

На правах рукописи



Тваури Инга Васильевна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛОКСИДНЫХ СИСТЕМ И
ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ ОКСИДА УГЛЕРОДА НА ИХ
ПОВЕРХНОСТИ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Владикавказ – 2014

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

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Магкоев Тамерлан Таймуразович

Официальные оппоненты: Азизов Исуф Кадырович,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»,
заведующий кафедрой общей физики

Мустафаев Гусейн Абакарович,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ)», профессор
кафедры электронных приборов

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет» (г. Ростов-на-Дону)

Защита диссертации состоится 17 декабря 2014 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.076.02 в ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова» и на сайте <http://diser.kbsu.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2014 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ахкубеков А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

Одной из основных проблем физики поверхности конденсированного состояния является установление детальных физико-химических закономерностей формирования тонких пленок, нанокластеров и наноструктур различной природы, а также закономерностей адсорбции и преобразования молекул на их поверхности. Именно такие неоднородные наносистемы представляют наибольший интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Научная и практическая значимость систем еще более возрастает с точки зрения рассмотрения их в качестве адсорбентов и/или катализаторов превращения молекул на их поверхности, а также материалов, проявляющих особые свойства при внешнем на них воздействии – фотонном, электронном, ионном, термическом. Уникальность неоднородных металлических и металлооксидных пленочных наносистем объясняется тем, что их свойства являются нетривиальной комбинацией свойств каждой в отдельности индивидуальной наноразмерной составляющей и межфазовой границы раздела компонент. С фундаментальной точки зрения для установления наиболее общих закономерностей формирования неоднородных наносистем представляется необходимым проведение исследований для достаточно широкого комплекса таких систем, что, с одной стороны может позволить сформулировать соответствующие общие правила, с другой – установить специфические особенности, присутствующие той или иной системе.

Степень разработанности темы диссертации

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в данном направлении за последние годы, многие вопросы фундаментального характера остаются открытыми. В частности, практически нерешенными остаются вопросы, касающиеся установления механизмов формирования неоднородных пленочных наносистем, компонентами которых являются материалы различной физико-химической природы, в частности, металлы разной электронной конфигурации, оксиды металлов, простые неметаллы, металлорганические структуры. Кроме того, исследования подобных систем, проводимых различными группами, не носят систематического характера и систематичны. Этому в определенной мере препятствует и факт не полной идентичности экспериментальных условий, реализуемых в разных лабораториях. Малоизучены системы, представляющие собой тонкие пленки и кластеры золота, титана, хрома, меди на поверхности пленок оксидов титана, алюминия, магния, двойные пленочные системы бор-Мо(110), бор-лантан, бор-гадолиний, наноразмерные пленки металлорганических соединений, а также процессы адсорбции и преобразования молекул кислорода, оксида и диоксида углерода на их поверхности.

Цель работы заключалась в установлении закономерностей формирования указанных пленочных систем, а также процессов адсорбции и преобразования молекул на их поверхности.

Перечисленные материалы обладают существенно разным электрон-

ным строением, и выбор указанных систем обусловлен стремлением, с одной стороны, проследить влияние особенностей электронного строения компонент неоднородной наносистемы на особенности ее формирования и химии молекул на поверхности, с другой – установить возможные общие закономерности, присущие всем исследуемым системам независимо от деталей их электронного строения.

Для достижения цели ставились и решались следующие задачи:

1. Исследовать процессы формирования тонких пленок оксидов алюминия, магния и титана на поверхности атомно-чистой упорядоченной металлической поверхности – Mo(110), а также процессы формирования и свойства двойных и тройных металлических систем – В–Mo(110), La–В–Mo(110), Gd–В–Mo(110) и тонких пленок фталоцианинов марганца и меди.

2. Установить закономерности процесса адсорбции и формирования субмонослойных пленок и кластеров атомов титана, хрома, меди, золота на поверхности указанных оксидных пленок.

3. Исследовать закономерности адсорбции и преобразования молекул кислорода, оксида и диоксида углерода на поверхности сформированных металлических и металлооксидных систем.

4. Установить характер влияния воздействия фотонов на свойства рассматриваемых пленочных систем.

Научная новизна работы

В ходе выполнения представленной диссертационной работы впервые:

1. Показано, что свойства адсорбированных атомов металлов на поверхности оксидных подложек существенно зависят от покрытия адатомов. При малых покрытиях, когда пленку можно рассматривать как состоящую из отдельных атомов и/или малых кластеров, происходит заметная поляризация электронной плотности адатомов металла в сторону оксидной подложки. При возрастании покрытия и, как следствие, эффективного формирования латеральных связей, степень поляризации уменьшается, и при эффективном покрытии в один и более монослоев свойства адатомов приобретают вид, характерный для массивного металла.

2. Установлено, что из двух существующих к настоящему времени противоречивых точек зрения на природу низкого значения работы выхода гексаборидов редкоземельных металлов (РЗМ) предпочтение должно быть отдано формированию двойного дипольного слоя металл-бор на поверхности, чем предположению решающей роли особенностей электронного строения гексаборидов РЗМ.

3. Показано, что существенную роль в процессе преобразования молекул оксида углерода в диоксид углерода на поверхности системы Au/TiO₂ играет межфазовая граница раздела титан/золото. При этом процесс окисления СО проходит более эффективно при более низкой начальной концентрации СО на поверхности.

4. Установлено, что адсорбционные и каталитические свойства поверхно-

сти Mo(110) в отношении адсорбции и преобразования молекул кислорода и оксида углерода существенно изменяются при сплавлении Mo(110) с бором и формировании поверхностного двойного слоя B–Mo(110) со средним отношением поверхностных концентраций атомов бора и молибдена 1:3, соответственно.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные результаты по формированию неоднородных наноструктур могут найти применение при создании элементной базы поколений устройств квантовой и микро- и нанoeлектроники, новых композиционных материалов широкого практического применения, гетерогенных катализаторов, устройств хемосенсорики, преобразователей солнечной энергии.

Патенты, полученные на способы формирования тонких пленок оксида магния MgO(111) и оксида алюминия α -Al₂O₃(1000) на металлических подложках, могут найти применение в технологии изготовления гетерогенных катализаторов, новых композиционных наноматериалов, устройств электронной техники.

Результаты работы использовались при чтении спецкурсов и проведении практических занятий и спецпрактикумов в Северо-Осетинском государственном университете имени К.Л. Хетагурова.

