

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования**
**«Северо-Осетинский государственный университет имени К.Л.
Хетагурова»**

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических
наук, профессор Магкоев Т.Т.

Владикавказ – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ, АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК И КЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ.....	11
1.1 Термодинамические особенности формирования металлооксидных систем...	11
1.2 Особенности формирования морфологии металлооксидных структур за счет процессов смачивания на поверхности оксида	14
1.3 Энергия адгезии пленок металлов на поверхности оксидов, ее взаимосвязь с энергией адсорбции в металлооксидных системах	18
1.4 Общая характеристика состояния металлических атомов, кластеров и пленок на поверхности оксидов.....	21
1.4.1 Щелочные металлы	22
1.4.2 Переходные металлы и благородные металлы	27
1.5 Хемосорбционные свойства металлооксидных систем	35
Выводы по главе 1	39
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	40
2.1 Экспериментальные установки и оборудование	40
2.2 Методика пробоподготовки	49
2.2.1 Получение оксидов титана и молибдена	51
Выводы по главе 2.....	58
ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА СИСТЕМ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ НАНЕСЕНИИ ПЛЕНОК Ti, Fe, Cr, Ni, Cu, Ag И Au НА ПОВЕРХНОСТЬ MgO, Al ₂ O ₃ , TiO ₂ И MoO ₃	59
3.1 Исследование межфазных границ в системах Ag/TiO _x , Au/TiO _x , Ag/MoO _x , Au/MoO _x	59

3.2 Формирование пленок Ti, Fe, Cr, Ni, Cu, Ag и Au на поверхности Al ₂ O ₃ , MgO, TiO ₂	65
Выводы по главе 3.....	74
ГЛАВА 4. Адсорбция и взаимодействие молекул кислорода и оксидов углерода на поверхности металлооксидных структур и системы Au/LiF.....	75
4.1 Адсорбция и фотоиндуцированное поведение молекул NO на поверхности металлических подложек – Pt(111), Pt(100)	75
4.2 Адсорбция и превращение молекул диоксида углерода и воды на поверхности оксида молибдена MoO _x (x < 2).....	82
4.3 Адсорбция и взаимодействие кислорода и оксида углерода на поверхности системы Au/LiF/Mo(110)	88
Выводы по главе 4.....	99
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	100
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	102
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	103

ВВЕДЕНИЕ

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 [1]. 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. К настоящему времени имеется довольно обширная литература, посвященная исследованию металлооксидных структур. Достаточно глубоко и подробно изучены вопросы, касающиеся свойств и закономерностей их формирования [1-4].

Вместе с тем, остаются открытыми вопросы, связанные, в частности, с влиянием электронного строения индивидуальных низкоразмерных компонент на свойства металлооксидной системы в целом; взаимосвязи структуры и морфологии, а также стехиометрии оксида с адсорбционными и каталитическими свойствами [2, 4]. Это обуславливает актуальность проведения дальнейших исследований в данном направлении с акцентом на решение указанных вопросов. Для этого необходим выбор набора металлов разной электронной конфигурации. К таковым, преимущественно относятся переходные, отличающиеся степенью заполнения d-орбитали, что в свою очередь является определяющим в

электронных, адсорбционных и каталитических свойствах соответствующих материалов, а также благородных металлов, которые в виде наноразмерного кластера на поверхности оксида могут проявлять особые, не реализуемые в случае массивного металла, свойства [5]. 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 трудно-настраиваемой стехиометрий. К первым относятся оксиды s- и s,p-металлов, ко вторым – оксиды d-металлов [6]. 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, CO₂) 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 цели работы были поставлены 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 металлооксидных 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} - 10^{-10} Торр и реальной атмосферы или низкого вакуума (10^{-3} Тор). 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°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 TiO_2 , MoO_3 и систем Au/LiF , Au/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 техническая 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 2013г.); 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 - сентября 4 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 2015г.); 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

Основное содержание диссертации опубликовано в 22 работах. Из них 4 опубликовано в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 2 патента, 11 публикаций в материалах международных конференций и журналах, индексируемых Scopus и Web of Science и 5 Всероссийских научно- практических конференциях.

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.

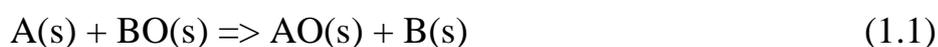
ГЛАВА 1. СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ, АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК И КЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ

В данной главе описано современное состояние и проблематика в изучении металлооксидных систем, приводятся основные понятия адсорбции, адгезии, смачиваемости. Также представлены результаты, характеризующие поведение различных систем в зависимости от атомного номера и степени покрытия подложки адсорбатом. Описывается термодинамика процессов в металлооксидных пленках, структурные и электронные характеристики металлических пленок первой и второй половины периода периодической системы, а также их хемосорбционные.

