

*На правах рукописи*

**Хубежов Сослан Арсенович**

**АДСОРБЦИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДА И ОКСИДА УГЛЕРОДА  
НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛОКСИДНЫХ СИСТЕМ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат  
на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Владикавказ – 2018

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова»

**Научный руководитель:**

**Магкоев Тамерлан Таймуразович,**  
доктор физико-математических наук,  
профессор, заведующий кафедрой физики  
конденсированного состояния ФГБОУ ВО  
«Северо-Осетинский государственный  
университет им. К.Л. Хетагурова»  
(г. Владикавказ)

**Официальные оппоненты:**

**Магомадов Рукман Масудович,**  
доктор физико-математических наук,  
профессор, профессор кафедры  
общей физики ФГБОУ ВО «Чеченский  
государственный университет» (г. Грозный)

**Манукянц Артур Рубенович,**  
кандидат физико-математических наук,  
доцент кафедры физико-математических  
дисциплин ФГБОУ ВО «Северо-  
Кавказский горно-металлургический  
институт (государственного технологиче-  
ского университета)» (г. Владикавказ)

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки «Институт компьютер-  
ных технологий и информационной без-  
опасности» Инженерно-технологической  
академии Южного федерального универси-  
тета, (г. Таганрог)

Защита состоится «05» декабря 2018 года в 13:30 часов на заседании  
Диссертационного совета Д 212.076.02 при Кабардино-Балкарском государ-  
ственном университете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, г. Нальчик,  
ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной биб-  
лиотеке и на официальном сайте Кабардино-Балкарского государственного  
университета им. Х.М. Бербекова: <http://diser.kbsu.ru>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

**Ахкубеков Анатолий Амишевич**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы диссертации.** В последнее время в физике конденсированного состояния, низкоразмерных систем и наноматериалов большое внимание привлекают неоднородные структуры, образованные сочетанием материалов разной физико-химической природы. Среди них особое место занимают металлооксидные системы, образованные формированием наноразмерных кластеров и тонких пленок металлов на поверхности оксидов металлов. Это обусловлено тем, что изучение таких систем, свойства которых определяются особыми свойствами нанесенного на оксид металлического нанокластера, с одной стороны, и свойствами границы раздела металл/оксид – с другой, позволяет установить новые фундаментальные закономерности в физике конденсированного состояния и низкоразмерных систем. Такие металлооксидные системы имеют и высокую практическую значимость как прототипы рабочих элементов устройств микро- и нанoeлектроники, оптических и фотонных преобразователей, устройств хемосенсорики, а также как композиционные металлокерамические наноматериалы и гетерогенные катализаторы. Это обуславливает повышенный интерес, который привлекают такие системы со стороны исследователей. К настоящему времени имеется довольно обширная литература, посвященная изучению систем рассматриваемого типа, из которой видно, что многие вопросы, касающиеся закономерностей их формирования и свойств, разработаны достаточно глубоко и подробно. Вместе с тем, остается открытым ряд вопросов, касающихся, в частности, влияния особенностей электронного строения индивидуальных компонент системы на свойства системы в целом, взаимосвязи её структуры и морфологии, а также стехиометрии оксида, с адсорбционными и каталитическими свойствами в случае, когда металлооксидная система выступает в роли подложки/адсорбента. Это обуславливает актуальность проведения дальнейших исследований в этом направлении с акцентом на решение указанных вопросов. Для этого необходим выбор набора металлов разной электронной конфигурации, преимущественно переходных, отличающихся степенью заполнения d-орбиталей – орбиталей, преимущественно определяющих электронные, адсорбционные и каталитические свойства соответствующих материалов, а также благородных металлов, которые в виде наноразмерного кластера на поверхности оксида могут проявлять особые, не реализуемые в случае массивного металла, свойства. С точки зрения установления влияния структуры и стехиометрии оксидной подложки на свойства нанесенных на неё кластеров металлов, а также адсорбированных атомов и молекул, необходим выбор оксидов с легко- и труднонастраиваемой стехиометрий. К первым относятся оксиды s- и s,p-металлов, ко вторым – оксиды d-металлов. В связи с этим, **целью** настоящей работы являлось установление закономерностей формирования и свойств систем, образующихся при нанесении наноразмерных кластеров и тонких пленок металлов – Ti, Cr, Fe, Ni, Cu – на поверхность оксидов магния и алюминия, Au и Ag – на поверхность оксидов титана и молибдена, а также процессов адсорбции и взаимодействия на поверхности формируемых металлооксидных систем молекул кислорода, оксидов углерода (CO, CO<sub>2</sub>) и воды. Последние можно рассматривать как модельные тестовые молекулы, которые, вместе с тем, могут прототипировать многие практически значимые реакции, такие, например, как окисление и восстановление CO.

**Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

1. Исследовать механизмы формирования и свойства пленок и кристаллов оксида титана, молибдена, алюминия.

2. Исследовать влияние F-центров на свойства нанесенных кластеров металлов и адсорбированных молекул оксида углерода и кислорода на примере наиболее характерного модельного материала – фторида лития.

3. Исследовать свойства систем, образующихся при адсорбции атомов металлов, их пленок и кластеров – Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Au, Ag – на поверхности оксидов магния, алюминия, титана, молибдена.

4. Исследовать процессы адсорбции и взаимодействия молекул кислорода, оксидов углерода, воды на поверхности металлооксидных систем.

Для изучения систем рассматриваемого типа использованы два подхода. В первом – основное внимание уделено установлению основных фундаментальных особенностей формирования систем, что требует исключение неконтролируемого влияния чужеродных частиц. Для этого исследования проводились в условиях сверхвысокого вакуума с применением методов анализа, наиболее эффективных к изучению свойств поверхности. Это связано с тем, что основной вклад в реализацию тех или иных свойств наноразмерного объекта вносит именно поверхность объекта. Такой подход условно назван *in-situ*. Во втором – формирование исследуемых систем проводилось в условиях реальной атмосферы или низкого вакуума (*ex-situ*). Это обусловлено необходимостью учета влияния окружающей среды, поскольку реальная среда функционирования устройств, основанных на материалах исследуемого типа, не предполагает идеальных условий атомной чистоты.

**Научная новизна** работы заключается в том, что впервые с использованием комплекса взаимодополняющих *in-situ* и *ex-situ* методов анализа поверхности показано следующее:

1) тонкие пленки оксидов алюминия, титана, молибдена, сформированные на поверхности металлов, обладают высокой степенью структурного и стехиометрического совершенства, проявляя электронные и адсорбционные свойства, присущие соответствующим массивным оксидам, начиная с толщины порядка одного нанометра;

2) анионные вакансии поверхности – F-центры – являются преимущественными центрами конденсации наноразмерных кластеров металлов и определяют их электронные и адсорбционные свойства, повышающие каталитическую активность соответствующей системы металл/оксид;

3) при адсорбции атомов исследованных металлов на поверхности оксидов алюминия, титана, молибдена происходит существенный перенос заряда от атома металла к оксиду;

4) реализуемое при этом электронное состояние металла, а также особенности соответствующей границы раздела металл/оксид играют определяющую роль в процессах адсорбции и превращения молекул оксидов углерода и кислорода.

**Теоретическая и практическая значимость работы/** Полученные результаты по формированию неоднородных металлоксидных наноструктур могут найти применение при создании элементной базы устройств квантовой, микро- и наноэлектроники, новых композиционных материалов, гетерогенных катализаторов, устройств хемосенсорики, преобразователей солнечной энергии и др. Результаты работы используются при чтении спецкурсов и проведении практических занятий и спецпрактикумов в Северо-Осетинском государственном университете имени К.Л. Хетагурова.

