

B4079

**TiO<sub>2</sub>(110) FELÜLETEN HORDOZOTT FÉM-  
NANORÉSZECSKÉK TANULMÁNYOZÁSA  
STM, STS és AES MÓDSZEREKKEL**

**Doktori (PhD.) értekezés tézisei**

**Szökő János**



**Szegedi Tudományegyetem  
Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék  
MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport  
Szeged  
2004.**

## **Előzmények és célkitűzések**

A nanométer nagyságú krisztallitok fizikai és kémiai tulajdonságai különböznek mind az atom, mind a tömbi anyag tulajdonságaitól. A speciális kvantummechanikai sajátosságuk következtében számos alkalmazási lehetősége ismert ezeknek az úgynevezett nanoklaszteres szerkezetű anyagoknak az optikában, mikroelektronikában és a vegyiparban. A félvezető tulajdonságú nanorészecskék szerepe rohamosan növekszik az elektronikai iparban és számítógépgyártásban folyó miniaturizálási versenyben. A vegyiparban alkalmazott technológiák túlnyomó többsége valamely katalitikus reakcióra épül. A reakciók a felületen mennek végbe, így fontos szerepe van a katalizátorok szerkezetének, hordozós katalizátorok esetében az aktív komponens diszperzitásának, felületi struktúrájának, az átlagos részecske átmérőnek, amelyeket jól vizsgálhatunk modern, nagyműszeres technikákkal. Ezek a felületi formák pásztázó alagútmikroszkópiával (STM) rendkívül jól vizsgálhatóak, a szerkezetük atomi nagyságrendben vizuálisan megjeleníthető.

A heterogén katalitikus vizsgálatokban a  $\text{TiO}_2$  az egyik leggyakrabban alkalmazott oxidhordozó; különböző módosultai (rutil, anatáz) felületének vizsgálatáról nagyszámú közlemény hozzáférhető [2]. A jelen munka célja, hogy a szobahőmérsékleten  $\text{TiO}_2$  (110) felületre párologtatott különböző nemesfémek (Rh, Pt és Mo) szerkezetét a felületi borítottság függvényében vizsgáljuk, valamint az „in situ” előállított kétdimenziós modellkatalizátor termikus kezelések hatására bekövetkező morfológiai változásait tanulmányozzuk. A tervezett téma keretén belül megvizsgáltuk többek között azt, hogy miként befolyásolja a párologtatási körülmények változtatása a kialakuló krisztallitok alakját, elhelyezkedését; hogyan változik a fémklaszterek elektromos tulajdonsága (STS) a részecskeméret növekedésével; hogyan befolyásolja az  $\text{Ar}^+$  bombázás hatását a nemesfém-krisztallitok (Pt) jelenléte; miként változik a különböző méretű nanokrisztallitok (Rh, Pt) morfológiája CO gáz hatására.

## **Kísérleti módszerek**

A 0,5° pontossággal orientált, polírozott  $\text{TiO}_2(110)$  egykristályt a PI-Kem cégtől vásároltuk. A  $\text{TiO}_2(110)$  egykristály eredeti állapotban vizuálisan áttetsző, ugyanis nincs fényelnyelése a látható hullámhossztartományban. Ultravákuumban, 900 K-en történő tartós (néhány nap) fűtés hatására azonban a kristály tömbi fázisa fokozatosan redukálódik, azaz oxigénhiányos helyek alakulnak ki. Ily módon a minta vezetőképessége (n-típusú félvezető) olyan mértékűvé válik, hogy pásztázó alagútmikroszkópiai mérésekre is alkalmas lesz. A több napig tartó magas hőmérsékletű hőkezelés hatására a tömbi fázisból szennyező anyagok diffundálnak az egykristály felületére, melyeket  $\text{Ar}^+$ -ion bombázással ( $5 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup>, 1,5 keV, 10 perc) lehet eltávolítani. Még magasabb hőmérsékleteken végzett fűtés hatására a felület (1xn) rendezettségűvé válik, ahol  $n=2-5$ . Az  $5 \times 5 \times 1$  mm<sup>3</sup> méretű  $\text{TiO}_2(110)$  egykristályt oxidragasztóval rögzítettük (Ceramobond 571, AREMCO Products) egy Ta-huzalhoz, valamint egy mozgatható mintatartóhoz, ami a minta 1200K-re történő hevítését is lehetővé tette. A minta hőmérsékletét a széléhez ragasztott krómél-alumel termoelem segítségével mértük. A megfelelő fénrétegeket egy EGN4 típusú elektrónbombázással működő párologtató segítségével vittük fel a mintára. A berendezés magas olvadáspontú anyagok ellenőrzött körülmények közötti párologtatásra használható 0,1-5 nm/perc párologtatási sebesség tartományban. A párologtatófej állandó hőmérsékletének biztosítását működés közben közvetlen vízhűtéssel oldották meg.