1.1 Термодинамические особенности формирования металлооксидных систем

Взаимодействие структур, образующихся в тонких пленках, с подложкой и границами разделов, является актуальным вопросом в физике низкоразмерных систем. Вопросы формирования металлических структур при напылении на поверхности чистых оксидов, смачивание границ разделов, образование сплошных непрерывных пленок или островковых объемных структур в условии термодинамического равновесия являются предметом интенсивных исследований и обсуждений.

Структуры, которые формируются в процессе напыления металлов на поверхность оксидных материалов, во многом определяются их термодинамической стабильностью. Наиболее устойчивые структуры образуются в результате следующих возможных реакций:





В первом случае металл А напыляется на поверхность оксида металла В, $BO(s)$. При этом формируется поверхностный оксид $AO(s)$, а оксидная подложка $BO(s)$ восстанавливается до металлической фазы $B(s)$. Данная реакция реализуется только при условии уменьшения энергии системы, если изменение энергии образования $\Delta H_{f,AO}^{\circ}$ системы AO меньше изменения энергии образования $\Delta H_{f,BO}^{\circ}$ системы BO .

Для получения оксидных соединений со сложной стехиометрией, к примеру, A_3O_4 , необходимо рассчитывать изменение энергии образования на моль вещества кислорода, используя наименьшие значения. В таблице 1.1 приведены значения изменения энергии образования на моль вещества кислорода некоторых металлов [7]. Кислородное сродство переходных металлов главным образом меняется слева направо по периодической системе элементов. С ростом атомного номера переходных металлов, кислородное сродство снижается, в связи с уменьшением отрицательных значений изменения энергии образования ΔH_f° .

Реакция $A(s) + 2TiO_2(s) \Rightarrow AO(s) + Ti_2O_3(s)$ (2) приводит к снижению степени окисления оксида титана (рутила) при условии, что



$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{f,Ti_2O_3}^{\circ} - 2\Delta H_{f,TiO_2}^{\circ} = 368 \text{ кДж/моль при } 298 \text{ К.}$$

Такие реакции реализуются, если энергия образования ΔH_f° для оксида $AO(s)$ имеет большие отрицательные значения, чем энергия образования $-\Delta H^{\circ}$ подложки, о чем свидетельствует ряд соответствующих исследований рутила TiO_2 [8-13].

Реакция (1.3) возможна, если металлы А и В образуют стабильное интерметаллическое соединение, что наблюдается при осаждении стабильных оксидов на алюминий [14, 15], или при напылении алюминия на оксиды [16]. К примеру, соединение $NiAl_2O_4$ образуется в результате напыления никеля на поверхность Al_2O_3 в кислородосодержащей газовой среде. Эксперименты, в которых исследуемая система находится при комнатной температуре, часто не

позволяют определить возникновение термодинамически ожидаемых объемных структур, что связано с тем, что система при этой температуре, как правило, не находится в состоянии равновесия.

Таблица 1.1. Значения изменения энергии образования на моль вещества кислорода, для различных металлов

Энергия образования оксидов ΔH_f° , кДж/моль	Металл
>0	Au
0 – 50	Ag, Pt
50 – 100	Pd
100 – 150	Rh
150 – 200	Ru, Cu
200 – 250	Re, Co, Ni, Pb
250 – 300	Fe, Mo, Sn, Ge, W
300 – 350	Rb, Cs, Zn
350 – 400	K, Cr, Nb, Mn
400 – 450	Na, V
450 – 500	Si
500 – 550	Ti, U, Ba, Zr
550 – 600	Al, Sr, Hf, La, Ce,
600 – 650	Sm, Mg, Th, Ca, Sc, Y

Результаты, приведенные в таблице 1.1, могут качественно обосновывать формирование тех или иных оксидов металлов, а также формирование равновесных металлооксидных контактов.

