500 K-en TiO₂(110) hordozóra egy folytonos ródiumréteg alakul ki, amely 950 K-ig megtartja zárt szerkezetét és felületén w-TiO_{~1,2} dekorációs oxidréteg alakul ki. Ugyanakkor 3 MRE aranyat leválasztva az 500 K-en létrehozott folytonos ródium filmre (30 MRE) a dekorációs réteg kialakulása meggátolható a további hőkezelések során. A csoportban végzett XPS és LEIS eredményeket figyelembe véve elmondható, hogy 830 K-en Ti diffúziója indul meg a felületre, amelyet 930 K-en az oxigén szegregációja követ. STM módszerrel 2-3 nm átmérővel rendelkező oxid nanopöttyök detektálhatók a felületen, melyek feltételezhetően TiO₂ sztöchiometriával rendelkeznek. Ezen felül a sötét kontrasztot mutató foltok jelennek meg a legkülső felületi rétegben, amely felület alatti, aranyba ötvöződött titánként értelmezhető.

A TiO₂(110) felületen kialakított Rh+Au kettős fémfilm vizsgálatának tapasztalata alapján egy külföldi tanulmányút keretében vizsgálataimat kiterjesztettem a Pd+Au kettős filmek tanulmányozására. Vizsgálataim célja az volt, hogy egy kisebb és egy nagyobb arányban aranyat

tartalmazó Pd+Au kettős film termikus viselkedését összehasonlítam. Először a $\text{TiO}_2(110)$ felületen fém párologtatással létrehozott 5 MRE Pd és 1 MRE Au együttes lépcsőzetes termikus kezelésének hatását vizsgáltam. Az eredményeimből megállapítottam, hogy Au-Pd mag és Pd héj szerkezettel rendelkező nanorészecskék képződnek, melyek tovább dekorálódnak a hordozó redukáltabb (TiO_x) rétegével 900 K-en. A felületen cikk-cakk és kocsikerék szerkezeteket detektáltam. A kocsikerék szerkezetnél a Ti ionok távolsága a rétegben $\sim 0,33$ nm, nagyléptékű periodicitása $\sim 1,70$ nm. A cikk-cakk szerkezetben szintén Ti ionok foglalnak helyet $0,29$ nm és $0,31$ nm atom-atom távolságokkal, továbbá az elemi cella $0,80$ nm \times $0,66$ nm paraméterekkel jellemezhető. A két szerkezet folytatólagosan, egymást követő doménekként borítja a felületet. Ezen vizsgálatokat követően növeltem az Au-Pd arányt (3 ML Pd + 2 MR Au 298 K-en) a $\text{TiO}_2(110)$ hordozón. A rendszer termikus kezelésével (973 K) Pd-Au mag és Au héj szerkezetű hordozott nanorészecskék létrejöttét bizonyítottam. A kétfémes nanorészecskék szabályos hexagonális morfológiával rendelkeznek és felületükön nem detektálható TiO_x réteg.

A w- TiO_x dekorációs réteggel fedett Pd nanorészecskék felületére $0,1$ MR aranyat leválasztva megállapítottam, hogy 298 K-en az Au preferáltan a kocsikerék szerkezet középpontjainál adszorbeálódik. Az Au nanorészecskék $0,15$ nm magasságot mutatnak ezen a hőmérsékleten, tehát a Pd/ TiO_x rendszerben a felületbe csapódó Au atomok már 298 K-en leszorítják a réteget és közvetlenül a Pd(111)-hez kötődnek. Termikusan kezelve ezt a rendszert az Au nanorészecskék 873 K felett teljesen eltűnnek a felületről. Ez a jelenség a Pd nanorészecskék tömbjébe történő Au diffúzióval magyarázható, amely érthető, hiszen a palládium nagyfokú tömbi ötvöződést mutat az arannyal, és ezen a hőmérsékleten még nem deszorbeálódik az oxid hordozó felületéről.

Jelen munka egyik legfőbb következtetése, hogy rutil-felületen szobahőmérsékleten létrehozott Rh és Pd nanorészecskék esetében a hordozó redukáltabb fázisával (TiO_x) történő beburkolódás megelőzhető megfelelő mértékű Au adalékolásával.

7. ANGOL NYELVŰ ÖSSZEFOGLALÓ

The majority of the research was done on the technologically, industrially and economically relevant rutile - TiO_2 oxide support with (110) orientation and focused on the understanding of the support-metal interactions and material transport processes with catalytically important noble metals (Au, Pd and Rh and their alloys).

Using Physical vapor deposition with increasing gold amount I showed the initial two-dimensional (2D) character and layer-by-layer (Frank-van der Merve) growth mechanism of gold on Rh(111) support. At smaller gold coverages the preferential adsorption (nucleation) sites are the step edges of Rh(111), where the growth of the layer starts toward the lower laying Rh terraces. After the formation of the first layer a one-dimensional (1D) rhodium-gold interface is created, which can function as nucleation site in the further gold deposition. This way the second gold layer grow on the first layer initially located on the upper Rh terraces. Deposition of 1.2 MLE Au is not enough to fully cover the whole surface area of Rh(111). The gold shows pseudomorph growth mode with the Rh(111) support until reaching 1-2 MLE coverage, therefore the gold has identical lattice parameter with rhodium. This effect strongly connects with the mixing of the topmost atomic layers of Au and Rh (surface alloy formation). This nature vanishes at higher (4 MLE) gold coverages and the bulk specific atomic arrangement and lattice constant appears.