## Eredmények

- 1.1. Vizsgálataink során megállapítottuk, hogy a  $\text{TiO}_2(110)$  minta előkezelésétől függően különböző elrendeződésű felületi szerkezetek alakulnak ki. Kísérleteink jelentős részében a  $\text{TiO}_2(110)$  felület  $(1 \times 1)$ -es elrendeződést mutatott, amelyen változó koncentrációban 1D vonulatok jelentkeztek. Új eredményként két különböző 1D szerkezetet - egy világos és rövidebb (15-20 nm) vonulatot (BS-bright stripe), és egy halványabb és hosszabb (50-100 nm) vonulatot (DS-dark stripe) - észleltünk, amelyek a  $\text{TiO}_2$  állapotától függő morfológiát mutattak. Feltételeztük, hogy a világosabb 1D-os vonulatok  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  sztöchiometriájú kiemelkedések (added row), a sötétebb vonulatok pedig hiányzó  $\text{TiO}_x$  sorok (missing row), amelyek az  $(1 \times 1)$  felület redukáltabb állapotú területei. Az  $(1 \times 2)$  elrendeződést (amelyet elfogadottan a  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  kiemelkedő sorokhoz rendelnek) abban az esetben észleltük, amikor a felületet intenzívebb redukciónak tettük ki ( $\text{Ar}^+$  bombáztuk vagy kémiailag redukáltuk).
- 2.1. Kísérletileg bizonyítottuk, hogy a korábban már kidolgozott „kristallit képződés + növesztés” (seeding + growing) módszerrel a párologtatási körülményeinek alkalmas megválasztásával egyenletes eloszlásban, előre meghatározott méretben és nagyon szűk méreteloszlásban növeszthetők Rh és Pt nanokristallitok a  $\text{TiO}_2(110)$ - $(1 \times n)$  felületen a következő jellemzőkkel: a nanorészecskék átlagos átmérője 4-15 nm, a méreteloszlás félértékszélessége minden esetben kisebb mint az átlagos átmérő 20%-a. Megállapítottuk, hogy az erős fém-hordozó kölcsönhatással létrejövő redukáltabb  $\text{TiO}_x$  dekoráló réteg a Pt esetében sem akadályozza meg nagyméretű, főként hexagonális körvonalú, a hordozó felületével párhuzamos (111) fedőlappal rendelkező kristallitok kialakulását.

- 2.2. Megállapítottuk, hogy a  $\text{TiO}_2(110)$  felületen növesztett Pt és Rh kristallitok alapvetően két különböző morfológiát mutattak: (i) hatszöges kristallitok, melyek egyik oldala mindig párhuzamos a hordozó [001] orientációjával és fedőlapja (111) orientációjú; (ii) [001] irányban erősen elnyúlt kristallitok, amelyek fedőlapja valószínűleg (100) orientációjú.
- 3.1. Alagút-spektroszkópiai (STS) mérésekkel bizonyítottuk, hogy a  $\text{TiO}_2(110)$  felületen növesztett különböző méretű Pt-nanokristallitokon felvett I-U görbék az átlagos részecskeméret növekedésével nem mutatják a fémes jelleg erősödését. Ezt a meglepő viselkedést a kristallitokat magas hőmérsékleten beborító  $\text{TiO}_x$  réteggel (SMSI - erős fém-hordozó kölcsönhatás) magyaráztuk. A 300 K-en párologtatott és fokozatosan felfűtött Pt-rétegben kialakuló nanoszemcséken felvett I-U spektrumok esetében jellegzetes áramingadozást figyeltünk meg, amelyet szintén a dekoráció jelenségével magyaráztunk: feltételeztük, hogy a dekoráló  $\text{TiO}_x$  szemcsék elektroncsapdaként működnek.
- 3.2. Kimutattuk, hogy  $\text{TiO}_2(110)$  felületen, körülbelül 0,1 MR Pt-borítottság esetén az UHV-ban 1100 K-re történő felfűtés hatására nanogödörök alakulnak ki a hordozó teraszain a Pt-szemcsék körül, s a gödörök geometriája függ a kezdeti Pt borítottságtól. Feltételeztük, hogy a Pt jelenlétében a hordozó felületi diffúziós paraméterei lokálisan megváltoznak, a Pt elősegíti a hordozó OD-s szemcséinek kialakulását és diffúzióját.
- 3.3. Kísérletileg kimutattuk, hogy  $\text{Ar}^+$  bombázás hatására a Pt-nanoszemcsékkel borított  $\text{TiO}_2(110)$  felület korrugációja jelentősen megnőtt, a felület feldurvult. STM-mel kimutattuk, hogy a [001] irányban árkok jelentek meg, amelyek jellemzően Pt-szemcséket tartalmaztak. Megállapítottuk, hogy az árkok kifejlődését a Pt szemcsék indukálták, feltehetően a Pt és a  $\text{TiO}_2$  között fellépő kölcsönhatás és a szemcsét dekoráló  $\text{TiO}_x$  réteg többszörösen hatékonyabb porlasztása következtében. A folyamat részleteinek tisztázására nagy szeparáltságú Pt-kristallitokkal