Методология и методы исследования

Для установления фундаментальных закономерностей в системах рассматриваемого типа, в которых наличие даже самых незначительных чужеродных примесей может существенно исказить физику явлений, необходимо было достижение атомной чистоты исследуемых объектов. В связи с этим формирование образцов и их исследование проводились в условиях сверхвысокого вакуума при давлении остаточных газов не выше $(2-3) \times 10^{-10}$ Тор. В качестве методов исследования использовались Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), инфракрасная Фурье-спектроскопия (ИКС), термодесорбционная спектроскопия (ТДС), метод Андерсона для измерения работы выхода, атомно-силовая микроскопия (АСМ), времяпролетная масс-спектроскопия (ВПМС). Данные методы являются взаимодополняющими и позволяют получить достаточно полную картину явлений, разворачивающихся в системах рассматриваемого типа.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Способы формирования металлооксидных пленочных систем Ti(Cr)(Cu) – Al₂O₃ (MgO) – Mo(110).

2. Метод экспериментального моделирования поверхности системы гексаборидов редкоземельных металлов путем формирования двойных пленочных системам редкоземельный металл – бор на поверхности Mo(110).

3. Метод повышения каталитической эффективности поверхности Mo(110) к окислению оксида углерода путем сплавления Mo(110) с атомами бора.

4. Методика установления роли оксида титана в процессе каталитического окисления CO на поверхности системы Au/TiO₂ на основе реакции изотопного обмена ¹⁸O: Ti¹⁸O₂ + C¹⁶O → C¹⁶O¹⁸O.

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. Исследования свойств фталоцианинов меди и марганца проведены совместно с аспирантами СОГУ Т.Н. Бутхузи и А.Г. Рамоновой, и в данной работе приведена только та часть этих результатов, которая относится к теме данной работы. 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 форумах, конференциях: Всемирный форум MRS Boston (2009); TechConnectWorld Conference&Expo-2010, Anaheim, CA, США (2010); Международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech-2010, Москва (2010); II Международная научно-практическая конференция: «Современная наука: теория и практика», Ставрополь (2011); Всемирный форум TechConnectWorld Conference&Expo-2012, Santa Clara, CA, США (2012); IC-MAST Budapest (2012), Prague (2013); Международная конференция The 3-rd International Conference on the Physics of Optical Materials and devices (ICOM-2012), Belgrade, Serbia (2012); Международная научно-практическая конференция "Молодые ученые в решении актуальных проблем науки", Владикавказ (2012); VII Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых "Наука и устойчивое развитие", Нальчик (2013); Всероссийской молодежной конференции в рамках фестиваля науки «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники», Уфа (2012); и семинарах: «Современные проблемы физики» кафедры физики конденсированного состояния СОГУ, Владикавказ (2010); «Современная промышленность и экология» в Институте индустриальной науки Университета Токио (2010); «Наноразмерные каталитические системы» в Институте химии Свободного университета

Берлина, (2011); «Энергоэффективность и энергосбережение» в Университете Генуи, Италия (2013); «Наноматериалы в промышленности» в Силезском техническом университете, Польша (2014).

Работа выполнена в рамках:

– ФЦП Минобрнауки РФ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 гг.», контракт № 02.552.11.7035.

– АВЦП Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы», контракт № 2.1.1/3938.

– Програма Минобрнауки РФ стратегического развития Северо-Осетинского государственного университета на 2012-2014 гг.

– РФФИ, гранты №№ 10-02-00558-а, 12-02-00909-а.

– РФФИ-JSPS (Япония), грант № 09-02-92109-ЯФ_а.

– РФФИ-NSF (США), проект № 11-02-92661-ННФ_а.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 17 работах. Из них 12 опубликовано в журналах, рекомендованных ВАК, 10 – в зарубежных журналах, получено два патента на изобретение.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 121 странице, содержит 47 рисунков и 1 таблицу. Она состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 110 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 проводится анализ современного состояния исследований свойств систем, образующихся при адсорбции атомов металлов на подложках разной физико-химической природы. Проанализированы теоретические представления об адсорбции атомов на металлических и оксидных подложках. Показано, что адсорбция чужеродных частиц на поверхности адсорбента существенно меняет индивидуальные свойства как самой подложки, так и адсорбата, приводя к формированию адсорбционной системы, проявляющей зачастую уникальные свойства, не реализуемые для компонент системы в отдельности. Имеет место общая тенденция, что большее разнообразие свойств проявляют адсорбционные системы, состоящие из компонент разной физико-химической природы – металлов, диэлектриков, полупроводников. Из приведенного анализа видно, что, несмотря на значительный прогресс, достигнутый в физике адсорбционных явлений, многие вопросы, касающиеся, в частности, закономерностей формирования неоднородных наноразмерных адсорбционных систем и процессов преобразования молекул на их поверхности, остаются открытыми.

Во второй главе приведено описание используемых методов исследования, чувствительных к состоянию поверхности конденсированных сред: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИК-спектроскопия), термодесорбционной спектроскопии (ТДС), измерения работы выхода методом Андерсона. Описана установка на базе системы VG Scientific Escalab с интегрированными модулями для проведения исследований в условиях сверхвысокого вакуума, а так же представлен процесс пробоподготовки. При формирования пленок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ и $\text{MgO}(111)$ на поверхности $\text{Mo}(011)$ давление остаточных газов в рабочем режиме не превышало $3 \cdot 10^{-8}$ Па. В условиях сверхвысокого вакуума порошки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ и $\text{MgO}(111)$ нагревались вольфрамовой спиралью до $t \approx 2500\text{-}2700 \text{ C}^0$. При данной температуре происходит испарение с последующим осаждением частиц оксидов алюминия и магния на металлическую подложку. Подбором сочетания температуры подложки и скорости осаждения частиц возможно формирование пленки оксида магния с ориентацией поверхности, соответствующей симметрии грани кристалла $\text{MgO}(111)$. Такая ориентация поверхности сохраняется до эффективной толщины пленки, не превышающей 20-25 ангстрем, разупорядочиваясь при большей толщине пленки. Несмотря на то, что вследствие локального электростатического поля, структура, соответствующая грани $\text{MgO}(111)$ является нестабильной, ее существование на поверхности кристалла $\text{Mo}(110)$ обусловлено ориентирующим влиянием атомной симметрии подложки.