I showed the formation of ordered surface alloy between two immiscible metals (Au and Rh) where the degree of mixing of the two metals fall below 1%. Depositing ~ 0.8 MLE Au to the Rh(111) support and annealing at 1000 K, specific parts of the sample surface show extended domains with ~ 3 nm dimension and (2×1) surface termination, where the Au and Rh (50%-50%) atomic rows alternate in the same atomic plane. The validity of the model based on our STM measurements was confirmed by our colleague using theoretical calculations.

Additionally, with depositing Rh to $\text{TiO}_2(110)$ and annealing (1000 K) it is possible to create a connected Rh network with $(25 \times 50 \text{ nm}^2)$ flat terraces, which turned to be a perfect model system to study and describe in more details the w- $\text{TiO}_{-1.2}$ decoration layer on Rh(111) which forms due to the strong metal-support interaction (SMSI). As the result of the decoration process a specially ordered, atomically thin w- $\text{TiO}_{-1.2}$ “wagon-wheel” UTO layer forms with hexagonal periodicity, where the super lattice’s lattice constant equals to 1.66 nm, and on the atomic resolution images shows brighter and darker Ti ions in contrast, where the average interatomic distance is 0.31 nm. A characteristic feature of the wagon wheel structure is the 15 and 21 atom created equilateral triangle, where the sides of the triangle consists of 5 or 6 Ti ions

with brighter contrast on the STM images. These Ti ions are coordinated with four oxygen ions from top, while the rest with three. This inhomogeneous oxygen distribution is responsible for the experienced chemical contrast and the broken stoichiometry of the layer. (To draw these conclusions, I also relied on our X-ray photoelectron spectroscopy-XPS, low energy ion scattering spectroscopy-LEIS and density functional theory-DFT results.)

One of the most interesting properties of these decoration layers is that due to the periodical inhomogeneous surface potential they can act as trapping sites for the impinging metal atoms and used as templates. With room temperature sub monolayer (~ 0.05 MLE) Au adsorption I proved that the cover of supported Rh(111) facets, namely the w-TiO_{~1.2} layer can be used as 2D template for gold nanoparticles. At the contacting areas of the equilateral triangles the layer exhibits preferential adsorption sites in the means of the impinging Au atoms, thus it is possible to create Au nanoparticles consisting of 6-8 Au atoms, with 1.66 nm average distance, periodically in hexagonal arrangement. At higher temperatures, during the deposition the Au penetrates though the oxide layer and bonds directly to the Rh(111) underneath. At higher Au loads (1.5 MLE) at 500 K the nanoparticles exhibit 3D morphology. With stepwise annealing these nanoparticles spread out and form a 2D layer with hexagonal and round shaped morphology at 1000 K. Depending on the coverage and the thermal treatment (900 K -1000 K) it is possible to create pseudomorph (1 \times 1) and (2 \times 1) alloyed Au-Rh structures. Some of these NPs can be partially covered with a second Au layer. Using this method, a 1D oxide-metal (TiO_{~1.2}-Au) interface can be created which can serve as an excellent model system for further catalytic and gas adsorption studies as it was demonstrated with CO probe molecule.

With 30 MLE Rh deposition (500 K) onto TiO₂(110) a continuous film was created, which preserved its continuity up to 950 K and in the topmost surface showed the presence of the decoration oxide layer(w-TiO_{~1.2} UTO). However depositing 3 MLE Au (500 K) onto the continuous rhodium film the encapsulation by the oxide layer can be prevented. The gold somehow seals the surface and blocks the segregation, diffusion of Ti and O atoms at higher temperatures. By using the findings of our research group (XPS and LEIS) we can conclude that the segregation of Ti starts at 830 K which is followed by the outward diffusion of O at 930 K. At this temperature, the oxidation of the previously segregated Ti atoms happen by the oxygen coming from the bulk of rutile. Consequently, oxide nanodots appear with 2-3 nm diameter on the surface with TiO₂ stoichiometry. On top of this in the outermost surface layer small dots appear, with darker contrast, which we attributed to the subsurface Ti alloyed in the Au cover layer.

Basing on the findings of the Rh+Au double film on $\text{TiO}_2(110)$ as a part of an international scholarship I extended my research to the investigation of Pd+Au bimetallic system. The aim of the study was to compare the thermal behaviour of Pd+Au double film when having lower and higher relative Au concentration. First, I investigated the effect of stepwise annealing of 5 MLE Pd and 1 MLE Au on $\text{TiO}_2(110)$. The results show that Au-Pd core and Pd shell nanoparticles form, which are further encapsulated by the reduced phase (TiO_x) of the oxide support at 900 K. On the surface zigzag and wagon wheel structures were detected. In case of wagon wheel structure, the Ti ion distance is ~ 0.33 nm with superlattice periodicity of ~ 1.70 nm. For zigzag structure, the Ti ion distance in the layer can be described with 0.29 nm and 0.31 nm dimension with rectangular unit cell of $0.80 \text{ nm} \times 0.66 \text{ nm}$. These two types of the decoration layers form domains, which are being continuously transformed into one another.