#### **Методология и методы исследования**

Формирование образцов и их исследование проводились в условиях сверхвысокого и высокого вакуума при давлении остаточных газов на уровне  $10^{-6}$  и  $10^{-10}$  Торр. и реальной атмосферы или низкого вакуума ( $10^{-3}$  Торр). В качестве методов исследования использовались Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), инфракрасная Фурье-спектроскопия (ИКС), метод термопрограммируемой реакции (ТПР) метод Андерсона для измерения работы выхода, атомно-силовая микроскопия (АСМ), Рентгеновская дифрактометрия. Данные методы являются взаимодополняющими и позволяют получить достаточно полную картину процессов, в системах рассматриваемого типа.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Упорядоченные стехиометрические микрокристаллиты оксида молибдена формируются посредством отжига металлического молибдена при  $700^{\circ}\text{C}$  при нормальных атмосферных условиях.

2. Тонкие пленки оксидов алюминия, титана и фторида лития толщиной не менее 1 нм, формируемые на поверхности металлических подложек, обладают электронными и адсорбционными свойствами, близкими к свойствам соответствующих массивных материалов.

3. На межфазной границе раздела между кластерами Au и Ag и поверхностью оксидов титана и молибдена происходит восстановление оксидов металлами.

4. На процессы превращения молекул оксидов углерода, кислорода и воды на поверхности  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  и систем Au/LiF, Au/ $\text{TiO}_2$  существенно влияют анионные вакансии подложки.

**Соответствие диссертации Паспорту научной специальности.** Отраженные в диссертации научные положения соответствуют пункту 1 Паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния: теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления.

**Степень достоверности и обоснованности** научных положений, выводов и рекомендаций диссертации подтверждается применением широкого комплекса современных взаимодополняющих аттестованных методов исследований, хорошим совпадением результатов тестовых измерений с литературными данными, высокой повторяемостью результатов, а также их последующей воспроизводимостью другими авторами.

**Личный вклад автора.** Диссертация в целом является результатом самостоятельной работы автора, который обобщил полученные лично им и в соавторстве результаты. Частично исследования были проведены в центре коллективного пользования СОГУ «Физика и технологии наноструктур», и техническую помощь в проведении измерений оказана персоналом центра. Выбор направления исследований и руководство соискателем осуществлял научный руководитель, д.ф.-м.н., профессор Магкоев Т.Т.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты диссертации докладывались на следующих научных стажировках, конференциях, симпозиумах: Nsti Nanotechnology Conference And Expo, «Nsti-Nanotech 2012» (Santa Clara, Ca 18–21 июня 2012 г.); Всероссийская молодежная конференция «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» (г. Уфа, 25–28 сентября 2012 г.); VII Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых «Наука и устойчивое развитие» (г. Нальчик, 2013 г.); 4th International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers «IC-MAST 2014» (Bilbao, Spain, 8–11 июня, 2014 г.); Nsti Nanotechnology Conference And Expo, «Nsti-Nanotech 2014» (Washington, Dc, 15–18 июня 2014 г.); Четвертый международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП) / «Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions» (PSP & PT) (г. Нальчик – п. Южный, 16–21 сентября 2014 г.); II Всероссийская научная молодежная конференция «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» (г. Уфа, 2–5 декабря 2014 г.); IV Всероссийская научно-практическая конференция «Интеграция Мировой Науки И Техники: Императивы Развития» (Ростов-На-Дону, 24 марта 2015 г.); 31st European Conference on Surface Science «ECOSS–2015» (Barcelona, 31 августа–4сентября 2015 г.); Пятый международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП) / «Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions» (PSP & PT) (г. Нальчик – п. Южный, 16–21 сентября 2015 г.); 5th International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers «IC-MAST 2015» (Greece, 27–30 сентября 2015 г.); 8 мая «Стажировка молодых ученых и специалистов стран СНГ» в Международном Инновационном Центре Нанотехнологий ОИЯИ (г. Дубна, 2015 г.); III Всероссийская научная молодежная конференция «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» (г. Уфа,

1–4 декабря 2015 г.); «Advanced Materials – TechConnect World Innovation Conference & Expo 2016» (Washington Dc, 22–25 мая 2016 г.); Шестой международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП) / «Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions» (PSP & PT) (г. Нальчик–п. Южный, 16–21 Сентября 2016 г.); Седьмой международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП)/ «Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions» (PSP & PT) (г. Нальчик – п. Южный, 16–21 сентября 2017 г.); Международная научная школа «Управление инновациями» (г. Дубна, 19–27 Сентября 2017 г.).

Работа выполнена в рамках:

– Программа Минобрнауки РФ стратегического развития Северо-Осетинского госуниверситета на 2012-2014 г.

– РФФИ, № 16-02-00138 а, 16-32-00711 мол\_а.

**Публикации.** Представленные в диссертации результаты опубликованы в 10 работах. Из них 4 опубликовано в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 2 патента, 4 публикаций в материалах Всероссийских и международных конференций и журналах, индексируемых Scopus и Web of Science. Список трудов автора, относящихся к теме диссертации, приведен в конце автореферата к диссертации. Всего соискатель является автором более 30 работ по тематике диссертации, опубликованных в Российских и международных изданиях согласно базе eLibrary.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа изложена на 115 страницах, содержит 50 рисунков и 4 таблицы. Состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 118 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность темы исследований, формулируется цель и задачи исследований, перечисляются основные положения, выносимые на защиту, изложены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**В первой главе** приведен анализ современного состояния свойств систем, образующихся при адсорбции и формирования кластеров и пленок металлов на поверхности оксидов металлов. Показано, что на поверхности оксидов адсорбированные атомы, кластеры и пленки металлов зачастую приобретают свойства, кардинально отличающиеся от случая адсорбции металлов на металлических подложках. Одним из объяснений такого различия является разная термодинамика процесса адсорбции вследствие различия свободных поверхностных энергий металлов

и оксидов, энергии их образования, свойств межфазной границы адсорбат/адсорбент. Большое разнообразие свойств адсорбированных слоев металлов на поверхности оксидов обусловлено большим разнообразием природы поверхностных дефектов оксида по сравнению с металлической подложкой – анионных и катионных вакансий, структуры ионных подрешеток, зарядового состояния ионов, точечных дефектов и др. Вместе с тем, как и в случае адсорбции атомов металлов на металлах, при адсорбции на поверхности оксидов, свойства адсорбционной системы существенно зависят от электронной структуры адсорбируемого атома металла. Это проявляется, в частности, в различии механизмов роста пленок металлов, электронного состояния адатомов, хемосорбционных и каталитических свойств образующейся металлооксидной системы в целом для простых, переходных и благородных металлических адсорбатов. Существенную роль в формировании тех или иных свойств металлооксидной системы играет и природа оксидной подложки – состав, атомная структура поверхности, стехиометрия. Показано, что несмотря на значительный прогресс, достигнутый в проблематике изучения свойств тонкопленочных металлооксидных систем, ряд вопросов, касающихся, в частности, влияния особенностей электронного строения индивидуальных компонент системы на свойства системы в целом, взаимосвязи её структуры и морфологии, а также стехиометрии оксида, с адсорбционными и каталитическими свойствами, остается открытым. Это обуславливает актуальность проведения дальнейших исследований в этом направлении.

**Во второй главе** приведено описание используемых методов исследования, чувствительных к состоянию поверхности конденсированных сред: Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), инфракрасная Фурье-спектроскопия (ИКФС), метод термопрограммируемой реакции (ТПР) метод Андерсона для измерения работы выхода, атомно-силовая микроскопия (АСМ), Рентгеноструктурный анализ (РСА).