Последнее оказывает существенное влияние и на структуру формируемой пленки оксида алюминия. Начиная с эффективной толщины пленки в 6-9 ангстрем при адсорбции на подложке, поддерживаемой при 900К, формируется гексагональная симметрия пленки, которая при дальнейшем росте покрытия может быть приписана формированию структуры, соответствующей грани $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$. При этом, начиная с эффективной толщины пленки в 6-8 ангстрем, начинают проявляться особенности, присущие массивному кристаллу оксида алюминия – пониженная плотность электронных состояний, соответствующая запрещенной зоне, характерные одночастичные и коллективные (плазменные) потери и колебательные меж- $(\text{Al}_x\text{O}_y)\text{-}(\text{Al}_x\text{O}_y)$ и внутриионные $(\text{Al}_x\text{-O}_y)$ моды.

В процессе формирования сплошных упорядоченных пленок La, Gd и В на поверхности $\text{Mo}(011)$, лантан и гадолиния наносились на $\text{Mo}(110)$ методом термического напыления, путем прямого нагрева танталовой фольги толщиной 0,2 мм и шириной 1 мм имеющей М - образную форму, на которую точечной сваркой закреплены соответствующие вещества (объемом около $0,5 \text{ мм}^3$) 99,97% (La) и 99,98% (Gd). Для предотвращения окисления редкоземельных металлов точечная сварка проводилась в среде этанола. Подложка $\text{Mo}(110)$ прямоугольной формы ($10 \times 5 \times 0,3 \text{ мм}^3$) была установлена на вакуумный манипулятор, к которой с тыльной стороны точечной сваркой в четырех углах были приварены W-Re провода диаметром 0,3 мм. Постоянный ток, проходящий по этим

проводам, позволял нагревать подложку до 1400 К и выравнивать температуру вдоль поверхности образца. Высокотемпературные «вспышки» до 2400-2600 К осуществлялись путем бомбардировки образца электронным пучком формируемым за счет нагрева вольфрамовой спирали, закрепленным с тыльной стороны образца. Напыление атомов бора осуществлялось электронным нагревом массивного кристалла бора. Эффективная скорость потока напыляемых частиц измерялась спомощью кварцевого резонатора и оценивалась измерением ослабления оже сигнала подложки при формировании адсорбированной пленки. Адсорбция молекул кислорода и оксида углерода осуществлялась посредством напуска соответствующих газов высокой степени очистки в сверхвысоковакуумную камеру до давления, не превышающего 10^{-7} Тор. Скорость адсорбции также оценивалась по ослаблению интенсивности Оже-сигнала подложки, а также по формированию линий внутримолекулярных колебаний (для CO), измеряемых с применением ИК-спектроскопии.

В третьей главе рассмотрены результаты исследований адсорбционно-эмиссионных и электронных свойств систем, образующихся при адсорбции атомов Ti, Cr, Cu, La и Gd на поверхности Mo(110). Во всех случаях преимущественным механизмом роста при подложке, поддерживаемой при комнатной температуре и плотности потока атомов порядка $(4-7) \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, является послойный. Концентрационные зависимости работы выхода во всех случаях с увеличением покрытия адатомов уменьшаются, достигая насыщения в области поверхностной концентрации порядка $(9-16) \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. При этом в случае La и Gd эти зависимости имеют область минимума, в то время как для Ti, Cr, Cu они монотонно уменьшаются до значений 3,8, 4,4 и 4,6 эВ, соответственно. Перед тем, как исследовать процессы адсорбции атомов металлов на поверхности пленок оксидов алюминия и магния, изучены закономерности формирования этих пленок на поверхности Mo(110). Путем термического напыления этих оксидов возможно формирование упорядоченных пленок. По мере увеличения поверхностной концентрации частиц оксидов, начиная с субмонослойной области, работа выхода в обоих случаях монотонно уменьшается до значений 4,25 и 3,8 эВ для оксидов алюминия и магния, соответственно, достигаемых при толщине пленок в 6-8 ангстрем. При последующей адсорбции атомов Ti, Cr, Cu работа выхода систем во всех случаях монотонно повышается до стационарных значений, характерных для случая адсорбции этих же металлов на поверхности Mo(110). Кроме этого, появляются линии плазменных потерь, характерные для соответствующих массивных металлов. Данное обстоятельство позволяет предположить, что свойства сплошных пленок металлов определяются преимущественно латеральным взаимодействием адатомов и практически не зависят от характера адсорбента. С другой стороны, при малых покрытиях адсорбата, когда пленку можно рассматривать как состоящую из отдельных атомов и/или малых кластеров, подложка существенно влияет на свойства адатома. Последнее проявляется, в частности, в существенно разном значении дипольных моментов (μ) одиночных адатомов на поверхности металла и оксида, определяемых по уравнению

Гельмгольца из концентрационных зависимостей работы выхода $\phi(n)$:

$$\Delta\phi = 4\pi e\mu. \quad (1)$$

Фундаментальные исследования процессов адсорбции атомов металлов на поверхности подложек разной физико-химической природы позволяют ответить на ряд актуальных вопросов, существующих к настоящему времени в физике конденсированного состояния. Одним из таких вопросов является вопрос о природе рекордно низкого значения работы выхода гексаборидов редкоземельных металлов. С одной стороны считается, что оно обусловлено особенностями электронного строения массивных кристаллов, с другой – формированием дипольного слоя РЗМ-бор на поверхности соответствующего материала. Для выяснения предпочтительности той или иной точки зрения, в работе проведены исследования совместной адсорбции редкоземельных элементов – La и Gd с атомами бора на поверхности Mo(110). Характерной особенностью таких систем является то, что наличие даже незначительной концентрации атомов бора существенно меняет характер концентрационных зависимостей работы выхода как лантана, так и гадолиния (рисунок 1).