With increasing the Au/Pd ratio (dosing 2 ML Au to 3 ML Pd at 300 K) on $\text{TiO}_2(110)$ and annealing (973 K) Au-Pd core and Au shell NPs form. According to the STM and LEED results these bimetallic nanoparticles have regular hexagonal morphology where top facet appears to be essentially close packed Au(111). Depositing 0.1 ML gold onto the encapsulation layer at 298 K the gold nucleates preferentially at the pico-hole regions, in the middle of the wagon wheels. The measured average height of the NPs is 0.15 nm, which indicates that the gold penetrates through the layer and binds to the Pd(111) underneath at room temperature. Over 873 K the gold NPs completely disappear from the surface, which is due to the diffusion of Au into the Pd bulk. This explanation can be rationalized if one considers the fact that Pd shows high bulk miscibility with Au, moreover at this temperature the Au cannot desorb from the surface.

One of the main conclusions of this work is, that the encapsulation of Rh and Pd nanoparticles on rutile with the reduced phase (TiO_x) of the oxide support can be prevented by depositing adequate amount of Au.

8. IRODALMI HIVATKOZÁSOK LISTÁJA

1. Somorjai, G. A. & Li, Y. Impact of surface chemistry. **108**, (2011).
2. John, Y. & Campbell, C. T. Surface chemistry: Key to control and advance myriad technologies. **108**, 911–916 (2011).
3. Gao, F. & Goodman, D. W. Pd-Au bimetallic catalysts: Understanding alloy effects from planar models and (supported) nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 8009–8020 (2012).
4. Chen, M. S., Luo, K., Wei, T., Yan, Z., Kumar, D., *et al.* The nature of the active site for vinyl acetate synthesis over Pd-Au. *Catal. Today* **117**, 37–45 (2006).
5. Gleich, B., Ruff, M. & Behm, R. J. Correlation between local substrate structure and local chemical properties : CO adsorption on well-defined bimetallic Au / Pd (111) surfaces. **386**, 48–55 (1997).
6. Lucci, F. R., Darby, M. T., Mattera, M. F. G., Ivimey, C. J., Therrien, A. J., *et al.* Controlling Hydrogen Activation, Spillover, and Desorption with Pd-Au Single-Atom Alloys. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 480–485 (2016).
7. Zhu, B., Thirumurthulu, G., Delannoy, L., Louis, C., Mottet, C., *et al.* Evidence of Pd segregation and stabilization at edges of AuPd nano-clusters in the presence of CO: A combined DFT and DRIFTS study. *J. Catal.* **308**, 272–281 (2013).
8. Yu, W. Y., Zhang, L., Mullen, G. M., Evans, E. J., Henkelman, G., *et al.* Effect of annealing in oxygen on alloy structures of Pd-Au bimetallic model catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 20588–20596 (2015).
9. Gavioli, L., Cavaliere, E., Agnoli, S., Barcaro, G., Fortunelli, A., *et al.* Template-assisted assembly of transition metal nanoparticles on oxide ultrathin films. *Prog. Surf. Sci.* **86**, 59–81 (2011).
10. Artiglia, L., Cavaliere, E., Gavioli, L. & Rizzi, G. A. Interaction of iron with a wagon wheel-like ultrathin TiOx film grown on Pt(111). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 18055–18062 (2015).
11. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. G. and A. A. F. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **306**, 666–669 (2016).
12. Gubó, R., Vár, G., Kiss, J., Farkas, A. P., Palotás, K., *et al.* Tailoring the hexagonal boron nitride nanomesh on Rh(111) with gold. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 15473–15485 (2018).
13. Xu, M., Liang, T., Shi, M. & Chen, H. Graphene-Like Two-Dimensional Materials.

- (2012) doi:10.1021/cr300263a.
14. Auwärter, W. Hexagonal boron nitride monolayers on metal supports: Versatile templates for atoms, molecules and nanostructures. *Surf. Sci. Rep.* (2018) doi:10.1016/j.surfrep.2018.10.001.
 15. Barcaro, G. & Fortunelli, A. 2D oxides on metal materials: concepts, status, and perspectives. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 11510–11536 (2019).
 16. Tominaga, K. I., Sasaki, Y., Saito, M., Hagihara, K. & Watanabe, T. Homogeneous RuCo bimetallic catalysis in CO₂hydrogenation: The formation of ethanol. *J. Mol. Catal.* **89**, 51–55 (1994).
 17. Baddeley, C. J., Tikhov, M., Hardacre, C., Lomas, J. R. & Lambert, R. M. Ensemble Effects in the Coupling of Acetylene to Benzene on a Bimetallic Surface: A Study with Pd{111}/Au. *J. Phys. Chem.* **100**, 2189–2194 (1996).
 18. Chang, C.-R., Long, B., Yang, X.-F. & Li, J. Theoretical Studies on the Synergetic Effects of Au–Pd Bimetallic Catalysts in the Selective Oxidation of Methanol. *J. Phys. Chem. C* **119**, 16072–16081 (2015).
 19. Xu, X., Szanyi, J., Xu, Q. & Goodman, D. W. Structural and catalytic properties of model silica- supported palladium catalysts: a comparison to single crystal surfaces. *Catal. Today* **21**, 57–69 (1994).
 20. Simonet, J. Gold doped by palladium: Building of Au-Pd electrodes showing exceptional capability for achieving electrocatalytic reductions. *Electrochem. commun.* **12**, 1475–1478 (2010).
 21. Poncec, V. Alloy catalysts: The concepts. *Appl. Catal. A Gen.* **222**, 31–45 (2001).
 22. Chen, Q., Xin, Y. & Zhu, X. Au-Pd nanoparticles-decorated TiO₂nanobelts for photocatalytic degradation of antibiotic levofloxacin in aqueous solution. *Electrochim. Acta* **186**, 34–42 (2015).
 23. Su, R., Tiruvalam, R., Logsdail, A. J., He, Q., Downing, C. a, *et al.* Designer Titania-Supported Au À Pd Nanoparticles for E ffi cient Photocatalytic Hydrogen Production. 3490–3497 (2014) doi:10.1021/nn500963m.
 24. Hahn, C., Abram, D. N., Hansen, H. A., Hatsukade, T., Jackson, A., *et al.* Synthesis of thin film AuPd alloys and their investigation for electrocatalytic CO₂reduction. *J. Mater. Chem. A* **3**, 20185–20194 (2015).
 25. Greeley, J., Jaramillo, T. F., Bonde, J., Chorkendorff, I. & Nørskov, J. K. Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution. *Nat. Mater.* **5**, 909–913 (2006).
 26. Fu, Q. & Wagner, T. Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **62**, 431–498 (2007).