Исследования осуществлялись в два подхода – *in-situ* и *ex-situ*. Необходимость в использовании *in-situ* связана с возможностью формировать модельные образцы непосредственно в сверхвысоковакуумной камере анализа, тем самым исследовать их свойства, исключив неконтролируемое влияние внешней среды. Метод *ex-situ*, напротив, позволяет формировать и исследовать свойства систем в «реальных» (обычных) условиях и носит прикладной характер, связанный с возможностью практического применения. Для *in-situ* исследований использовалась сверхвысоковакуумная система VG ESCA-LabV, оснащенная электронным полусферическим энергоанализатором, источниками монохроматических Рентгеновского  $Al K_{\alpha}$  и ультрафиолетового He II излучений с энергией фотонов 1486,6 и 40,8 эВ соответственно, пушкой для ионного профилирования (Riber), компенсационной пушкой, электронной пушкой (EFM3 Omicron) и кварцевым резонатором для оценки толщины формируемых пленок. Камера оснащена квадрупольным масс-спектром, позволяющим проводить исследование процессов термодесорбции (ТДС) и ТПР. Молекулы  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  напускались в вакуумную камеру через регули-

руемый сверхвысоковакуумный натекатель до парциального давления не выше  $10^{-6}$  Торр, Для регистрации инфракрасных спектров поглощения молекул CO, адсорбированных на поверхности исследуемого образца использован инфракрасный Фурье-спектрометр Nicolet-Nexus 870, адаптированный для измерений на поверхности. Для этого поляризованный в плоскости падения ИК-луч направлялся на поверхность под скользящим углом падения (85 градусов). Такая конфигурация обеспечивает чувствительность к колебаниям молекул перпендикулярно плоскости адсорбента. Регистрация Оже-спектров в виде  $dN/dE$  осуществлялась с помощью стандартного анализатора типа однокаскадного цилиндрического зеркала с коаксиальной электронной пушкой с энергией первичных электронов 2 кЭв. Для регистрации РФЭ спектров образцов, подготовленных в условиях реальной среды или низкого вакуума (ex-situ подход) использовался Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр K-Alpha фирмы Thermo Scientific. Морфология поверхностей модельных структур исследовалась методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) на зондовой нанолaborатории NTEGRA Auga фирмы NT-MDT, в режиме постоянного тока для СТМ и в полуконтактном для АСМ. Для повышения качества снимков АСМ снимков использовался вакуумный пост, позволяющий работать в условиях вакуума –  $10^{-3}$  мбар. Рентгеноструктурный анализ (РСА) получаемых структур проводился на откалиброванном по стандартному образцу порошка кремния особой чистоты (99,9999 %) Рентгеновском дифрактометре XRD-7000 Shimadzu: источник Cu K $\alpha$ , диапазон работы вертикального гониометра Theta-2Theta 3°–160°, минимальный шаг сканирования 0,0001 (θ). Оксиды алюминия, титана, молибдена формировались двумя способами – за счет реактивного окисления испаряемого потока соответствующих металлов в сверхвысоковакуумной камере, с одной стороны и в условиях низкого вакуума за счет термического окисления соответствующих массивных металлов – с другой. В обоих случаях формируются атомно упорядоченные стехиометрические пленки и пластины соответствующих оксидов.

**В третьей главе** приведены результаты исследования закономерностей in-situ и ex-situ формирования и свойства систем, образующихся при нанесении пленок Ti, Fe, Cr, Ni, Cu, Ag и Au на поверхность MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> и MoO<sub>3</sub>. При этом, хорошо известно, что свойства, приобретаемые системой металл/оксид существенно отличаются от свойств индивидуальных компонент системы – металла и оксида в отдельности. Возможные причины, ответственные за такое различие – это особые свойства наноразмерного нанесенного кластера металла, с одной стороны, и межфазной границы раздела металл/оксид – с другой. В связи с этим, особое внимание уделялось изучению особенностей трансформации границы раздела между нанесённым слоем металла и оксидной подложкой. Для этого осуществлялось ионное профилирование ex-situ металлооксидных систем с регистрацией изменения формы и положения Рентгеновских фотоэлектронных линий как нанесённой

пленки, так и оксидной подложки. В качестве примера, на рис. 1 приведены соответствующие спектры и профили для систем  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  и  $\text{TiO}_x/\text{Au}$ .

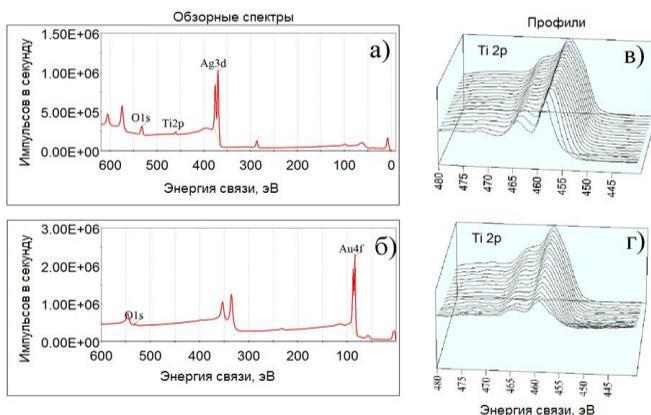


Рисунок 1. – а) обзорный спектр системы  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$ ; б) обзорный спектр системы  $\text{TiO}_x/\text{Au}$ ; в) РФЭ профиль системы  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$ ; г) РФЭ профиль системы  $\text{TiO}_x/\text{Au}$ . Плотность сбора данных для обзорных спектров составляла 0,5 эВ, профилей 0,1 эВ

Из РФЭ профиля на рис. 1 в) системы  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  видно, что по мере уменьшения толщины пленки серебра, вплоть до границы раздела, фотоэлектронная линия Ti 2p заметно меняется. Изменения проявляются как в смещении энергий связи дублетного пика Ti 2p в сторону меньшей энергии связи, так и в изменении соотношения интенсивностей соответствующих компонент и их формы. Анализируя построенный профиль фотоэлектронной линии Ti 2p, характерной для области границы раздела оксид-металл (рис. 2), можно предположить, что происходит восстановление  $\text{TiO}_2$  с появлением промежуточных степеней окисления Ti с преобладанием ионов  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ . Это указывает на то, что, несмотря на относительную инертность Ag в массивном состоянии, в виде наноразмерной структуры он может проявлять достаточную активность для разрушения достаточно прочных связей Ti-O. В отличие от Ag, ситуация для Au на поверхности  $\text{TiO}_2$  несколько другая. Как видно из рис. 1 г) фотоэлектронная линия Ti 2p практически не изменяется, что можно связать с особенностями деталей электронного строения благородных металлов Au и Ag. Кроме того, такое различие обусловлено и влиянием оксидной подложки на свойства системы в целом. Последнее подтверждается результатами исследования для систем с участием оксида другого переходного металла –  $\text{MoO}_3$ . Подобно системе  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , профили РФЭ линий Mo 3d претерпевают заметные изменения, как по энергиям связи, так и по соотношению интенсивностей отдельных компонент.