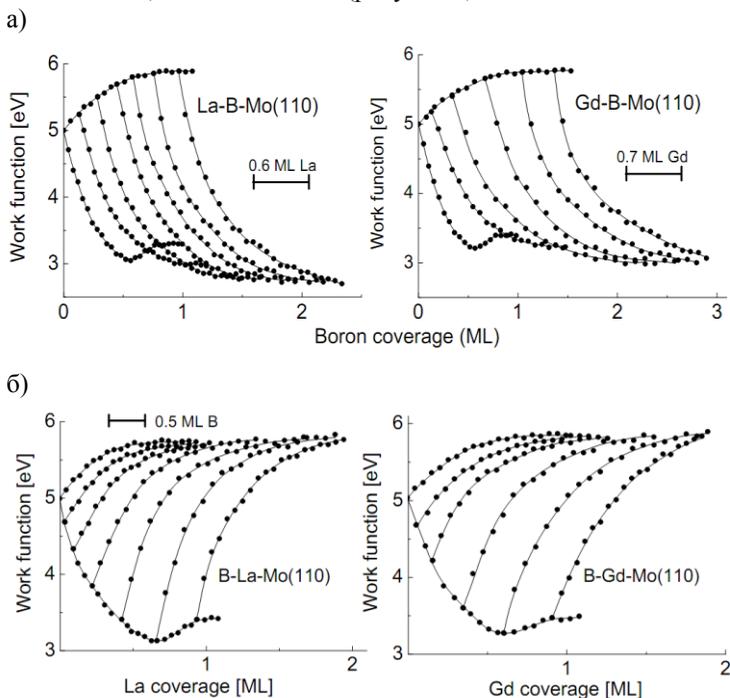


Рисунок 1 – а) зависимость работы выхода адсорбированных на поверхность Mo(110) La и Gd в зависимости от количества преадсорбированного бора; б) зависимость работы выхода бора адсорбированного на поверхность Mo(110) в зависимости от количества преадсорбированного La и Gd

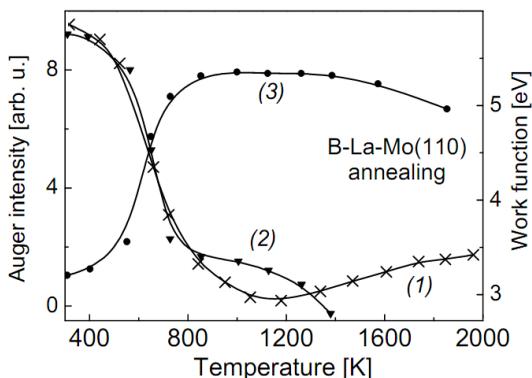


Рисунок 2 – Зависимость работы выхода (1), Оже-интенсивности В (2) и La (3) от температуры при отжиге системы, состоящей из 2 монослоев предадсорбированного В на поверхность Mo(110) и 5 монослоев La. Время отжига 15 с.

Оже-спектры и работа выхода были измерены после остановки отжига

В основе этого явления лежат два конкурирующих процесса, с одной стороны, диффузия атомов бора с границы раздела пленка-вакуум в слой металлической пленки, с другой – стремление части атомов бора концентрироваться на границе раздела с вакуумом. Об этом свидетельствует характер видоизменения Оже-спектров системы по мере увеличения концентрации атомов РЗМ на поверхности пленки бора, адсорбированной на Mo(110) (рисунок 3).

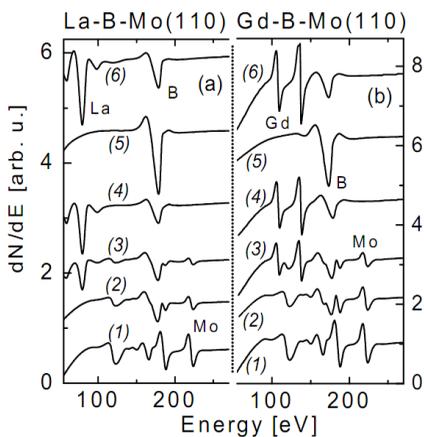


Рисунок 3 – Оже-спектры системы, образующейся при адсорбции La и Gd на поверхность пленки бора, адсорбированного на Mo(110) при комнатной температуре: (a) – линии 2 и 5 соответствуют слою в 2,6 и 5 монослоев В, адсорбированного на Mo(110). Линии 3, 4 и 6 соответствуют 1, 3 и 20 монослоям La; (b) – линии 2 и 5 соответствуют 1,4 и 5 монослоям В на Mo(110). Линии 3, 4 и 6 – 1, 3 и 20 монослоев адсорбированного Gd соответственно. Линия 1 – чистый Mo(110)

Видно, что даже при достаточно больших толщинах пленок РЗМ на границе раздела РЗМ-вакуум находится довольно заметное количество бора. При этом, как видно из рисунка 1, именно такая конфигурация соответствует характерному для гексаборидов РЗМ низкому значению работы выхода – 2.1-2.3 эВ, обусловленному формированием дипольного слоя $\text{La}^+\text{-B}^-$, ориентированного положительным полюсом в сторону вакуума. Анализируя зависимость значений дипольных моментов атомов La и Gd от величины начальной работы выхода подложки Mo(110) с разным количеством преадсорбированного бора (рисунок 4), можно сделать вывод о том, что линейный ход этих зависимостей свидетельствует о незначительном участии 4f-электронов РЗМ на рассматриваемые адсорбционно-эмиссионные свойства систем La–B–Mo(110), Gd–B–Mo(110).

Последнее предположение коррелирует с практически идентичным ходом концентрационных зависимостей работы выхода La и Gd на поверхности Mo(110). В противном случае следовало бы ожидать существенно разных зависимостей, как например, тех, которые наблюдаются для Ti, Cr, Cu, в случае которых адсорбционно-эмиссионные свойства зависят от степени заполнения 3d-орбитали.

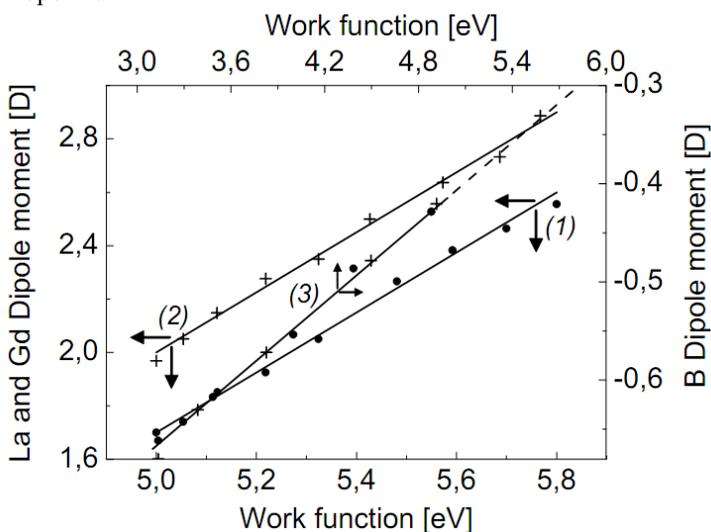


Рисунок 4 – Зависимость дипольного момента Gd (1), La (2) и B (3) от величины работы выхода подложки Mo(110) с разной концентрацией преадсорбированного бора