1.2 Особенности формирования морфологии металлооксидных структур за счет процессов смачивания на поверхности оксида

Смачивание возникает в условиях термодинамического равновесия при нулевом контактном угле системы металл/оксид и определяется как разность свободных энергий чистой поверхности оксид-вакуум $\gamma_{v/ox}$ и металл-вакуум $\gamma_{v/m}$ [17]. Если напыленная металлическая пленка смачивает оксидную подложку, то свободная энергия системы металл-оксид сравнима по значению с разностью свободных энергий чистого оксида и металла:

$$\gamma_{m/ox} = \gamma_{v/ox} - \gamma_{v/m}.$$

В этом случае происходит формирование сплошной непрерывной металлической пленки на поверхности оксида, а толщина этой пленки зависит от количества напыляемого металла. При нарушении равенства

$$\gamma_{m/ox} > \gamma_{v/ox} - \gamma_{v/m} \quad (1.4)$$

смачивание подложки не происходит, что приводит к росту трехмерных островковых структур [17, 18].

Свободная энергия системы металл-оксид $\gamma_{m/ox}$ положительна и включает в себя учет энергии связи металла с оксидом так, что напыленный металл может быть частично окислен. Для того чтобы на границе раздела сред металл-оксид была прочная связь, свободная энергия $\gamma_{m/ox}$ должна принимать очень низкие положительные значения. Как правило, свободная энергия поверхности металлов больше, чем свободная энергия поверхности оксидов (таблица 1.2) [19]. Из неравенства (1.4) следует, что свободная энергия системы металл-оксид имеет очень низкие значения, в результате чего связь на границах раздела должна быть достаточно прочной.

Энергию этой связи можно определить через энергию адгезии, как работу, которую нужно затратить на разделение системы металл-оксид в вакууме [17, 18, 20]:

$$E_{adh} = \gamma_{m/ox} > \gamma_{v/m} + \gamma_{v/ox} - \gamma_{m/ox}. \quad (1.5)$$

Отсюда можно выделить другой термодинамический критерий смачиваемости при условии равенства:

$$E_{\text{adh}} = 2\gamma_{\text{m/ox}}. \quad (1.6)$$

В случае, когда энергия адгезии $E_{\text{adh}} < 2\gamma_{\text{m/ox}}$, смачивание не возникает, а вместо этого на поверхности оксидной подложки наблюдается образование металлических частиц. Энергия адгезии для жидких металлов на поверхности оксидов алюминия, кремния, магния, циркония была измерена методом контактного угла смачивания в атмосфере инертных газов и приведена в таблице 1.2 [19]. Ни в одном из случаев для рассматриваемых систем переходных металлов, начиная с середины периодической системы элементов, контактный угол смачивания не принимает значения ниже 100° [20-26]. С учетом результатов, приведенных в таблице 1.2, энергия адгезии в среднем имеет значения 20-70% от показателя $\gamma_{\text{m/ox}}$. Контактные углы смачивания были определены и для систем с меньшим содержанием кислорода, таких как оксид цинка, оксид хрома, и только в этом случае контактные углы смачивания лишь изредка принимали значения около 90° [26, 27].

Таблица 1.2. Соотношение энергии адгезии (E_{adh}) с поверхностными свободными энергиями жидких металлов ($\gamma_{v/ox}$) и оксидных кристаллов ($\gamma_{v/ox}$) в мДж/м²

Металл	E_{adh}	$\gamma_{v/ox}$	$\gamma_{v/ox}$
Al_2O_3			
Ag	323	814 – 926	650 – 925
Al	950	825 – 914	650 – 925
Au	265	1131	650 – 925
Co	1140	1870	650 – 925
Cu	490	1220 – 1350	650 – 925
Fe	2050	–	650 – 925
Ga	1205	1787	650 – 925
In	345	650	650 – 925
Mn	145	555	650 – 925
Ni	863, 1285	1200	650 – 925
Pb	1192 - 1260	1720 – 1780	650 – 925
Pd	130 – 214	392 – 451	650 – 925
Si	875	745	650 – 925
Sn	204	478 – 550	650 – 925
Ti	2030	1700(кристаллический)	650 – 925
Zr	2300	–	650 – 925
SiO_2			
Al	844	844	307 – 605
Ag	174	814 – 926	307 – 605
Au	227 – 246	1125	307 – 605
Co	901	1857	307 – 605
Cu	474	1233	307 – 605
Fe	913	1857	307 – 605
Ga	261 – 333	632 – 406	307 – 605

In	208	540	307 – 605
Ni	803 – 942	1883	307 – 605
Pb	203 – 218	393 – 406	307 – 605
Si	869	826	307 – 605
Sn	198 – 253	464 – 573	307 – 605
ZrO_2			
Cu	610	1220 – 1350	590 – 800
Co	1000	1880	590 – 800
Fe	1070	1750	590 – 800
Na	смачивается	180 – 220	590 – 800
Si	990	750	590 – 800

С учетом термодинамических соотношений смачивание оксидов переходными металлами, начиная с середины периода, не происходит, даже в условиях сверхвысокого вакуума. Это явление также наблюдается при исследовании модельных катализаторов на основе переходных металлов, которые в процессе напыления на поверхности оксидов кремния и алюминия формируют трехмерные структуры.