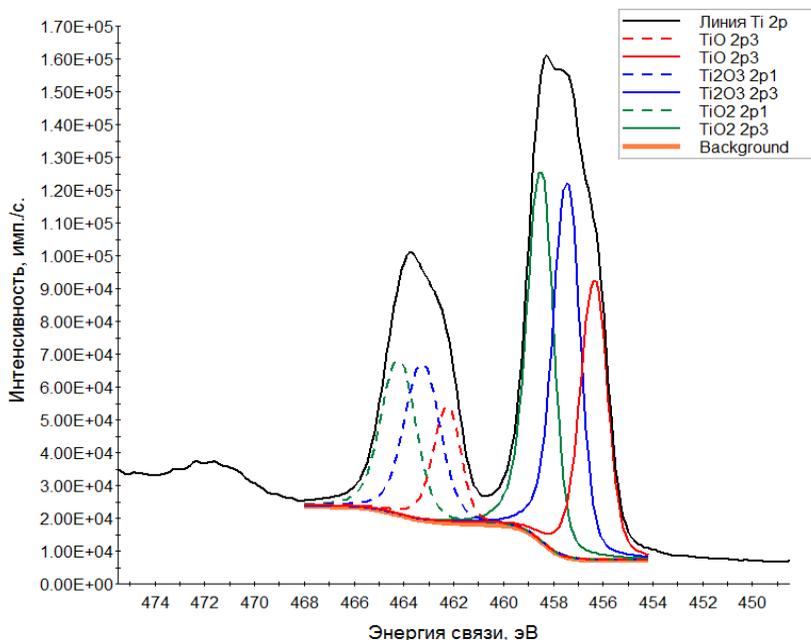


Рис. 2. РФЭ линия Ti 2p и его компоненты для области границы раздела TiO<sub>2</sub>/Ag

В то же время, свойства золота на поверхности MoO<sub>3</sub>, в особенности в области межфазной границы раздела оксид-металл, существенно отличаются от свойств системы TiO<sub>2</sub>/Au. Анализ РФЭС профилей образца MoO<sub>3</sub>/Au свидетельствует о том, что фотоэлектронная линия Mo 3d оксидной подложки MoO<sub>3</sub> претерпевают такие же изменения, как и в случае с серебром. Анализируя компонентный состав линии Mo 3d, характерной для межфазной границы раздела MoO<sub>3</sub>/Au (рис. 3) можно предположить, что происходит восстановление оксида молибдена с формированием преимущественно ионов Mo<sup>+4</sup>, Mo<sup>+6</sup>. Качественно подобная ситуация имеет место и для системы MoO<sub>3</sub>/Ag. Различие в поведении металлооксидных систем на основе TiO<sub>2</sub> и MoO<sub>3</sub> можно связать с разным характером степени заполненности d-орбиталей.

Большого разнообразия особенностей следует ожидать в пограничном случае полузаполненной d-оболочки характерной для Mo. В этом случае «балансировка» на грани донорных и акцепторных свойств молибдена приводят к более разнообразному набору степеней окисления. Это может объяснить и большую

активности Au на границе раздела с  $\text{MoO}_3$ , чем  $\text{TiO}_2$ , вследствие большего разнообразия степеней окисления Mo и снижения энергии активации d-d переходов.

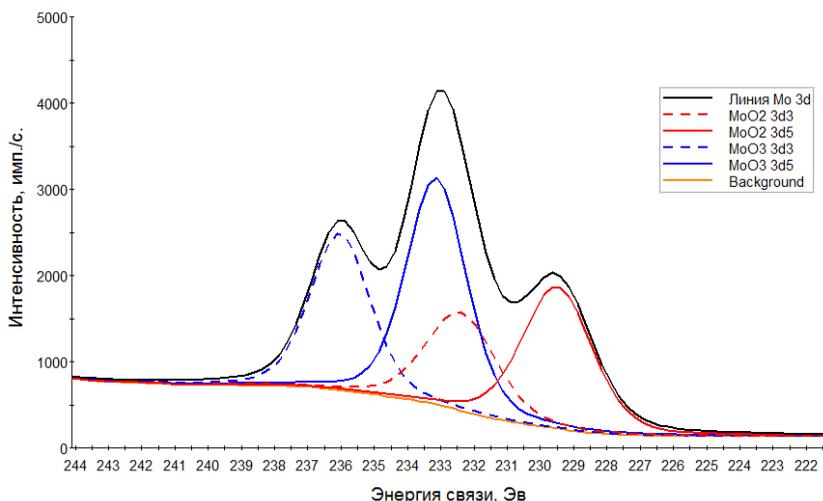


Рис. 3. РФЭ спектр Mo 3d и его компоненты со степенями окисления:  $\text{Mo}-\text{Mo}^{+4}$ ,  $\text{Mo}^{+6}$  для системы  $\text{MoO}_3/\text{Au}$

Для дальнейшего установления особенностей трансформации систем, образующихся при контакте пленок металлов и оксидов проведены исследования с применением других металлов и оксидов. При этом, для достижения большей полноты картины явлений в системах рассматриваемого типа, исследования проведены и для *in-situ* сформированных систем. Для более полного понимания свойств систем, образующихся при адсорбции атомов металлов на оксидных подложках весьма желательно провести исследования адсорбции этих же металлов на металлических подложках в идентичных экспериментальных условиях. Это может позволить установить общие черты, характерные для адсорбции атомов металлов на обоих типах подложек, с одной стороны, и установить особенности, присущие металлооксидным адсорбционным системам – с другой. В связи с этим, в работе проведены сравнительные исследования процессов формирования и свойств систем, образующихся при нанесении атомов, кластеров и пленок Ti, Fe, Cr, Ni, Cu, Ag и Au на поверхности оксидов алюминия магния и титана и на поверхности кристалла Mo(110). Тонкие пленки оксидов алюминия и магния получались хорошо известным способом напыления атомов алюминия и магния на поверхность Mo(110) в сверхвысоковакуумной камере в контролируемой атмосфере кислорода. Для достижения высокой степени стехиометрического и структурного совершенства получаемые пленки отжигались в атмосфере кислорода при температуре 1200 К для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 900 К для MgO. Структура полу-

чаемых пленок при толщине, превышающей два мономолекулярных слоя соответствует  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$  и  $\text{MgO}(111)$ . В процессе формирования оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  осуществлялась запись данных по изменению работы выхода в методе Андерсона и Оже-электронного сигнала. Согласно полученным результатам, по мере роста оксидных пленок, работа выхода непрерывно и монотонно уменьшалась, а по достижению более двух мономолекулярных слоев стабилизировалась при значениях 3,90 эВ для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 3,55 эВ для  $\text{MgO}$  соответственно. Динамика в изменении Оже-электронных сигналах также уменьшалась по достижению толщин пленок порядка двух мономолекулярных слоев, а сам сигнал качественно соответствовал массивным оксидам алюминия и магния.

Анализируя форму серий кривых задержки электронного пучка в методе Андерсона, можно предположить, что формируемые тонкие оксидные пленки приобретают диэлектрические свойства. Из рис. 4, для кривой 1 структуры  $\text{MgO}/\text{Mo}(110)$  наблюдается существенный спад тока через подложку (линия DE). Значения работ выхода  $\phi$  и коэффициенты упругих отражений низкоэнергетических электронов  $\gamma = a/b$  (рис. 4) для исследуемых тонких пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  качественно согласуются со значениями присущими массивным оксидам представленных структур. Близость в значениях  $\phi$  и  $\gamma$  для тонких пленок оксида магния и оксида алюминия ( $\phi = 3,55$  эВ,  $\gamma = 0,5$  для пленки  $\text{MgO}$ ;  $\phi = 3,90$  эВ,  $\gamma = 0,35$  для пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) со значениями соответствующих массивным оксидов подтверждает предположение о близости их свойств.