В четвертой главе приведены результаты исследования процессов адсорбции и преобразования молекул оксида углерода и кислорода на поверхности металлооксидной системы Au/TiO₂ и системы, образованной сплавлением атомов бора с поверхностью кристалла Mo(110). Выбор поверхности

Mo(110) для роста пленки TiO_2 достаточно хорошо обоснован в литературе и обусловлен близостью структурных параметров подложки и различных модификаций оксида титана. Основным механизмом роста пленки TiO_2 является процесс реактивного напыления атомов титана при плотности потока $(1-3) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ в сверхвысоковакуумной камере в атмосфере кислорода при парциальном давлении порядка 10^{-7} Тор и температуре подложки порядка 600 К. При этом с наибольшей вероятностью формируется структура рутила $\text{TiO}_2(110)$. Варьируя скорость роста пленки и парциальное давление кислорода возможно изменение стехиометрии пленки в достаточно широком интервале соотношения атомных концентраций титана и кислорода (TiO_x , $0 < x < 2$). При напылении атомов золота на поверхность пленки оксида титана разных стехиометрий основным механизмом роста является островковый (Фольмера-Вебера), при котором распределение островков по размерам является довольно однородным. Варьируя концентрацию наносимых атомов золота возможно формирование кластеров разных эффективных размеров. В последнее время металлооксидная система Au/TiO_2 является предметом интенсивных исследований вследствие обнаруженной рекордно высокой каталитической активности этой системы в процессе преобразования ряда молекул, в первую очередь, CO и O_2 . Несмотря на высокую исследовательскую активность при изучении механизма данного синергизма нет однозначной точки зрения на природу этого механизма. С одной стороны считается, что он обусловлен особыми электронными, структурными и морфологическими свойствами наноразмерных кластеров золота, существенно отличающихся от свойств массивного металла, с другой – эффектом межфазовой границей раздела металл/оксид, включая участие кислорода, входящего в TiO_x в процессе каталитического окисления оксида углерода. Для того чтобы иметь возможность однозначного установления роли межфазовой границы и кислорода, входящего в состав оксида титана, в процессе превращения оксида углерода в двуокись углерода, формирование пленки оксида титана осуществлялось в атмосфере „меченых“ молекул кислорода $^{18}\text{O}_2$. Последнее обусловлено тем, что в случае участия кислорода оксида титана в процессе каталитического окисления молекул оксида углерода следует ожидать соответствующего изотопного состава образующихся молекул двуокиси углерода. В качестве оксидной подложки использовались слои оксида титана толщиной около 130 \AA , сформированные на поверхности кристалла Mo(110). Использование таких слоев, в отличие от массивных кристаллов оксида титана, позволяло, во-первых, получать, как указано выше, необходимую стехиометрию слоя в зависимости от режима его формирования, и, во-вторых — проводить исследования системы CO/Au/TiO_2 методом отражательной ИК-спектроскопии. Соответствующие фотоэлектронные спектры пленок TiO_2 и TiO_x ($x < 2$) приведены на рисунке 5. На поверхности указанных двух типов слоев оксида титана наносились атомы Au при температуре подложки 500К до покрытия, соответствующего 8 монослоям. При этом на поверхности обоих слоев формиру-

ются трехмерные кластеры Au, которые при $\theta = 8$ монослоя занимают в обоих случаях около 70% поверхности оксида титана. Предполагая, что островки имеют одинаковую полусферическую форму, можно оценить их эффективную высоту, которая при данном покрытии составляет порядка 40Å . Сформированные таким образом системы Au/TiO₂ и Au/TiO_x после охлаждения до температуры 80 К подвергались экспозиции оксида углерода CO до значения 100 Л (1Л = $10^{-6}\text{Тор}\times\text{с}$). Соответствующие ИК-линии поглощения, обусловленные внутримолекулярным колебанием CO, приведены на вставке рисунок 5. Обращает на себя внимание сходство наблюдаемых линий в обоих случаях, за исключением небольшой разницы в значениях волновых чисел, обусловленной, по-видимому, различием стехиометрии оксида титана.

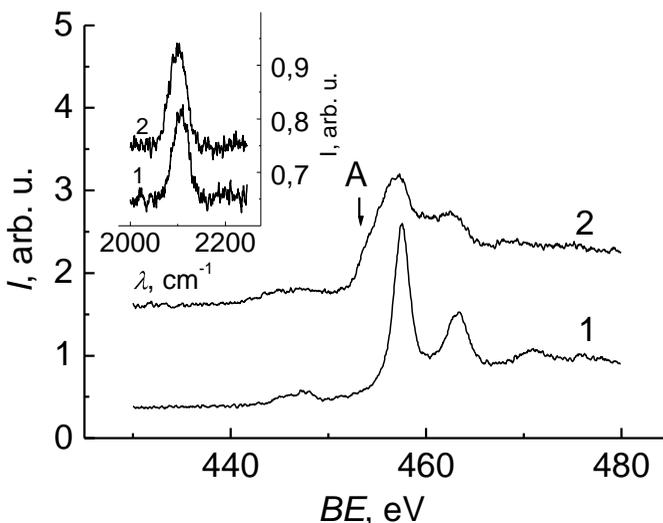


Рисунок 5 – Рентгеновские фотоэлектронные линии Ti 2p пленок оксида титана разной стехиометрии: 1 – TiO₂; 2 – TiO_x ($x < 2$). На вставке приведены ИК-линии поглощения в области внутримолекулярных колебаний оксида углерода, соответствующие системам, образующимся при адсорбции 100 Л CO на поверхности систем Au/TiO₂ (кривая 1) и Au/TiO_x ($x < 2$), подерживаемых при T=80 К

Гораздо более существенное влияние стехиометрии оксида проявляется в процессе взаимодействия сформированных систем CO/Au/TiO₂ и CO/Au/TiO_x с кислородом. Такое взаимодействие реализовано посредством напуска молекулярного кислорода ¹⁶O₂ в вакуумную камеру до давления 10^{-6} Тор и последующего медленного нагрева системы со скоростью приблизительно 2К/с. Соответствующие термодесорбционные спектры частиц, зарегистрированные с помощью квадрупольного масс-анализатора, настроенного

на массу 46m/z ($\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$), приведены на рисунке 6.