Несмотря на термодинамические ограничения, смачивание оксидных поверхностей переходными металлами второй половины периода, образование стабильной монослойной пленки, тем не менее, в ряде случаев возможно. Помимо послойного механизма роста возможна реализация и такого механизма роста, когда на поверхности первого сплошного монослоя формируются трехмерные островки (механизм роста Странского-Крастанова) [28].

В отличие от переходных металлов, щелочные металлы имеют крайне малую свободную поверхностную энергию, что способствует смачиванию поверхности оксидов [19]. Установлено, что при напылении натрия на поверхность оксида циркония, поверхность оксида смачивается [23]. Такие металлы как алюминий, галлий, индий, олово и свинец, также имеют низкую

свободную поверхностную энергию, а малые контактные углы свидетельствуют о смачивании, начиная с субмонослойного покрытия.

1.3 Энергия адгезии пленок металлов на поверхности оксидов, ее взаимосвязь с энергией адсорбции в металлооксидных системах

Для определения взаимосвязи энергии адгезии с энергией образования были проведены исследования различных систем металл-оксид на основе оксида алюминия [29]. Поскольку энтропия образования металлооксидных систем (на моль оксида) практически не зависит от металла, энергия адгезии должна увеличиваться с увеличением отрицательных значений энергии образования $-\Delta H_f^0$ [30]. В некоторых случаях взаимосвязь энергии адгезии и энергии образования сильно нарушается, однако качественную связь можно получить, если ввести специальный параметр, учитывающий возможную интерметаллическую (металл - металл) связь и фактор обратно пропорциональный эффективной площади, соответствующей отдельному атому, который преобразует энергию на моль в энергию на единицу площади [20-23]. Это эмпирическое допущение достаточно хорошо оправдано для металлов на поверхностях оксида алюминия, оксида кремния и оксида циркония. Модель такой взаимосвязи предполагает, что энергия адгезии определяется силой локальной химической связи, возникающей при формировании поверхности в результате напыления металла на подложку, которая учитывает взаимодействие металл-оксид и металл-металл. Взаимосвязь энергии адгезии металлов была также качественно описана с использованием свойств металла с учетом коллективных свойств его электронной подсистемы – плазмонных потерь, дисперсии плотности состояний, диэлектрической функции и т.д. [25, 26].

Взаимосвязь адгезии и адсорбции можно представить в виде термодинамического цикла, показанного на рисунке 1.1, в котором металлический газ из n - атомов образует многоуровневую пленку из одноступенчатых слоев

площадью A на поверхности оксида. Формирование этой пленки может происходить двумя способами.