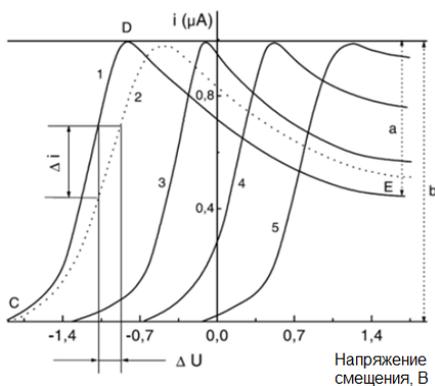


Рис. 4. Серия кривых задержки при адсорбции  $\text{Cu}$  на пленке  $\text{MgO}(111)$  на  $\text{Mo}(110)$  при разных покрытиях  $\theta$   $\text{Cu}$ : 3–0,4; 4–0,6 и 5–1,1. Кривые 1 и 2 соответствуют пленке  $\text{MgO}$  при толщине 1,5 и 10 нм, соответственно

Сравнительный анализ изменения работы выхода при осаждении атомов  $\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  на поверхность молибдена и сформированной пленки оксида магния, демонстрирует уменьшение работы выхода в случае адсорбции металл/металл и увеличение в случае металл/металлоксид. На рис. 5 приведены зависимости работы выхода  $\phi$  от степени покрытия  $\theta$  при адсорбции атомов  $\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  на поверхность  $\text{Mo}(110)$  и рис. 6 при адсорбции на поверхность  $\text{MgO}(111)$ . Исходя из соотношения Гельмгольца  $\Delta\phi = 4\pi\theta e$  можно определить, что при малых покрытиях ( $\theta < 1$ ) величины эффективных началь-

ных дипольных моментов адатомов в случаях адсорбции металл/Mo(110) и металл/MgO(111) существенно отличаются.

Это отличие можно связать с качественно разным электронным состоянием адатома при малых покрытиях поверхностей металла и оксида. В процессе адсорбции и увеличения степени покрытия ( $\theta = 1$ ) дипольные моменты адатомов постепенно меняются и приобретают значения близкие к нулю. Как видно из рис. 5–6, работы выхода для систем металл/металл и металл/металлоксид приобретают одинаковые значения 3,9; 4,6; 4,9 эВ при формировании пленок толщиной в один монослой для Ti, Ni, Cu, соответственно.

Опираясь на результаты, полученные в ходе измерения работы выхода для металлических пленок, образующихся при адсорбции атомов Ti, Cr, Fe, Ni, Cu на Mo(110) и MgO(111), можно утверждать, что при субмонослойных покрытиях, свойства металлических адатомов систем металл/Mo(110) и металл/MgO(111) принципиально отличны, а при покрытиях превышающих 1 монослой практически идентичны.

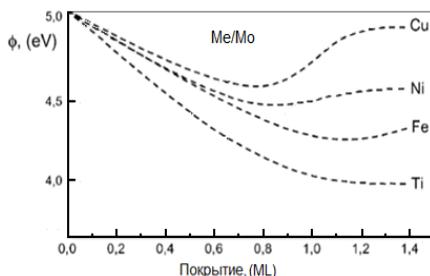


Рис. 5. Зависимость работы выхода от величины покрытия при низкотемпературной (85 К) адсорбции атомов Ti, Fe, Ni, Cu на поверхности Mo(110)

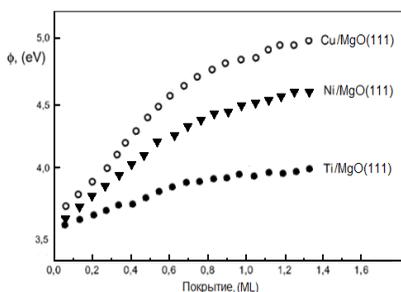


Рис. 6. Зависимость работы выхода от величины покрытия при низкотемпературной (85 К) адсорбции атомов Ti, Ni, Cu на поверхности MgO(111)/Mo(110)

**В четвертой главе** представлены результаты исследования процессов адсорбции и взаимодействия ряда простых молекул ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ) на поверхности металлооксидных систем рассматриваемого типа. Зачастую поверхность адсорбента выступает как катализатор тех или иных молекулярных превращений. Дополнительная каталитическая активность поверхности нередко повышается при воздействии на системы фотонами той или иной длины волны. Механизмы, лежащие в основе таких превращений не до конца установлены. С одной стороны, считается, что они обусловлены фотовозбуждением самих адсорбиро-

ванных молекул, с другой – генерацией «грязих» носителей заряда подложки. В связи с этим в работе проведено изучение процессов фотоиндуцированных превращений молекул на поверхности оксида.

В качестве примера на рис. 7 приведены РФЭ спектры в процессе получения пленки  $\text{MoO}_2$  на поверхности кристалла  $\text{Mo}(110)$ .

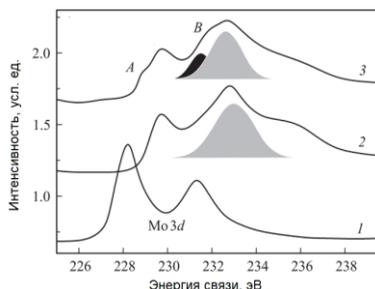


Рис. 7. Рентгеновские фотоэлектронные спектры  $\text{Mo}(110)$  (1), пленки  $\text{MoO}_2$  толщиной порядка 7 нм (2) и пленки оксида после облучения ионами аргона с энергией 1 кэВ и плотностью тока 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$  в течение 5 минут (3)

Пленка оксида молибдена формировалась в ходе нагрева  $\text{Mo}(110)$  при 1300 К в атмосфере кислорода с парциальным давлением  $10^{-6}$  Торр в течение 6 минут, после чего температура уменьшалась до 950 К, и экспозиция кислорода продолжалась 15 минут. Хорошо известно, что в результате формируется поверхностный оксид  $\text{MoO}_2(010)$ , характеризующийся сильной адгезией к подложке, после чего при снижении температуры термической обработки образуется толстая пленка, представляющая собой комбинацию поверхностных структур  $\text{MoO}_2(021)$  и  $(02\bar{1})$ . Сформированная таким образом пленка оксида молибдена подвергалась воздействию расфокусированного пучка ионов  $\text{Ar}^+$  при энергии 1 кэВ и плотности тока 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$  в течение порядка 5 минут. Зарегистрированный после этого РФЭ-спектр приведен на рис. 5 (кривая 3). Видно, что воздействие ионов приводит к частичному восстановлению оксида, проявляемому в появлении новых низкоэнергетических фотоэлектронных сигналов А, В. Качественный анализ изменения интенсивности линий при ионной бомбардировке свидетельствует о том, что образуется порядка 1/4 анионных вакансий от первоначальной плотности ионов кислорода. После формирования такой нестехиометрической пленки оксида молибдена ( $\text{MoO}_x$ ,  $x < 2$ ) подложка охлаждалась до 95 К и подвергалась экспозиции  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Углекислый газ и вода высокой степени очистки напускались в вакуумной камере последовательно: сначала вода до давления  $10^{-8}$  Торр, затем углекислый газ до давления  $10^{-6}$  Торр. В процессе выдержки в атмосфере указанных газов подложка подвергалась воздействию фотонов, генерируемых импульсным эксимерным лазером  $\text{ArF}$  с энергией 6.4 эВ, длительностью и частотой повторения импульсов 9 нс и 10 Гц соответственно, плотностью энергии в импульсе 4  $\text{мДж}/\text{см}^2$ . Соответствующие УФЭ-спектры до и после воздействия лазерного излучения в течение 5 минут приведены на рис. 8 (кривые 1 и 2). Для достижения большей наглядности также приведен спектр, полученный после реализации процедуры вычитания спектра 2 из спектра 1 (кривая 3). Интерпретация этого спектра оказалась обоснованной после сопо-

ставления его со спектром конденсированной на поверхности  $\text{MoO}_x$  многослойной пленки метанола, полученной в данной работе в тех же экспериментальных условиях после экспозиции подложки в метаноле в 100 Ленгмюр (1 Ленгмюр =  $10^{-6}$  Торр · с) при 95 К (кривая 4). Качественное согласие этих двух спектров (рис. 6 кривые 3 и 4) свидетельствует о том, что при воздействии фотонов на систему  $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})/\text{MoO}_x$ , поддерживаемую при низкой температуре, происходит формирование молекул метанола. Близость интенсивностей основных фотоэлектронных линий в спектрах 3 и 4 свидетельствует о достаточно заметной доле преобразования молекул углекислого газа и воды в метанол и формировании соответствующего конденсированного слоя. Следует отметить, что в отсутствие воздействия фотонов практически не наблюдалось формирования характерного спектра  $\text{CH}_3\text{OH}$  (кривая 3).