Факт регистрации данного десорбционного пика является довольно однозначным свидетельством в пользу прямого участия кислорода, входящего в состав оксида титана, в процессе каталитического окисления CO на поверхности систем Au/TiO_2 и Au/TiO_x . Существенно большая его интенсивность в последнем случае указывает на большую эффективность системы Au/TiO_x в данном процессе по сравнению с Au/TiO_2 , хотя и следовало бы предположить обратное, учитывая большую концентрацию кислорода в случае TiO_2 . По-видимому, в данном процессе решающую роль играет не столько величина абсолютной концентрации кислорода, сколько его электронное состояние как непосредственно в оксиде, так и на межфазовой границе раздела металл/оксид. Кроме того, следует предположить, что взаимообмен кислородом между газовой фазой и оксидом титана играет существенную роль в процессе транспорта атомов кислорода на поверхности адсорбента к молекулам CO .

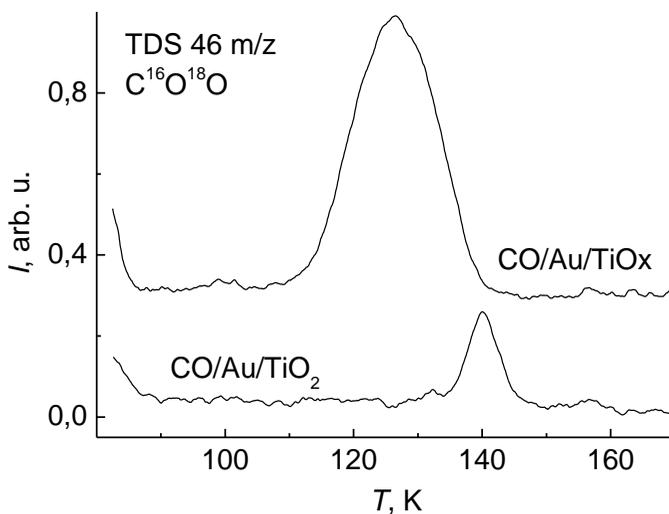


Рисунок 6 – Термодесорбционные спектры частиц с массовым числом 46 ($\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$), соответствующие системам CO/Au/TiO_2 и CO/Au/TiO_x ($x < 2$), характеризующих ИК-спектрами 1 и 2, на рисунке 5 соответственно

Подобно системе (Au+TiO_2), сочетание атомов бора и $\text{Mo}(110)$ кардинально меняет канал реакции взаимодействия CO и O_2 . В случае чистого кристалла $\text{Mo}(110)$ основной процесс взаимодействия с CO это диссоциация молекул оксида углерода, независимо от присутствия атомов или молекул кислорода. При сплавлении бора с $\text{Mo}(110)$ свойства подложки существенно меняются таким образом, что основным каналом взаимодействия соадсорбированных молекул CO и O_2 является окисление оксида углерода. Данное обстоятельство иллюстрируется термодесорбционными спектрами, приведенными на рисунке 7.

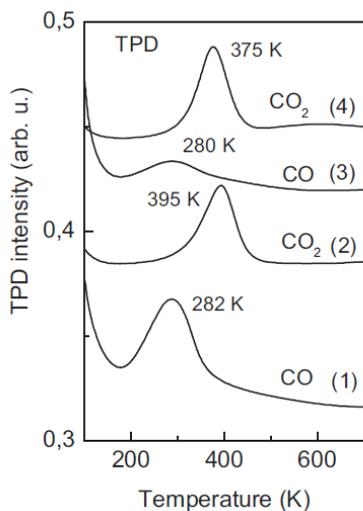


Рисунок 7 – Термодесорбционные спектры CO (линия 1 и 3) и CO₂ (линия 2 и 4) системы CO-B-Mo(110). Первоначальная экспозиция CO: 1, 2–10 Л, 3, 4 – 4 Л. Скорость изменения температуры: 4К/с. Перед адсорбцией CO система B-Mo(110) подверглась экспозиции кислорода при температуре подложки 95 К

Такое смещение канала поверхностной реакции является, как видно из кардинального различия внутримолекулярных колебательных мод CO (рисунок 8), следствием чрезвычайно высокой чувствительности электронных свойств молекул CO к свойствам адсорбента и наличию соадсорбата.

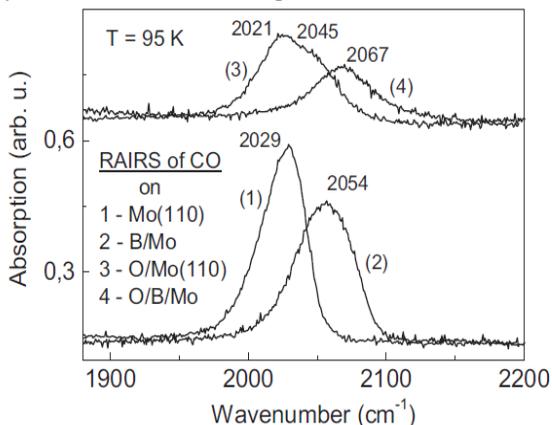


Рисунок 8 – ИК-спектры поглощения CO (10Л) на Mo(110) (линия 1), B-Mo (линия 2), O-Mo(110) (линия 3), O-B-Mo(110) (линия 4). Линии 3 и 4 показывают процесс осаждения O (KLL) на Mo(MNV). Температура подложки в процессе экспозиции 95 К

Для качественной интерпретации полученных результатов предложена феноменологическая модель, рассматривающая систему частиц СО и О₂ как смесь идеальных газов, находящуюся во внешнем случайном поле, создаваемым подложкой. Равновесное состояние смеси газов при наличии внешнего потенциала создаваемого случайным расположением атомов сортов А и В (Мо и В) в точке плоской поверхности сплава требует выполнения условия

$$\mu_{io}(P_i, T) + U(\vec{r}) = (const)_i, \quad (2)$$

где μ_{io} – химический потенциал i -го компонента в отсутствие внешнего поля (т.е. μ_o – химический потенциал идеального газа), P_i – парциальное давление, T – температура. Показано, что проблема сводится к определению силового поля, создаваемого поверхностью бинарного сплава МоВ со случайно распределенными атомами молибдена и бора в соотношении 3:1.