27. Zaleska-Medynska, A., Marchelek, M., Diak, M. & Grabowska, E. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: The effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. *Adv. Colloid Interface Sci.* **229**, 80–107 (2016).
28. Alshammari, A., Kalevaru, V. & Martin, A. Bimetallic Catalysts Containing Gold and Palladium for Environmentally Important Reactions. *Catalysts* **6**, 97 (2016).
29. Bowker, M. & Sharpe, R. Pd deposition on TiO₂ (110) and nanoparticle encapsulation. *Catal. Struct. React.* **1**, 140–145 (2015).
30. Majzik, Z., Balázs, N. & Berkó, A. Ordered SMSI decoration layer on Rh nanoparticles grown on TiO₂(110) surface. *J. Phys. Chem. C* **115**, 9535–9544 (2011).
31. Atanasov, I. & Hou, M. Equilibrium ordering properties of Au-Pd alloys and nanoalloys. *Surf. Sci.* **603**, 2639–2651 (2009).
32. Christensen, A., Ruban, A. V., Stoltze, P., Jacobsen, K. W., Skriver, H. L., *et al.* Phase diagrams for surface alloys. *Phys. Rev. B* **56**, 5822–5834 (1997).
33. Mejia-Rosales, S. J., Fernandez-Navarro, C., Perez-Tijerina, E., Blom, D. a, Allard, L. F., *et al.* On the Structure of Au / Pd Bimetallic Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **111**, 1256–1260 (2007).
34. Yudanov, I. V. & Neyman, K. M. Stabilization of Au at edges of bimetallic PdAu nanocrystallites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 5094–5100 (2010).
35. Park, J. B., Park, J. B., Conner, S. F., Conner, S. F., Chen, D. a, *et al.* Bimetallic Pt-Au Clusters on TiO₂ (110): Growth, Surface Composition, and Metal-Support Interactions. *J. Phys. (main title)* **2**, 5490–5500 (2008).
36. Yu, W., Porosoff, M. D. & Chen, J. G. Review of Pt-based bimetallic catalysis: From model surfaces to supported catalysts. *Chem. Rev.* **112**, 5780–5817 (2012).
37. Bowker, M. Catalysis resolved using scanning tunnelling microscopy. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1656–1673 (2007).
38. Shi, X. Y., Zhang, W., Zhang, C., Zheng, W. T., Chen, H., *et al.* Real-space observation of strong metal-support interaction: State-of-the-art and what's the next. *J. Microsc.* **262**, 203–215 (2016).
39. Tauster, S. J., Fung, S. C., Baker, R. T. K. & Horsley, J. A. Strong Interactions in Supported-Metal Catalysts. *Science* (80-.). **211**, 1121–1125 (1981).
40. Chen, C. Introduction to scanning tunneling microscopy. in *Monograph on the physics and chemistry of materials* (Oxford University Press, 2008). doi:10.1002/jemt.1070280110.
41. Ibe, J. P., Bey, P. P., Brandow, S. L., Brizzolara, R. A., Burnham, N. A., *et al.* On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **8**, 3570–3575 (1990).