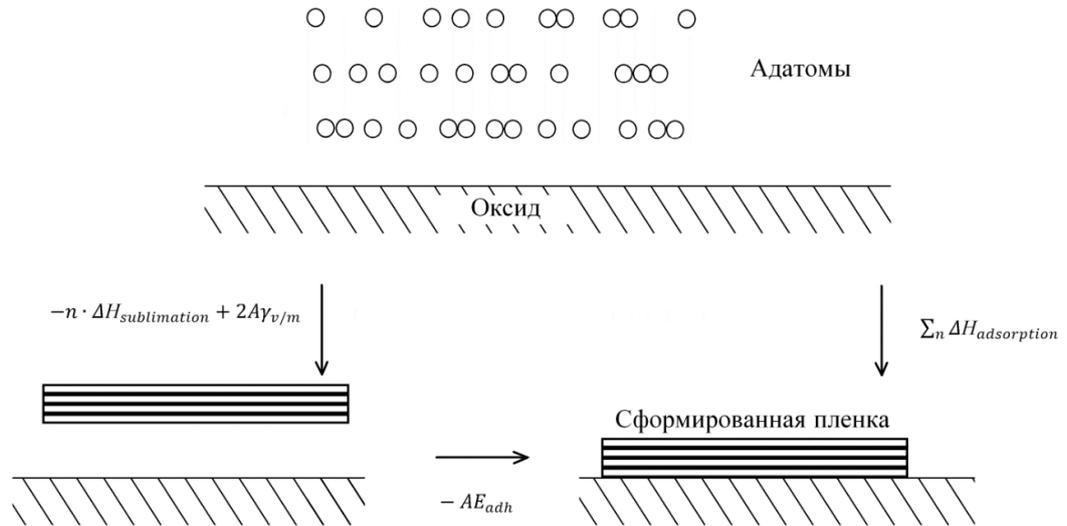


Рисунок 1.1 – Процесс формирования однородной пленки

В первом случае атомы металла адсорбируются на оксид, а энергия образования имеет вид суммы энергий адсорбций атомов $\sum_n \Delta H_{\text{adsorption}}$. Во втором случае формирование происходит в два этапа. Первый этап - это формирование атомами металла твердой пластинки площадью A . Энергия образования такой пластинки имеет вид:

$$E_{\text{step1}} = -n \cdot \Delta H_{\text{sublimation}} + 2A\gamma_{v/m}, \quad (1.7)$$

где $\Delta H_{\text{sublimation}}$ энергия сублимации одного атома металла. На втором этапе происходит связывание пластинки с поверхностью оксида. Энергия связи пластинки с поверхностью адсорбента в данном случае имеет вид:

$$E_{\text{step2}} = -AE_{\text{adh}}. \quad (1.8)$$

Приравняв энергию в первом случае с суммой энергий во втором, получаем:

$$\sum_n \Delta H_{\text{adsorption}} = (-n \cdot \Delta H_{\text{sublimation}} + 2A \cdot \gamma_{v/m}) - A \cdot E_{\text{adh}} \quad (1.9)$$

где суммирование происходит по всем n атомам. Предположив, что энергия адсорбции металла на поверхности оксида равна энергии сублимации во всех

слоях, за исключением первого, то соотношение (1.9) упрощается и принимает вид:

$$\sum_m \Delta H_{\text{adsorption}} = -m \cdot \Delta H_{\text{sublimation}} + 2A \cdot \gamma_{v/m} - A \cdot E_{\text{adh}}, \quad (1.10)$$

где m это количество атомов, образующих монослой площадью A . Таким образом, интеграл теплоты адсорбции на поверхности оксида легко посчитать через энергию адгезии, или же через известную энергию сублимации и свободную поверхностную энергию [18, 31].

Для более точного решения уравнения (1.10) необходимо учитывать и фактор шероховатости. Шероховатость может быть обусловлена дефектами, загрязнениями поверхности или как следствие роста многослойной пленки (адсорбата). В этом случае в уравнении (1.10) к площади добавляется коэффициент шероховатости $(1+f)2A\gamma_{v/m}$. Нужно иметь в виду то, что $\gamma_{v/m}$ на границе раздела может вносить достаточно заметный вклад в уравнение (1.10) [18, 31].

Если ввести понятие $\Delta H_{\text{adsorption,avr}}$ как среднее значение энергии адсорбции первого монослоя, то уравнение (1.10) примет вид:

$$\Delta H_{\text{adsorption,avr}} \approx -\Delta H_{\text{sublimation}} + (A/m) \cdot (2\gamma_{v/m} - E_{\text{adh}}). \quad (1.11)$$

Используя данные таблицы 2, где показано, что энергия адгезии для переходных и благородных металлов составляет обычно 20-100% от $\gamma_{v/m}$, имеем:

$$\Delta H_{\text{adsorption,avr}} \approx -\Delta H_{\text{sublimation}} + (A/m) \cdot (1.4 \pm 0.4) \cdot \gamma_{v/m}. \quad (1.12)$$

Для большинства твердых металлов

$$\gamma_{v/m} \approx (0.16 \pm 0.02) \cdot (m/A) \Delta H_{\text{sublimation}}. \quad (1.13)$$

Подставляя (1.13) в уравнение (1.12), имеем:

$$\Delta H_{\text{adsorption,avr}} \approx - (0.77 \pm 0.09) \Delta H_{\text{sublimation}}. \quad (1.14)$$

для металлов, представленных в таблице 1.2 [19]. Эта оценка основана на измерении свободной энергии поверхности и адгезии в нормальных условиях.