Для сравнительного анализа свойств пленочных систем, исследованы закономерности формирования ряда органических соединений – пленок фталоцианинов меди и марганца и 3.4.9.10 – диангидрида тетракарбоксильной кислоты перилена (PTCDA), сформированных на поверхности кристаллов Si(111) и GaAs(110). При этом, учитывая довольно сложное строение молекул этих соединений представлялось информативным изучить не только состав и морфологию формируемых пленок, но их взаимодействие с фотонами. Учитывая достаточно высокую фотоактивность этих материалов ожидалось, что воздействие фотонов может приводить к фрагментации молекул и десорбции фрагментов и/или молекулы в целом в вакуум. Пленки указанных органических материалов формировались термическим напылением в сверхвысоком вакууме с использованием ячейки Кнудсена. Исследования проведены в сверхвысоковакуумной камере, оборудованной времяпролетным масс-спектрометром на основе использования дрейфовой трубки, длиной порядка 1 м. Преимуществом используемого метода ВПМС является то, что он позволяет разделить реальные фрагменты, образующиеся непосредственно на образце от артефактных частиц, которые образуются в результате электронного удара в области ионизации. В качестве примера, времяпролетные спектры PTCDA, иллюстрирующие распределение начальных кинетических энергий фотодесорбированных фрагментов, приведены на рисунке 9. Как видно, энергия частиц увеличивается в последовательности О – СО – СО₂ – С₁₀Н₄ – С₂₀Н₈. Такая последовательность согласуется с возможными каналами релаксации фотовозбуждения π -подсистемы периленового ядра. Энергия релаксации приводит к разрушению внутримолекулярных связей в ядре и между ядром и терминальными карбоксильными группами. Поскольку энергия многофотонного возбуждения заметно превосходит величины внутримолекулярных энергий связи, избыток энергии, высвобождающейся после фрагментации молекулы, сообщается фрагментам в виде кинетической энергии.

Формирование в спектре частиц СО и СО₂ следует считать результатом фрагментации нестабильной дикарбоксильной группы С₂О₃. В пользу этого свидетельствует почти идентичное энергетическое распределение этих частиц по транс-

ляционной степени свободы. Слегка более низкая интенсивность CO_2 по сравнению с CO обусловлена с диссоциацией CO_2 с образованием атомарного кислорода. Тот факт, что атомарный кислород имеет наименьшее значение кинетической энергии обусловлен тем, что первоначальное фотовозбуждение π -подсистемы периленового центра молекулы максимально релаксирует по мере транспорта к периферийной области. Принимая во внимание вышеуказанную схему фотофрагментации молекулы можно представить как изображено на вкладке рисунка 9.

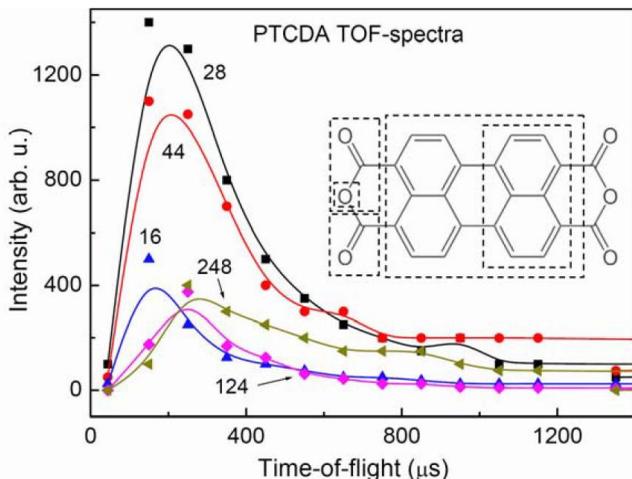


Рисунок 9 – Время-пролетные спектры фрагментов PTCDA, а.е.м.: 16 – O; 28 – CO; 44 – CO_2 ; 124 – C_{10}H_4 ; 248 – C_{20}H_8 . Схема фрагментации молекулы приведена на вставке

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Результаты изучения адсорбционно-эмиссионных свойств систем, образующихся при адсорбции атомов Ti, Cr, Cu, La, Gd на поверхности Mo(110), указывает на разную степень участия 3d- и 4f-электронов атомов адсорбата в образовании хемосорбционной связи – более активную для переходных металлов, менее активную для редкоземельных.

2. Установлено, что из двух существующих точек зрения на природу низкого значения работы выхода гексаборидов редкоземельных металлов, в частности, гексаборидов лантана и гадолиния, предпочтительной является та, которая предполагает формирование двойного поверхностного слоя металл-бор, чем та, которая связывает низкое значение работы выхода с особенностями электронного строения объемного кристалла гексаборида.

3. Стехиометрические упорядоченные пленки оксидов алюминия и титана могут быть сформированы на поверхности Mo(110) путем реактивного напыления атомов Al и Ti в атмосфере кислорода при парциальном давлении порядка 10^{-7} Тор. При этом особенности электронного строения пленок,

характерные для массивных оксидов формируются уже при толщине пленок порядка 15-20 ангстрем. Варьируя скорость потока атомов, парциальное давление кислорода, температуру подложки возможно формирование пленок оксида титана с достаточно широким разбросом стехиометрии (TiO_x , $0 < x < 2$).

4. Методом изотопного обмена ($\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O} \rightarrow \text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$) показано, что в процессе каталитического окисления оксида углерода на поверхности системы нанокластеры золота – оксид титана Au/TiO_2 существенную роль играет кислород, входящий в состав оксида титана. При этом имеет место обмен атомами кислорода между газовой фазой и оксидом титана. Эффективность процесса окисления оксида углерода на поверхности системы Au/TiO_x ($x < 2$) значительно выше, чем в случае Au/TiO_2 .

5. На поверхности борида Mo(110) при среднем соотношении атомных концентраций $\text{B/Mo} = 1/3$, поддерживаемой при температуре 350-400 К взаимодействие адсорбированных молекул CO и O_2 приводит к образованию двуоксида углерода CO_2 . Окисление происходит при покрытиях CO , меньших насыщающего, что указывает на существенную роль свободных поверхностных центров для реализации данного процесса.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Тваури, И.В. К механизму окисления оксида углерода на поверхности системы нанокластеры золота-оксид титана / **И.В. Тваури**, Д.Ф. Ремар, А.М. Туриев, Н.И. Цидаева, К. Fukutani, Т.Т. Магкоев // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36. – № 10. – С. 59–65 (из перечня ВАК).