-
42. <http://hoffman.physics.harvard.edu/research/STMtechnical.php>. *Megtekintve: 2019.06.16.*
43. Gottlieb, A. D. & Wesoloski, L. Bardeen's tunnelling theory as applied to scanning tunnelling microscopy: A technical guide to the traditional interpretation. *Nanotechnology* **17**, (2006).
44. Reittu, H. J. Fermi's golden rule and Bardeen's tunneling theory. *Am. J. Phys.* **63**, 940–944 (2005).
45. Bender, C. M. & Orszag, S. A. *Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers I*. (Springer New York, 1999). doi:10.1007/978-1-4757-3069-2.
46. Caldeira, A. O. & Leggett, A. J. Influence of dissipation on quantum coherence. *Phys. Rev. Lett.* **46**, 211 (1981).
47. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Surface_Science/6%3A_Overlay_Structures_and_Surface_Diffraction/6.2%3A_Low_Energy_Electron_Diffraction_\(LE](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Surface_Science/6%3A_Overlay_Structures_and_Surface_Diffraction/6.2%3A_Low_Energy_Electron_Diffraction_(LE). *Megtekintve: 2019.06.16.*
48. Atkins, P. & Paula, J. de. *Elements of Physical Chemistry*. vol. Fifth Edit (2009).
49. Bowker, M. & Fourné, E. Direct interactions between metal nanoparticles and support: STM studies of Pd on TiO₂(1 1 0). *Appl. Surf. Sci.* **254**, 4225–4229 (2008).
50. Yim, C. M., Pang, C. L. & Thornton, G. Oxygen vacancy origin of the surface band-gap state of TiO₂(110). *Phys. Rev. Lett.* **104**, 2–5 (2010).
51. Onda, K., Li, B. & Petek, H. Two-photon photoemission spectroscopy of TiO₂(110) surfaces modified by defects and O₂ or H₂O adsorbates. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **70**, 1–11 (2004).
52. Nakajima, A., Watanabe, T., Wang, R., Hashimoto, K., Minabe, M., *et al.* Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films* **351**, 260–263 (2002).
53. Liu, S. X., Qu, Z. P., Han, X. W. & Sun, C. L. A mechanism for enhanced photocatalytic activity of silver-loaded titanium dioxide. *Catal. Today* **93–95**, 877–884 (2004).
54. Venkatadri, R. & Peters, R. W. Venkatadri1993. **10**, (1993).
55. Lo, W. K. & Spence, J. C. H. Investigation of STM image artifacts by in-situ reflection electron microscopy. *Ultramicroscopy* **48**, 433–444 (1993).
56. Sánchez-Sánchez, C., González, C., Jelinek, P., Méndez, J., De Andres, P. L., *et al.* Understanding atomic-resolved STM images on TiO₂(110)-(1 × 1) surface by DFT calculations. *Nanotechnology* **21**, (2010).
57. Onishi, H., Aruga, T. & Iwasawa, Y. Switchover of Reaction Paths in the Catalytic
-

- Decomposition of Formic Acid on TiO₂(110) Surface. *J. Catal.* **146**, 557–567 (1994).
58. Onishi, H. & Iwasawa, Y. STM-imaging of formate intermediates adsorbed on a TiO₂(110) surface. *Chem. Phys. Lett.* **226**, 111–114 (1994).
59. Diebold, U., Anderson, J. F., Ng, K. O. & Vanderbilt, D. Evidence for the tunneling site on transition-metal oxides: TiO₂(110). *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1322–1325 (1996).
60. U Bardi. the Atomic Structure of Alloy Surfaces and Surface Alloys. *Reports Prog. Phys.* **57**, 939 (1994).
61. Besenbacher, F., Chorkendorff, I., Clausen, B. S., Hammer, B., Molenbroek, A. M., *et al.* Design of a surface alloy catalyst for steam reforming. *Science* (80-.). **279**, 1913–1915 (1998).
62. Guzzi, L., Boskovic, G. & Kiss, E. Bimetallic cobalt based catalysts. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **52**, 133–203 (2010).
63. Linic, S., Jankowiak, J. & Barteau, M. A. Selectivity driven design of bimetallic ethylene epoxidation catalysts from first principles. *J. Catal.* **224**, 489–493 (2004).
64. Pleth Nielsen, L., Besenbacher, F., Stensgaard, I., Laegsgaard, E., Engdahl, C., *et al.* Initial growth of Au on Ni(110): Surface alloying of immiscible metals. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 754–757 (1993).
65. Sprunger, P., Lægsgaard, E. & Besenbacher, F. Growth of Ag on Cu(100) studied by STM: From surface alloying to Ag superstructures. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **54**, 8163–8171 (1996).
66. Kizilkaya, O., Hite, D. A., Zhao, W., Sprunger, P. T., Lægsgaard, E., *et al.* Dimensionality in the alloy-de-alloy phase transition of Ag/Cu(1 1 0). *Surf. Sci.* **596**, 242–252 (2005).
67. Bischoff, M. M. J., Yamada, T., Quinn, A. J., Van Der Kraan, R. G. P. & Van Kempen, H. Direct observation of surface alloying and interface roughening: Growth of au on fe(001). *Phys. Rev. Lett.* **87**, 246102-1-246102-4 (2001).
68. Hanke, F. & Björk, J. Structure and local reactivity of the Au(111) surface reconstruction. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **87**, 1–6 (2013).
69. Altman, E. I. & Colton, R. J. Growth of Rh on Au(111): surface intermixing of immiscible metals. *Surf. Sci.* **304**, (1994).
70. Hong, J. W., Kang, S. W., Choi, B. S., Kim, D., Lee, S. B., *et al.* Controlled synthesis of Pd-Pt alloy hollow nanostructures with enhanced catalytic activities for oxygen reduction. *ACS Nano* **6**, 2410–2419 (2012).
71. Wanjala, B. N., Luo, J., Fang, B., Mott, D. & Zhong, C. J. Gold-platinum nanoparticles: Alloying and phase segregation. *J. Mater. Chem.* **21**, 4012–4020 (2011).