1.4 Общая характеристика состояния металлических атомов, кластеров и пленок на поверхности оксидов

Атомная структура и электронное состояние металлических пленок, как правило, меняется в зависимости от коэффициента покрытия поверхности, независимо от того, какова морфология пленки. Процесс трансформации механизма роста пленки из послойного (2D) в островковый (3D) зачастую происходит до формирования первого монослоя. Максимальное покрытие подложки пленкой, при котором не происходит переход роста пленки из 2D в 3D, называется критическим. При формировании покрытий ниже критического значения, орбитали атомов адсорбата перекрываются с орбиталями подложки, образуя хемосорбционную связь, что определяет свойства полученной адсорбционной системы.

Структура сверхтонких металлических пленок, получаемых на оксидных подложках, в значительной степени зависит от природы металлического адсорбата. В процессе напыления щелочных металлов на поверхности оксидов адсорбция имеет ионный характер при покрытиях ниже одного монослоя. По мере роста поверхностной концентрации до монослоя, заряд адатомов становится близким к нулю. При адсорбции же благородных и переходных металлов второй половины периода периодической таблицы элементов электронное состояние адатомов меняется уже при крайне малых покрытиях, образуя нейтральные металлические двумерные островки, количество которых зависит от типа подложки, адсорбата и температуры системы. Переходные металлы первой половины периода, некоторые щелочные, а также алюминий обладают высоким кислородным сродством и при малых покрытиях зачастую окисляются за счет оксида подложки и тем самым восстанавливают ее до нестехиометрического состояния.

1.4.1 Щелочные металлы

Установлено, что в результате структурных исследований методом дифракции медленных электронов (ДМЭ), субмонослойные пленки щелочных металлов на поверхности оксидов часто образуют упорядоченные структуры $a(2 \times 2)$, $c(4 \times 2)$, $c(2 \times 2)$. Это указывает на то, что атомы щелочных металлов стремятся адсорбироваться на конкретных участках оксидной поверхности, по крайней мере до покрытий, соответствующих критическому [32-40]. Данный вывод подтверждается и на основе структурных исследований с использованием методов протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (ПТСРП) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [36, 38, 41]. Преимущественными центрами адсорбции на поверхности оксидов в области докритических покрытий являются анионные вакансии, что видно, в частности из рисунка 1.2, схематически изображающего адсорбцию одиночных атомов К на поверхности $\text{TiO}_2(110)$ [36].

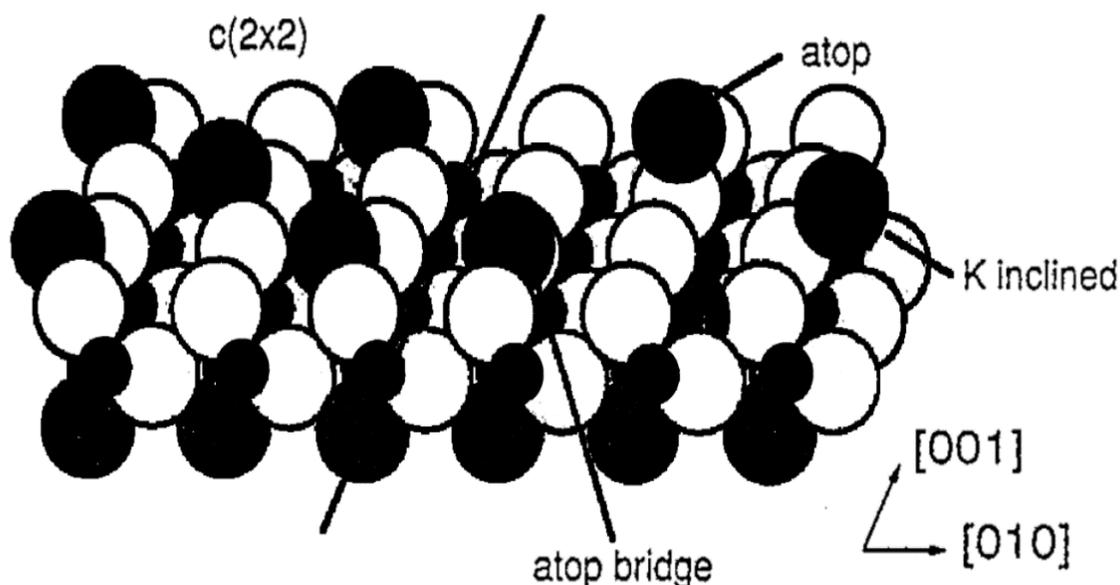


Рисунок 1.2 – Модель структуры $\text{TiO}_2(100) c(2 \times 2) - \text{K}$

На рисунке 1.3 представлены концентрационные зависимости работы выхода электрона при адсорбции атомов Cs на поверхности $\text{TiO}_2(110)$ [42]. Характер изменения величины работы выхода и изгиба зон как функции покрытия щелочного металла, свидетельствуют об ионном характере адсорбции при покрытиях ниже критического. Изгиб зон часто происходит в результате адсорбции на полупроводниках и измеряется с учетом сдвига уровня Ферми относительно остовных уровней подложки [43]. Данный эффект имеет электростатический характер, который отражает влияние поверхностного заряда на электронные энергетические уровни подложки. Этот заряд воздействует на энергии всех уровней одинаково, поэтому сдвиги энергий, как остовных, так и валентных уровней, происходят одинаково.