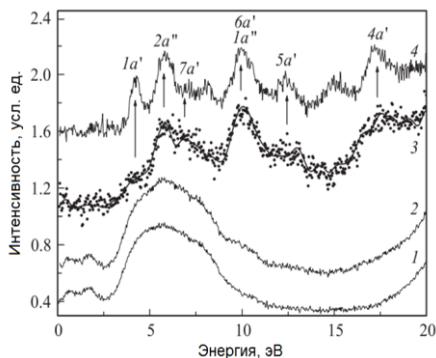


Рис. 8. Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры  $\text{Mo}(110)$  (кривая 1),  $\text{Mo}(110)$  после экспозиции в атмосфере  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при 95 К, суммарном парциальном давлении  $10^{-6}$  Торр и воздействии лазерных импульсов с энергией 6.4 эВ в течение 5 минут (кривая 2). Для наглядности приведено сопоставление разностного спектра 2–1 (кривая 3) со спектром конденсированной на поверхности  $\text{MoO}_x$  пленки метанола (кривая 4)

Аналогичным образом использование в качестве подложки стехиометрической пленки  $\text{MoO}_2$  при сохранении других условий эксперимента также не приводит к формированию спектральных особенностей, характерных для метанола.

Следует предположить, что в качестве ключевых факторов, ответственных за формирование метанола из углекислого газа и воды, являются наличие анионных вакансий и воздействие фотонов. В качестве объяснения наблюдаемого эффекта можно привлечь известные механизмы адсорбции молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности оксидов. Например, хорошо установлено, что молекула  $\text{CO}_2$  адсорбируется на стехиометрической поверхности оксида металла с образованием карбонатподобных соединений за счет формирования связей между кислородом молекулы и кислородом подложки и между углеродом и металлом подложки. При наличии же анионных вакансий преимущественной геометрией адсорбции является заполнение анионной вакансии кислородом молекулы углекислого газа. При этом в обоих случаях за счет переноса заряда из подложки на  $\pi$ -орбиталь молекулы происходит деформация молекулярной оси  $\text{CO}_2$  и формирование неустойчивой конфигурации  $\text{CO}_2^{(\delta-)}$ . Вероятность формирования такой отрицательно заряженной конфигурации возрастает за счет заполнения анионных вакансий фотовозбужденными электронами. При адсорбции молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности оксида

молибдена происходит диссоциация на  $H^+$  и  $OH^-$ . При наличии избытка заряда, который в данном случае также генерируется за счет фотовозбуждения носителей подложки, происходит эффективное образование формиат-иона  $SNOO^-$ , который, взаимодействуя с ионом водорода, приводит к образованию  $SNOOH$ . Дальнейший механизм преобразования  $SNOOH$  при наличии избытка ионов водорода, формируемых за счет усиленной воздействием фотонов и дефектов подложки диссоциации  $H_2O$ , как установлено, происходит по механизму  $SNOOH \rightarrow CH_2O \rightarrow CH_3O \rightarrow CH_3OH$ . При этом необходима аккомодация образующихся в процессе реакции  $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$  гидроксид-ионов подложкой, что возможно за счет формирования оксигидроксид-ионов металла  $MoO(OH)^-$ . Такие комплексы с наибольшей вероятностью образуются на стехиометрической поверхности оксида. Это является объяснением того, что для реализации описанных превращения оксида молибдена нестехиометрической должна быть только частично определенная доля поверхности подложки, а основная часть должна сохранять стехиометрию  $MoO_2$ .

Таким образом в процессе превращения молекул на поверхности существенную роль играют дефекты поверхности, в частности анионные вакансии (F-центры), которые влияют на процессы возбуждения-девозбуждения электронов подложки. Кроме того, может происходить дополнительная активация орбиталей молекул, адсорбированных вблизи таких центров, снижающая энергию активации реакции. Для установления роли таких центров (F-центров) в настоящей работе проведены исследования процессов адсорбции и превращения молекул на поверхности родственной металлооксидной системе – системе, образованной при нанесении кластеров золота на поверхности LiF. Фторид лития, как и изучаемые оксиды, является ионным кристаллом. В методологическом плане в рамках настоящего исследования он обладает тем преимуществом, что, в отличие от оксидов, в нем могут быть достаточно легко контролируемо созданы F-центры той или иной концентрации. Это, в свою очередь, может позволить довольно надежно определить их роль в процессе адсорбции и превращения молекул на поверхности. Трансформация фотоэлектронного спектра фторида лития при электронной бомбардировке приведена на рис. 9.

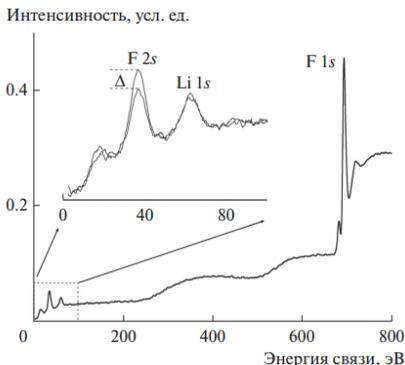


Рис. 9. РФЭ-спектр пленки LiF толщиной  $\sim 30$  нм, нанесенной на поверхность Mo(110). На вставке сопоставлены спектры свеженапыленной пленки LiF и пленки после электронной бомбардировки (энергия электронов 100 эВ, плотность тока  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ , времени бомбардировки 5 мин)

Видно, что интенсивность линии F 2s заметно уменьшается, в то время как интенсивность линии Li 1s практически не претерпевает изменений. Это указывает на то, что F-центры преимущественно представляют собой дефекты, которые образуются при электронной бомбардировке в режиме, используемом в настоящей работе. Полученные результаты согласуются с литературными данными. Как видно из рис. 9, интенсивность фотоэлектронной линии F 2s снижается на  $\sim 30\%$ . Это свидетельствует о том, что поверхностная плотность F-центров составляет  $\sim 0,3$  монослоя.

На рис. 10 представлены ИК-спектры CO, адсорбированного на поверхности кластеров золота (эффективное покрытие Au составляет  $0,2$  монослоя,  $d_{\text{Au}} = 3$  нм), которые осаждали на свеженапыленную (спектр 3) и облученную (спектр 4) пленки LiF при 95 К. Полоса при  $2175 \text{ cm}^{-1}$ , как указано выше, характеризует молекулу CO, адсорбированную на свежеприготовленной поверхности LiF, а полосы при  $2120$  и  $2100 \text{ cm}^{-1}$  – молекулу CO, адсорбированную на поверхности кластера золота. Поскольку в состав системы, соответствующей спектру 3, входит необлученная пленка LiF, полоса при  $2120 \text{ cm}^{-1}$  относится к молекуле CO, связанной с поверхностью кластеров золота на поверхности фторида лития. Подобные кластеры золота присутствуют и на облученной поверхности LiF, что подтверждает присутствие такой же полосы при  $2120 \text{ cm}^{-1}$  в спектре 4. В последнем случае появляется дополнительная полоса при  $2100 \text{ cm}^{-1}$ . Ее можно отнести к молекуле CO, которая адсорбирована на кластерах золота, осажденных в области F-центров. Наличие подобных кластеров золота подтверждается и исчезновением полосы при  $2150 \text{ cm}^{-1}$ , которая соответствует молекуле CO, связанной с F-центром на поверхности LiF (рис. 10 спектр 2), т.е. при нанесении золота кластеры Au блокируют образовавшиеся в результате электронной бомбардировки F-центры LiF. Вместо этого, как указано выше, появляется новая линия при  $2100 \text{ cm}^{-1}$  (спектр 4), характеризующая молекулу CO, связанную с комплексом Au–F-центр.