-
72. Ferrando, R., Jellinek, J. & Johnston, R. L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **108**, 845–910 (2008).
73. Mezey, L. Z. & Giber, J. The Surface Free Energies of Solid Chemical Elements: Calculation from Internal Free Enthalpies of Atomization. *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 1569–1571 (1982).
74. Curtarolo, S., Morgan, D. & Ceder, G. Accuracy of ab initio methods in predicting the crystal structures of metals: A review of 80 binary alloys. *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **29**, 163–211 (2005).
75. Yu-Ran Luo. *Comprehensive Handbook of Chemical Bo.* (CRC Press, 2007).
76. Ramamoorthy, M., Vanderbilt, D. & King-Smith, R. D. First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO₂ surfaces. *Phys. Rev. B* **49**, 16721–16727 (1994).
77. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53–229 (2003).
78. Óvári, L., Berko, A., Balázs, N., Majzik, Z. & Kiss, J. Formation of Rh-Au core-shell nanoparticles on TiO₂(HO) surface studied by STM and LEIS. *Langmuir* **26**, 2167–2175 (2010).
79. Chantry, R. L., Atanasov, I., Siriwatcharapiboon, W., Khanal, B. P., Zubarev, E. R., *et al.* An atomistic view of the interfacial structures of AuRh and AuPd nanorods. *Nanoscale* **5**, 7452–7457 (2013).
80. Chantry, R. L., Siriwatcharapiboon, W., Horswell, S. L., Logsdail, A. J., Johnston, R. L., *et al.* Overgrowth of rhodium on gold nanorods. *J. Phys. Chem. C* **116**, 10312–10317 (2012).
81. Okamoto, H. & Massalski, T. B. The Au-Rh (Gold-Rhodium) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **5**, 384–387 (1984).
82. Óvári, L., Berkó, A., Vári, G., Gubó, R., Farkas, A. P., *et al.* The growth and thermal properties of Au deposited on Rh(111): formation of an ordered surface alloy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 25230–25240 (2016).
83. Palotás, K., Óvári, L., Vári, G., Gubó, R., Farkas, A. P., *et al.* Au-Rh Surface Structures on Rh(111): DFT Insights into the Formation of an Ordered Surface Alloy. *J. Phys. Chem. C* **122**, 22435–22447 (2018).
84. Freakley, S. J., Piccinini, M., Edwards, J. K., Ntainjua, E. N., Moulijn, J. A., *et al.* Effect of reaction conditions on the direct synthesis of hydrogen peroxide with a AuPd/TiO₂ catalyst in a flow reactor. *ACS Catal.* **3**, 487–501 (2013).
85. Yang, G., Chen, D., Lv, P., Kong, X., Sun, Y., *et al.* Core-shell Au-Pd nanoparticles as cathode catalysts for microbial fuel cell applications. *Sci. Rep.* **6**, 1–9 (2016).
-

86. CHEN, M. & GOODMAN, D. W. Promotional Effects of Au in Pd-Au Catalysts for Vinyl Acetate Synthesis. *Chinese J. Catal.* **29**, 1178–1186 (2009).
87. Jones, W., Su, R., Wells, P. P., Shen, Y., Dimitratos, N., *et al.* Optimised photocatalytic hydrogen production using core-shell AuPd promoters with controlled shell thickness. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 26638–26644 (2014).
88. Sharpe, R., Counsell, J. & Bowker, M. Pd segregation to the surface of Au on Pd(111) and on Pd/TiO₂(110). *Surf. Sci.* **656**, 60–65 (2017).
89. Okamoto, H. & Massalski, T. B. The Au–Pd (Gold–Palladium) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **6**, 229–235 (1985).
90. Murray, J. L. The Au–Ti (Gold–Titanium) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **4**, 278–283 (1983).
91. Murray, J. L. The Pd–Ti (Palladium–titanium) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **3**, 321–329 (1982).
92. Okamoto, H. Rh–Ti (Rhodium–Titanium). *J. Phase Equilibria Diffus.* **28**, 234–234 (2007).
93. Balun, J. & Inden, G. Phase equilibria in the binary Rh–Ti system. *Intermetallics* **14**, 260–271 (2006).
94. VENABLES, J. A. *Introduction to surface and thin film processes*. (Cambridge University Press, 2003).
95. Solymosi, F. Importance of the Electric Properties of Supports in the Carrier Effect. *Catal. Rev.* **1**, 233–255 (1968).
96. Vayenas, C. G., Brosda, S. & Pliangos, C. The double-layer approach to promotion, electrocatalysis, electrochemical promotion, and metal-support interactions. *J. Catal.* **216**, 487–504 (2003).
97. Tauster, S. J. & Fung, S. C. Strong metal-support interactions: Occurrence among the binary oxides of groups IIA–VB. *J. Catal.* **55**, 29–35 (1978).
98. Fu, Q., Wagner, T., Olliges, S. & Carstanjen, H. D. Metal-oxide interfacial reactions: Encapsulation of Pd on TiO₂ (110). *J. Phys. Chem. B* **109**, 944–951 (2005).
99. Bowker, M., Stone, P., Bennett, R. & Perkins, N. CO adsorption on a Pd/TiO₂(1 1 0) model catalyst. *Surf. Sci.* **497**, 155–165 (2002).
100. Tung, R. T. Recent advances in Schottky barrier concepts. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **35**, 1–138 (2001).
101. U. Diebold, J.-M. Pan & T. E. Madey. Ultrathin metal film growth on TiO₂(110): an overview. *Surf. Sci.* **331–333**, 845 (1995).
102. Marien, J., Wagner, T., Duscher, G., Koch, A. & Rühle, M. Nb on (110) TiO₂ (rutile):