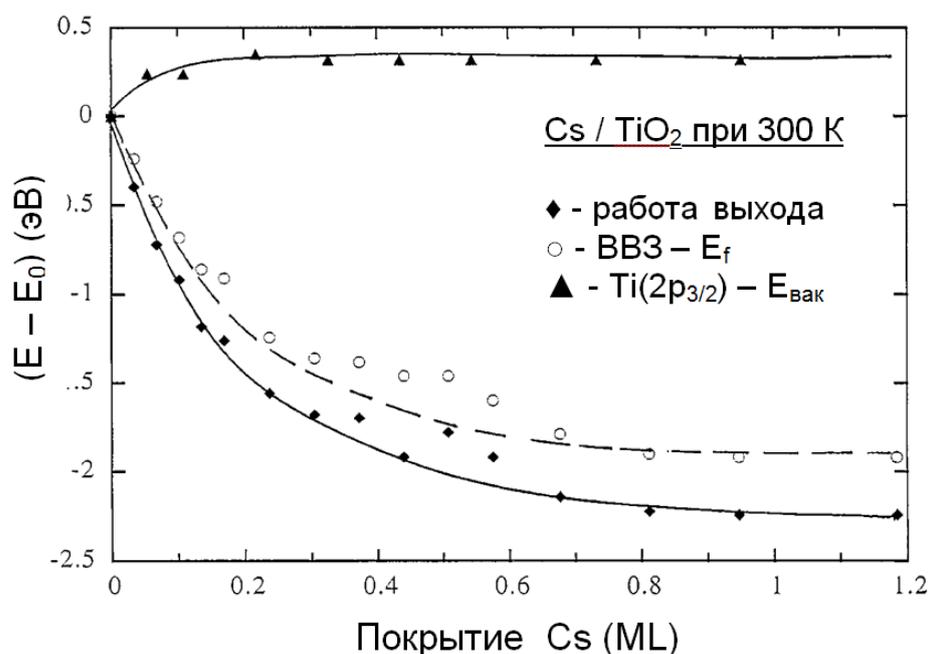


Рисунок 1.3 – Изменение работы выхода ϕ и энергии связи уровня $\text{Ti}(2p_{3/2})$ относительно уровня Ферми (E_f) в процессе адсорбции Cs на поверхности TiO_2 при температуре 300 K [42]

Заряд, возникающий на поверхности при адсорбции атомов щелочного металла, не влияет на уровни внутренних атомов оксида, так как они экранируются электронами проводимости, глубина экранирования которых

соизмерима с длиной экранирования Томаса-Ферми [44]. Пространственная область изгиба зон зависит от концентрации носителей заряда и диэлектрической проницаемости и, как правило, составляет порядка 10^{-6} - 10^{-8} м для полупроводников [44-48].

Концентрационные зависимости суммарного значения работы выхода и изгиба зон представлены на рисунке 1.4. Данная зависимость напрямую отображает изменение локального поверхностного дипольного момента [43, 45, 48]. Величина угла наклона касательной к кривой работы выхода, согласно уравнению Гельмгольца, дает локальный дипольный момент системы адсорбат-подложка [49].