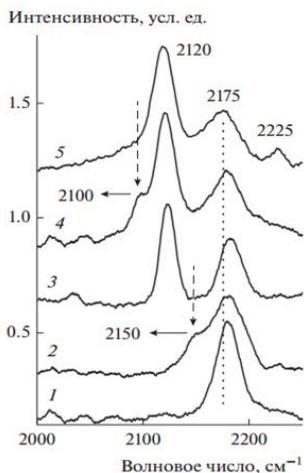


Рис. 10. ИК-спектры поглощения молекул CO, адсорбированных на поверхности LiF/Mo(110) (спектры 1, 2) и Au/LiF/Mo(110) (спектры 3–5) при температуре подложки 95 К. Спектры 1 и 2 зарегистрированы после напуска CO (100 Ленгмюр) на поверхность свеженапыленной и облученной электронами пленки LiF соответственно. Спектры 3 и 4 зарегистрированы после адсорбции CO на кластерах золота при эффективном покрытии 0,2 монослоя на свеженапыленной и облученной пленке LiF. Кластеры нанесены при комнатной температуре и охлаждены до 95 К. Спектр 5 получен после напуска кислорода на систему CO/Au/LiF (спектр 4) при парциальном давлении  $10^{-7}$  Торр

Красное смещение этой линии по сравнению с полосой, наблюдаемой в спектре необлученной пленки LiF, свидетельствует о том, что кластер золота, адсорбированный в области F-центра, приобретает эффективный отрицательный заряд. Этот заряд усиливает обратный перенос электронной плотности на разрыхляющую  $2\pi^*$ -орбиталь молекулы CO, адсорбированной на поверхности кластера Au, тем самым приводя к наблюдаемому смещению внутримолекулярной частоты колебаний. Довольно низкая интенсивность полос, характеризующих молекулы CO, связанные как непосредственно с F-центром (спектр 2,  $2150\text{ см}^{-1}$ ), так и с комплексом Au–F-центр (спектр 4,  $2100\text{ см}^{-1}$ ), говорит о большем наклоне молекулярной оси к плоскости поверхности по сравнению со случаем адсорбции CO на поверхности, свободной от F-центров. Экспозиция молекул CO на поверхности системы, включающей кластеры Au на облученной поверхности LiF, в атмосфере молекулярного кислорода при парциальном давлении  $10^{-7}$  Торр, приводит к исчезновению низкочастотной полосы при  $2100\text{ см}^{-1}$  и появлению новой линии при  $2225\text{ см}^{-1}$  (спектр 5). Значительный фиолетовый сдвиг ( $\Delta\lambda = 125\text{ см}^{-1}$ ) вряд ли может быть обусловлен межмолекулярным диполь-дипольным взаимодействием, поскольку такие взаимодействия приводят к изменению волновых колебательных чисел двухатомных молекул на величины, обычно не превышающие  $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$ . Появление полосы при  $2225\text{ см}^{-1}$  обусловлено, вероятно, формированием некоего адсорбционного комплекса (например, C–O–O\*–Au–F-центр). Формирование такого комплекса связано с локальным электронным зарядом F-центра.

Для дальнейшего установления роли анионных вакансий подложки в процессе превращения адсорбированных молекул проведены термодесорбционные измерения. На рис. 11 приведены ТПР-спектры CO, адсорбированного на кластерах золота с эффективным размером 3 нм на необлученной (спектр 3,  $m/z = 28$  (CO)) и облученной пленке LiF (спектр 1,  $m/z = 44$  (CO<sub>2</sub>)). Для сравнения также приведен термодесорбционный спектр CO<sub>2</sub> на поверхности Au/TiO<sub>2</sub> (спектр 2).

В процессе ТПР кислород напускали в сверхвысоковакуумную камеру до значения парциального давления  $10^{-7}$  Торр. Скорость повышения температуры образца составляла 2 К/с. Основной пик при 180 Кенгмюр в спектре системы Au на свеженапыленной пленке LiF соответствует десорбции CO (спектр 3).

Настройка масс-спектрометра на сигнал  $m/z = 44$  ( $\text{CO}_2$ ) не приводит к появлению в спектре каких-либо заметных изменений. В то же время спектр 1 кластеров золота на поверхности облученной электронами пленки LiF, снятый при  $m/z = 44$ , свидетельствует о десорбции заметного количества диоксида углерода при 117 К, сопоставимого с наблюдаемой десорбцией с Au/TiO<sub>2</sub> при 140 К (спектр 2). По-видимому,  $\text{CO}_2$  удерживается на поверхности Au/TiO<sub>2</sub> прочнее, чем на поверхности Au/(LiF-F). Очевидное различие заключается в том, что для Au/TiO<sub>2</sub> температура десорбции  $\text{CO}_2$  повышается на 23 К. Сопоставление полученных результатов с ИК-спектром ( $\text{CO} + \text{O}_2$ )/Au/(LiF-F) (рис. 10, спектр 5) доказывает сделанное выше предположение о том, что полоса при  $2225 \text{ см}^{-1}$  соответствует некоему интермедиату (например, C-O-O\*), образующемуся уже при 95 К.

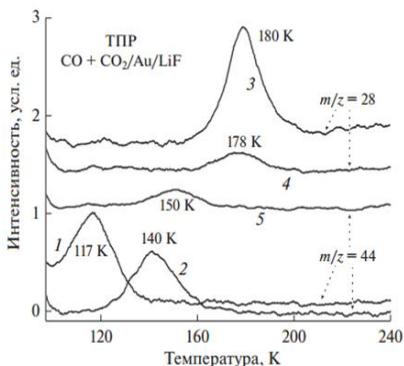


Рис. 11. ТПР-спектры  $\text{CO}_2$  (1, 2, 5) и CO (3, 4) системы CO/Au/LiF, находящейся в атмосфере кислорода при  $10^{-7}$  Торр. Спектры 1 ( $\text{CO}_2$ ) и 3 (CO) кластеров золота при эффективном покрытии 0,2 монослоя на облученной и необлученной пленке LiF соответственно. Для сопоставления приведен спектр 2 системы CO/Au/TiO<sub>2</sub>. Десорбция CO (спектр 4) и  $\text{CO}_2$  (5) с поверхности кластеров Au на облученной пленке LiF при эффективном покрытии Au 0,2 и 5,0 монослоев соответственно

Тот факт, что для системы Au на свеженапыленной пленке LiF не удалось зарегистрировать термодесорбционный сигнал  $\text{CO}_2$ , говорит в пользу того, что F-центры играют ключевую роль в процессе окисления CO на поверхности системы Au/LiFMo(110). Важная роль F-центров подтверждается и наличием в ТПР-спектре CO (спектр 4) низкоинтенсивного пика при 178 К несмотря на то, что в соответствующих ИК-спектрах наблюдаются довольно интенсивные полосы поглощения при  $2120$ ,  $2150$  и  $2175 \text{ см}^{-1}$  (рис. 11, спектры 2, 5). Таким образом, можно считать, что молекулы CO, адсорбированные на поверхности кластеров золота, нанесенных на необлученную поверхность LiF, при нагреве мигрируют к центрам Au-F, где и происходит их окисление.