- Growth, structure, and chemical composition of the interface. *Surf. Sci.* **446**, 219–228 (2000).
103. Penner, S., Wang, D., Su, D. S., Rupprechter, G., Podloucky, R., *et al.* Platinum nanocrystals supported by silica, alumina and ceria: Metal-support interaction due to high-temperature reduction in hydrogen. *Surf. Sci.* **532–535**, 276–280 (2003).
104. Bennett, R. A., Pang, C. L., Perkins, N., Smith, R. D., Morrall, P., *et al.* Surface structures in the SMSI state; Pd on (1 × 2) reconstructed TiO₂(110). *J. Phys. Chem. B* **106**, 4688–4696 (2002).
105. Majzik, Z., Balázs, N. & Berkó, A. Ordered SMSI decoration layer on Rh nanoparticles grown on TiO₂(110) surface. *J. Phys. Chem. C* **115**, 9535–9544 (2011).
106. Zhong, Q. & Ohuchi, F. S. Surface science studies on the Ni/Al₂O₃ interface. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **8**, 2107–2112 (2002).
107. Campbell, C. T. *Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces. Surface Science Reports* vol. 27 (1997).
108. Persaud, R. & Madey, T. E. Chapter 11 Growth, structure and reactivity of ultrathin metal films on TiO₂ surfaces. in vol. 2 407–447 (1997).
109. Dulub, O., Hebenstreit, W. & Diebold, U. Imaging cluster surfaces with atomic resolution: The strong metal-support interaction state of Pt supported on TiO₂(110). *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3646–3649 (2000).
110. Friedenstien, H., Martin, S. L., Munday, G. L., Dearnaley, G., Stoneham, A. M., *et al.* Theory of the oxidation of metals The mechanism of the thermionic emission from oxide coated cathodes The growth and structure of semiconducting thin films B A Joyce Electrical phenomena in amorphous oxide films Latent image formation in photographic silv. *Rep. Prog. Phys* **12**, (1949).
111. Mott, N. F. The theory of the formation of protective oxide films on metals.—III. *Trans. Faraday Soc.* **43**, 429–434 (1947).
112. Gao, Y., Liang, Y. & Chambers, S. A. Thermal stability and the role of oxygen vacancy defects in strong metal support interaction - Pt on Nb-doped TiO₂(100). *Surf. Sci.* **365**, 638–648 (1996).
113. Fu, Q. & Wagner, T. Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **62**, 431–498 (2007).
114. Óvári, L., Berkó, A., Gubó, R., Rácz, Á. & Kónya, Z. Effect of a gold cover layer on the encapsulation of rhodium by titanium oxides on titanium dioxide(110). *J. Phys. Chem. C* **118**, 12340–12352 (2014).
115. Wu, C., Marshall, M. S. J. & Castell, M. R. Surface Structures of Ultrathin TiO_x Films on Au(111). *J. Phys. Chem. C* **115**, 8643–8652 (2011).

116. Barcaro, G., Cavaliere, E., Artiglia, L., Sementa, L., Gavioli, L., *et al.* Building Principles and Structural Motifs in TiO_x Ultrathin Films on a (111) Substrate. *J. Phys. Chem. C* **116**, 13302–13306 (2012).
117. Mutombo, P., Gubó, R. & Berkó, A. Interaction of Gold with a Pinwheel TiO_{~1.2} Film Formed on Rh(111) Facet: STM and DFT Studies. *J. Phys. Chem. C* **120**, 12917–12923 (2016).
118. Bowker, M., Stone, P., Morrall, P., Smith, R., Bennett, R., *et al.* Model catalyst studies of the strong metal-support interaction: Surface structure identified by STM on Pd nanoparticles on TiO₂ (110). *J. Catal.* **234**, 172–181 (2005).
119. Wu, C., Marshall, M. S. J. & Castell, M. R. Surface Structures of Ultrathin TiO_x Films on Au(111). *J. Phys. Chem. C* **115**, 8643–8652 (2011).
120. Berkó, A., Gubó, R., Óvári, L., Bugyi, L., Szent, I., *et al.* Interaction of Rh with Rh nanoparticles encapsulated by ordered ultrathin TiO_{1+x} film on TiO₂(110) surface. *Langmuir* **29**, 15868–15877 (2013).
121. Sterrer, M., Yulikov, M., Fischbach, E., Heyde, M., Rust, H. P., *et al.* Interaction of gold clusters with color centers on MgO(001) films. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **45**, 2630–2632 (2006).
122. Artiglia, L., Cavaliere, E., Gavioli, L. & Rizzi, G. A. Interaction of iron with a wagon wheel-like ultrathin TiO_x film grown on Pt(111). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 18055–18062 (2015).
123. Nilius, N. Properties of oxide thin films and their adsorption behavior studied by scanning tunneling microscopy and conductance spectroscopy. *Surf. Sci. Rep.* **64**, 595–659 (2009).
124. Repp, J., Meyer, G. & Olsson, F. E. Controlling the Charge State of. *Science* **305**, 493–495 (2004).
125. Sedona, F., Agnoli, S., Fanetti, M., Kholmanov, I., Cavaliere, E., *et al.* Ordered arrays of Au nanoclusters by TiO_x ultrathin templates on Pt(111). *J. Phys. Chem. C* **111**, 8024–8029 (2007).
126. Cavaliere, E., Kholmanov, I., Gavioli, L., Sedona, F., Agnoli, S., *et al.* Directed assembly of Au and Fe nanoparticles on a TiO_x/Pt(111) ultrathin template: The role of oxygen affinity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 11305–11309 (2009).
127. Barcaro, G. & Fortunelli, A. Adsorption and diffusion of Fe on a titania ultrathin film. *J. Phys. Chem. A* **113**, 14860–14866 (2009).
128. Argile, C. & Rhead, G. E. Adsorbed layer and thin film growth by Auger electron spectroscopy monitored. *Surf. Sci. Rep.* **10**, 277–356 (1989).
129. Barth, J. V., Brune, H., Ertl, G. & Behm, R. J. Scanning tunneling microscopy

- observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **42**, 9307–9318 (1990).
130. Berkó, A., Bergbreiter, A., Hoster, H. E. & Behm, R. J. From bilayer to monolayer growth: Temperature effects in the growth of Ru on Pt(1 1 1). *Surf. Sci.* **603**, 2556–2563 (2009).
 131. Hofer, W. A., Ritz, G., Hebenstreit, W., Schmid, M., Varga, P., *et al.* Scanning tunneling microscopy of binary-alloy surfaces: Is chemical contrast a consequence of alloying? *Surf. Sci.* **405**, (1998).
 132. Wiesendanger, R., Bode, M., Pascal, R., Allers, W. & Schwarz, U. D. Issues of atomic-resolution structure and chemical analysis by scanning probe microscopy and spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 1161–1167 (1996).
 133. Murdoch, A., Trant, A. G., Gustafson, J., Jones, T. E., Noakes, T. C. Q., *et al.* Surface Science Alloy formation in the Co / Pd { 111 } system — A study with medium energy ion scattering and scanning tunnelling microscopy. *Surf. Sci.* **608**, 212–219 (2013).
 134. Barcaro, G., Cavaliere, E., Artiglia, L., Sementa, L., Gavioli, L., *et al.* Building Principles and Structural Motifs in TiO_x Ultrathin Films on a (111) Substrate. *J. Phys. Chem. C* **116**, 13302–13306 (2012).
 135. Gubó, R., Óvári, L., Kónya, Z. & Berkó, A. Growth of gold on a pinwheel TiO_{~1.2} encapsulation film prepared on rhodium nanocrystallites. *Langmuir* **30**, 14545–14554 (2014).
 136. Berkó, A., Gubó, R., Óvári, L. & Kónya, Z. Rh and Au deposited on ultrathin TiO_{~1.2} film formed on Rh(111) facets and the effects of CO exposure. *Surf. Sci.* **641**, 300–304 (2015).
 137. Balázs, N., Berkó, A., Hakkel, O., Pászti, Z., Gucci, L., *et al.* Interaction of Carbon Monoxide with Au(111) Modified by Ion Bombardment: A Surface Spectroscopy Study under Elevated Pressure †. *Langmuir* **26**, 16312–16324 (2010).
 138. Hebenstreit, E. L. D., Hebenstreit, W., Schmid, M. & Varga, P. Pt₂₅Rh₇₅(111), (110), and (100) studied by scanning tunnelling microscopy with chemical contrast. *Surf. Sci.* **441**, 441–453 (1999).
 139. Varga, P. & Schmid, M. Chemical discrimination on atomic level by STM. *Appl. Surf. Sci.* **141**, 287–293 (1999).
 140. Merte, L. R., Knudsen, J., Grabow, L. C., Vang, R. T., Lægsgaard, E., *et al.* Correlating STM contrast and atomic-scale structure by chemical modification: Vacancy dislocation loops on FeO/Pt(1 1 1). *Surf. Sci.* **603**, 1–4 (2009).
 141. Eberhart, M. E., Donovan, M. M. & Outlaw, R. A. Ab initio calculations of oxygen

- diffusivity in group-IB transition metals. *Phys. Rev. B* **46**, 12744–12747 (1992).
142. Jones, T. E., Piccinin, S. & Stampfl, C. Relativity and the nobility of gold. *Mater. Chem. Phys.* **141**, 14–17 (2013).
 143. McGuire, G. E. *Auger Electron Spectroscopy Reference Manual*. (Springer US, 1979). doi:10.1007/978-1-4757-1702-0.
 144. Vitos, L., Ruban, A. V., Skriver, H. L. & Kollár, J. The surface energy of metals. *Surf. Sci.* **411**, 186–202 (1998).
 145. Lee, A. F., Baddeley, C. J., Hardacre, C., Ormerod, R. M., Lambert, R. M., *et al.* Structural and catalytic properties of novel Au/Pd bimetallic colloid particles. EXAFS, XRD, and acetylene coupling. *J. Phys. Chem.* **99**, 6096–6102 (1995).
 146. Tu, H. Physics of crystal growth. *Mater. Res. Bull.* **35**, 488 (2000).
 147. Surek, T. Theory of shape stability in crystal growth from the melt. *J. Appl. Phys.* **47**, 4384–4393 (1976).