borított  $\text{TiO}_2(110)$  felületen is vizsgáltuk a bombázás hatását. Ez utóbbi vizsgálataink szerint lehetséges egy olyan nanotechnológiai eljárás kidolgozni, amellyel nanomélyedések előre megtervezett eloszlásban hozhatók létre.

- 4.1. Kísérletileg kimutattuk, hogy a  $\text{TiO}_2(110)$  felületen hordozott 2-20 nm-es Rh-nanorészecskék reakciója a CO-dal jelentősen függ a részecskék méretétől és a reakció hőmérsékletétől. A kisebb (1-2 nm) kristallitok CO expozíció (10 Pa néhány perc) hatására, STM-mel jól detektálható módon, már szobahőmérsékleten szétszakadnak, míg a nagyobb (20-22 nm) Rh-kristallitok azonos körülmények között nem mutatnak morfológiai változást. Nagyobb CO nyomás ( $10^3$  Pa) és magasabb hőmérséklet ( $T > 500\text{K}$ ) esetén a nagy szeparáltságban növesztett nagyméretű (15-20 nm) Rh-kristallitokon a CO disszociál, amely eredményeként szénklaszterek jelennek meg a kristallitokon és ezek a hordozó felületére diffundálnak. STM-vizsgálataink alapján a hexagonális Rh-kristallitok aktivitása a szénklaszterek képződésében nagyobb volt, mint az elnyúlt alakú Rh-kristallitoké.
- 4.2. Megállapítottuk, hogy a szobahőmérsékleten kialakított, maximum 400 K-en hőkezelt, 1-2 nm-es Pt-kristallitokkal borított  $\text{TiO}_2(110)$  felületen a CO-ban történő exponálás (10 perc,  $p > 10$  Pa) után a kristallitok nagyobb részecskékké (3-4 nm) állnak össze. A folyamat az ú.n. gázindukált Ostwald-féle feldurvulással magyarázható.
- 5.1. A molibdénre jellemző AES-jel (185 eV) abszolút intenzitásának mérésével követtük a  $\text{TiO}_2(110)$  felületre szobahőmérsékleten párologtatott ultravékony Mo-réteg kialakulását. A felvett görbén mutatkozó törésponthoz rendeltük a Mo monoréteg kialakulását, amelyet a felület felfűtése során mutatkozó morfológia (STM-mérések) kiértékelése is megerősített. Ezen adatok alapján Stransky-Krastanov növekedésre következtettünk, ahol az első réteg alapvetően kétdimenziós. A Ti (385 eV) AES-jelre vonatkoztatott relatív oxigén AES-jel (510 eV) növekedése a Mo

borítottsággal azt valószínűsíti, hogy a Mo már szobahőmérsékleten redukálja a  $\text{TiO}_2$  felületét. STM vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a nagyobb átmérőjű Mo-részecskék (1-2 nm) főként a redukáltabb felületi helyeken, a BS és DS egydimenziós vonulatokon helyezkednek el. Kis borítottságoknál (0,1 MR alatti tartományban) a részecskék mérete kisebb, mint 1-2 nm; a vizsgált legnagyobb borítottság (3,6 MR) esetén sem haladja meg a 4 nm értéket. A több atomi réteg magas (> 0,5 nm) nanoszemcsék megjelenése azt erősíti, hogy a Stransky-Krastanov növekedési módnak megfelelően az első 2D réteg kialakulása után 3D növekedés indul meg.