## Выводы

1. Для получения тонких пленок и наноструктур оксидов металлов использовано реактивное окисление соответствующих атомов металлов в процессе их напыления на подложку в атмосфере кислорода. При этом подбором температуры подложки, скорости потока напыляемых атомов металлов, парциального давления кислорода, а также термической обработкой формируемых пленок и структур возможно получение той или иной стехиометрии оксида.

2. При нанесении атомов металлов на поверхность оксидов в условиях сверхвысокого вакуума в термодинамическом равновесии преимущественно образуются трехмерные кластеры металлов. При этом центрами зародышеобразования таких кластеров являются точечные и другие дефекты поверхности оксида, которые неизбежно формируются даже при соблюдении всех режимов роста пленок оксидов, а также дефекты, образующиеся при осаждении самих атомов металлов. Сплошные пленки металлов на поверхности оксидов могут быть сформированы в неравновесных условиях роста пленок.

3. Практически во всех исследованных случаях на межфазной границе раздела металл/оксид происходит существенное изменение состояния как атома металла, так и поверхности оксида. Наиболее существенные изменения касаются электронного состояния адатомов и частиц оксида: происходит значительная поляризация электронной плотности адатома в сторону оксида, даже в случае таких инертных металлов как Au и Ag, приводящая к частичному восстановлению оксидной подложки в месте контакта с адатомами металлов. Эти процессы имеют место при покрытии адатомов, не превышающем 0,1–0,2 монослоя. При больших покрытиях свойства адатомов металлов близки к свойствам соответствующих массивных материалов.

4. Межфазная граница раздела металл/оксид является областью, проявляющей наибольшую активность в процессе взаимодействия и преобразования молекул оксидов углерода и кислорода в диоксид углерода. При этом наибольшую активность проявляют системы, в состав которых входят нестехиометрические оксиды ( $TiO_x$ ,  $MoO_x$ ,  $x < 2$ ). Это связано с тем, что анионные вакансии (F-центры), являющиеся преимущественными центрами нуклеации адсорбируемых кластеров металлов, заметно меняют электронное состояние этих кластеров и границы раздела металл/оксид, повышая тем самым их реакционную способность.

5. Воздействие фотонов ультрафиолетовой области спектра приводит к появлению новых типов взаимодействий между адсорбированными на поверхности металлооксидных систем молекулами  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  с образованием новых соединений. Основной движущей силой таких превращений является фотоиндуцированное возбуждение валентных переходов адсорбированных молекул и генерация носителей заряда подложки. При этом наиболее активными реакционными центрами являются дефекты поверхности оксидов и межфазные границы раздела металл/оксид.

## Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах

1. Tvauri I.V. Fundamental background of improving the design and performance of Au/TiO<sub>2</sub> supported catalyst / I.V. Tvauri, N.I. Tsidaeva, A.M. Turiev, **S.A. Khubezhov**, K. Fukutani, K. Christmann, T.T. Magkoev. // NSTI-Nanotech. – 2012. – V. 1. – P. 522–524.

2. Tvauri I.V. Subnanometer Aluminium Oxide Film as a Model Photochemical Sensor / I.V. Tvauri, **S.A. Khubezhov**, B.E. Gergieva, G.S. Grigorkina, A.P. Bliiev, T.T. Magkoev // Key Engineering Materials. – 2015. – V. 644. – P. 153–156.

3. Silaev I.V. Photoinduced conversion of carbon dioxide and water molecules to methanol on the surface of molybdenum oxide MoO<sub>x</sub> ( $x < 2$ ) / I.V. Silaev, **S.A. Khubezhov**, A.G. Ramonova, G.S. Grigorkina, A.G. Kaloeva, Z.S. Demeev, A.P. Bliiev, D. Sekiba, S. Ogura, K. Fukutani, T.T. Magkoev // Technical Physics Letters. – 2016. – V. 42. – P. 271–273.

4. **Хубежов С.А.** Динамика фотоиндуцированной десорбции молекул оксида азота с поверхности чистой и модифицированной платины / **С.А. Хубежов**, И.В. Силаев, З.С. Демеев, А.Г. Рамонова, А.В. Калоева, И.В. Тваури, Г.С. Григоркина, Д.Д. Кибизов, О.Г. Ашхотов, S. Ogura, T.T. Magkoev // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – С. 1115–1118.

5. Силаев И.В. Фотоиндуцированное преобразование молекул углекислого газа и воды в метанол на поверхности оксида молибдена MoO<sub>x</sub> ( $x < 2$ ) / И.В. Силаев, **С.А. Хубежов**, А.Г. Рамонова, Г.С. Григоркина, А.Г. Калоева, З.С. Демеев, А.П. Блиев, D. Sekiba, T.T. Magkoev // Письма в Журнал технической физики. – 2016. – Т. 42. – С. 96–101.

6. Силаев И.В. Роль анионных вакансий фторида лития в процессе каталитического окисления оксида углерода на поверхности системы Au/LiF/Mo(110) / И.В. Силаев, **С.А. Хубежов**, И.В. Тваури, Г.С. Григоркина, А.Г. Калоева, О.Г. Ашхотов, D. Sekiba, T.T. Magkoev // Кинетика и катализ. – 2016. – Т. 57. – С. 800–806.

7. Григоркина Г.С. Исследование межфазных границ в системах Ag/TiO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub>, Ag/MoO<sub>3</sub>, Au/MoO<sub>3</sub> / Г.С. Григоркина, **С.А. Хубежов**, И.В. Тваури, О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова, Е.Н. Козырев, В.Б. Заалишвили, M. Wilde, D. Sekiba, Sh. Ogura, K. Fukutani, T.T. Magkoev // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2016. – № 8. – С. 100–104.

8. **Хубежов С.А.** Взаимодействие атомов серебра с поверхностью оксида титана: взаимная химическая трансформация на границе раздела адсорбент подложка / **С.А. Хубежов**, И.В. Силаев, И.В. Тваури, А.Г. Рамонова, Д.Д. Кибизов, А.П. Блиев, В.Г. Созанов, Б.Э. Гергиева, Г.С. Григоркина,

Т.Т. Магкоев //Интеграция мировой науки и техники: императивы развития – 2015. – Ч. 2 – С. 95–99.

### **Патенты**

1. **Хубежов С.А.** Способ получения пленок и пластинок оксида титана IV  $TiO_2$ –рутил / **С.А. Хубежов**, А.П. Блиев, Т.Т. Магкоев, И.В. Силаев, Б.Э. Гергиева, И.В. Тваури, Т.И. Радченко, Н.В. Сапунова, Д.Д. Кибизов // Патент. – 2017. – 2611866.

2. Силаев И.В. Способ получения игольчатых монокристаллов оксида молибдена VI  $MoO_3$  / И.В. Силаев, Т.Т. Магкоев, **С.А. Хубежов**, А.Г. Рамонова, Т.И. Радченко, Н.В. Сапунова, А.З. Джиоев, Д.Д. Кибизов, Е.Н. Козырев // Патент. – 2017. – 2631822.

В печать 01.10. 2018. Формат 60x84/16.  
Печать цифровая. Бумага офсетная. 1.00 п.л.  
Тираж 100 экз. Заказ № 109.

Отпечатан ИП «Binding2016»  
360004, КБР, г. Нальчик, ул. Тургенева, 68