2. Тваури, И.В. Адсорбция атомов титана, хрома и меди на поверхности тонких пленок оксидов алюминия и магния / **И.В. Тваури**, А.М. Туриев, Н.И. Цидаева, М.Е. Газзаева, Г.Г. Владимиров, Т.Т. Магкоев // Известия ВУЗов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 11. – С. 46–51 (из перечня ВАК).

3. Tvauri, I.V. Carbon monoxide dissociation to oxidation surface reaction pathway shift on Mo(110) upon alloying with boron / **I.V. Tvauri**, S.A. Khubezhov, Z.S. Demeev, A.M. Turiev, N.I. Tsidaeva, T.T. Magkoev // Vacuum. – 2013. – V. 88. – P. 8–10 (из перечня ВАК).

4. Magkoev, T.T. Double rare-earth- boron submonolayer to multilayer adsorbed films as a prototype of rare-earth hexaboride surface / T.T. Magkoev, **I.V. Tvauri**, A.M. Turiev, N.I. Tsidaeva, D.F. Remar, K. Fukutani// Chemical Physics Research Journal. – 2009. – V. 3. – Issue 4. – P. 307–330 (из перечня ВАК).

5. Tvauri, I.V. The nanophysics of TiO_2/Au model catalyst as a key to understanding the high efficiency of real Au/TiO_2 catalyst and technological consequences / **I.V. Tvauri**, D.F. Remar, A.M. Turiev, N.I. Tsidaeva, K. Fukutani, T.T. Magkoev // NSTI-Nanotech. – 2010. – V. 1. – P. 669–672 (из перечня ВАК).

6. Tvauri, I.V. Fundamental background of improving the design and performance of Au/TiO_2 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 (из перечня ВАК).

7. Ramonova, A.G. Low-fluency laser induced fragmentation and desorption of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) thin film / A. Ramonova, T. Butkhuzi, V. Abaeva, **I. Tvauri**, S. Khubezhov, N. Tsidaeva, A. Turiev, T. Magkoev // Key Engineering Materials. – 2013. – V. 543. – P. 30–34 (из перечня ВАК).

8. Ramonova, A.G. Time-of-flight study of photoinduced dynamics of copper and manganese phthalocyanine thin films on Si(111) / A.G. Ramonova, T.G. Butkhuzi, V.V. Abaeva, **I.V. Tvauri**, S.A. Khubezhov, A.M. Turiev, N.I. Tsidaeva, T.T. Magkoev // Physica Scripta. – 2013. – T. 157. – P. 014007 (из перечня ВАК).

9. Tsidaeva, N.I. An investigation of the magneto-optical properties of thin-film magnetic structures / N.I. Tsidaeva, V.V. Abaeva, E.V. Enaldieva, T.T. Magkoev, A.M. Turiev, A.G. Ramonova, T.G. Butkhuzi, **I.V. Tvauri** // Physica Scripta. – 2013. – T. 157. – P. 014036 (из перечня ВАК).

10. Turiev, A. Migration of atoms and molecules through organic films, modified by laser radiation / A. Turiev, T. Butkhuzi, A. Ramonova, T. Magkoev, N. Tsidaeva, V. Abaeva, **I. Tvauri**, S. Khubezhov // Key Engineering Materials. – 2013. – V. 543. – P. 322–325 (из перечня ВАК).

11. Tsidaeva, N.I. Magneto-optical investigation of thin-film magnetic structures / N.I. Tsidaeva, V.V. Abaeva, E.V. Enaldieva, T.T. Magkoev, A.M. Turiev, A.G. Ramonova, T.G. Butkhuzi, **I.V. Tvauri** // Key Engineering Materials. – 2013. – V. 543. – P. 247–250 (из перечня ВАК).

12. Parkhomenko, Yu.N. Morphology and Laser-induced photochemistry of silicon and nickel nanoparticles / Yu.N. Parkhomenko, A.I. Blogorokhov, A.P. Blied, V.G. Sozanov, A.G. Kaloeva, **I.V. Tvauri**, S.A. Khubezhov, T.T. Magkoev // Key Engineering Materials. – 2014. – V. 605. – P. 593–596 (из перечня ВАК).

13. Тваури, И.В. Модельные наносистемы «оксид титана-золото» как ключ к пониманию и управлению эффективного нанесенного катализатора нового поколения Au/TiO₂ / **И.В. Тваури**, Т.Т. Магкоев, K. Fukutani // Материалы международного форума по нанотехнологиям Rusnanotech, – Москва. – 2010. – С. 123–128.

14. Тваури, И.В. Адсорбция и окисление СО на поверхности Mo(110), легированного бором / **И.В. Тваури**, С.А. Хубежов, А.В. Чупин, З.С. Демеев, А.П. Блиев, Т.Т. Магкоев // Материалы VII Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых «Наука и устойчивое развитие». – Нальчик. – 2013. – С. 129–132.

15. Тваури, И.В. Моделирование упорядочения адсорбированных атомов в субмонослойной области покрытий методом Монте-Карло / **И.В. Тваури**, Т.Т. Магкоев // Материалы II Международной научно-практической конференции «Современная наука: теория и практика». – Ставрополь. – 2011. – Т. 1. – С. 64–67.

16. Тваури, И.В. Определение роли межфазовой границы металл/оксид

в катализаторах нового поколения / **И.В. Тваури**, Т.Т. Магкоев // III Международная научно-практическая конференция «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки». – Владикавказ. – 2012. – Ч. 1. – С. 29–31.

17. Хубежов, С.А. Установление механизма формирования поверхностной сверхструктуры адатомов в системах электроположительный адсорбат-подложка на основе моделирования методом Монте-Карло / С.А. Хубежов, **И.В. Тваури**, А.С. Кодзасова, А.М. Туриев, Н.И. Цидаева, Т.Т. Магкоев // Тезисы докладов Всероссийской молодежной конференции в рамках фестиваля науки «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники». – Уфа: РИЦ БашГУ. – 2012. – С. 30.