- 5.2. Megállapítottuk, hogy a szobahőmérsékleten végzett párologtatással létrehozott különböző Mo-borítottságú  $\text{TiO}_2(110)$  felületek hőkezelésének hatására a Mo -re vonatkozó relatív AES-jel kis mértékben csökken 300 K és 700 K között, 800-1000 K tartományban valamelyest növekszik, 1100 K-ig közel nullára csökken. A párhuzamosan végzett STM-vizsgálatok azt mutatták, hogy 700 K-ig a Mo diszperzitása nem változik lényegesen, ezzel szemben 800-1000 K tartományban nemcsak a részecskék mérete nő nagymértékben (a borítottság függvényében), hanem az alakjuk is elnyúlttá válik a  $\text{TiO}_2(110)$  hordozó fő kristálytani irányokban [001] és [110]. Összhangban az AES mérésekkel, az STM-képek is azt mutatják, hogy a részecskék nagysága és felületi koncentrációja nagymértékben csökken az 1100 K-en végzett néhány perces hőkezelést követően. A magas szublimációs energiával rendelkező Mo 1100 K-en történő távozását azzal magyarázzuk, hogy a felületi Mo-kristallitokat oxidálja a hordozó tömbi oxigénje és az így keletkezett Mo-oxidok szublimálnak a felületről. A 3,6 MR Mo-nel borított  $\text{TiO}_2(110)$  felület hőkezelése során a kialakult nanokristallitokon felvett I-U-görbék alapján 900 K hőmérséklet alatt fémes jelleg tapasztalható, majd 1050 K felett határozottan oxidokra jellemző karakterisztikát mérünk. Ezt a viselkedést a részecske és a hordozó határfelületén kialakuló oxidréteg kialakulásával magyaráztuk.

## **Az értekezés alapját képező közlemények**

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

**Σif.: 12,673**



## **Az értekezés témaköréhez kapcsolódó előadások, poszterek**

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

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

- 9.) **A. Berkó, J. Szőkő, F. Solymosi :**  
**Effect of CO on the morphology of Pt nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> (110)-  
(1x1) surface**  
22<sup>th</sup> European Conference on Surface Science,  
2003. Szeptember 7-12. Prága, CZECH REPUBLIC
- 10.) **Szőkő János:**  
**Hordozott Pt-nanokristallitok hatása TiO<sub>2</sub> (110) felület morfológiai  
átalakulására magas hőmérséketeken végzett ionbombázás során**  
MTA Felületkémiái és Anyagszerkezeti Munkabizottság Ülés, Szeged,  
2003. Október 22. SZAB-Székház
- 11.) **Szőkő János:**  
**TiO<sub>2</sub>(110) felületen hordozott fém-nanorészecskék reakcióinak  
tanulmányozása STM, STS, AES, TPD módszerekkel**  
2004. Június 8. Budapest PhD-bemutató
- 12.) **A. Berkó, J. Szőkő and A. Magony:**  
**Characterisation of Mo deposited on TiO<sub>2</sub>(110)(1x1) by STM-STS and AES**  
16<sup>th</sup> International Vacuum Congress,  
2004. Június 28.-Július 2. Velence, OLASZORSZÁG
- 13.) **J. Szőkő, A. Magony and A. Berkó:**  
**Reaction of Mo-deposited on TiO<sub>2</sub>(110) with CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> an STM-STS,  
AES, TPR study**  
Post 13<sup>th</sup> ICC Conference Summer School ISOSCAT,  
2004. Július 18-21. Caen, FRANCIAORSZÁG
- 14.) **A. Berkó, J. Szőkő and V. Hornok:**  
**Decomposition of CH<sub>4</sub> on TiO<sub>2</sub>(110) surfaces of different stoichiometry and  
noble metal decoration**  
10<sup>th</sup> Joint Vacuum Conference,  
2004. Szeptember 28.-Október 2. Portoroz, SZLOVÉNIA