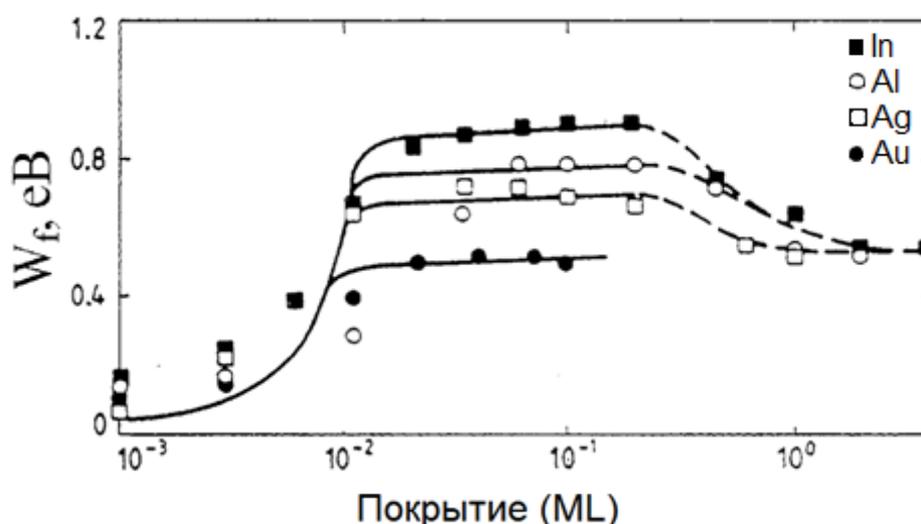


Рисунок 1.4 – Положение уровня Ферми относительно валентной зоны при низкотемпературном осаждении In, Al, Ag и Au на подложке p-GaAs (110). [51]

На участке кривой до $1/4$ монослоя наблюдается сильный наклон, соответствующий значению дипольного момента ~ 3 Дебая, что является причиной довольно заметного переноса заряда от адсорбата к подложке. В процессе роста пленки величина угла наклона снижается практически до нуля при покрытии в 1 монослой. Данный факт предполагает изменение типа адсорбции – перехода от ионного к нейтральному, что наблюдается при адсорбции щелочных металлов на поверхности переходных металлов. Это связано с взаимной деполаризацией диполей по мере роста их поверхностной концентрации, что

отображает поляризационные свойства системы адсорбат-подложка. Деполяризация при адсорбции на полупроводниках не так сильна, как в случае металлических подложек [49].

Как видно из рисунка 1.3, даже небольшое количество цезия приводит к изгибу зон. Изменение изгиба зон для оксидов – это зачастую результат поверхностного заряда и связи уровня Ферми с запрещенной зоной индуцированных адсорбатом поверхностных состояний [43, 45-47]. Общей характеристикой в полупроводниках при адсорбции на них субмонослойных металлических пленок является изгиб зон в результате возникновения поверхностных электронных состояний, что проиллюстрировано на рисунке 1.4. [43, 46, 50].

Уровень Ферми для поверхности, как показано на рисунке 1.5, довольно часто располагается в запрещенной зоне, даже для примесных полупроводников n- и p-типов [46]. При малых значениях коэффициента покрытия уровень Ферми определяется равновесием в области пространственного заряда между слоем обеднения и слоем донорных поверхностных состояний, а его положение в запрещенной зоне изменяется линейно с энергией ионизации свободного атома металла [46]. Насыщение изгиба зон может возникать уже при крайне малых металлических покрытиях, это связано с тем, что концентрация легирующей примеси в глубине слоя пространственного заряда, как правило, меньше чем $\sim 10^{13}/\text{см}^2$ и, следовательно, число электронов, необходимых для изменения концентрации носителей, незначительно [43, 46, 48, 50]. Подобные же результаты, как следует из рисунка 1.3, имеют место и для малых покрытий Cs на поверхности TiO_2 .

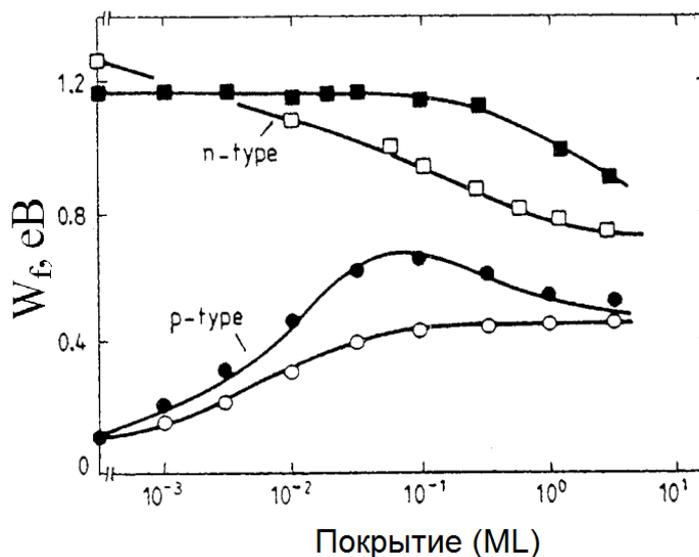


Рисунок 1.5 – Положение уровня Ферми относительно валентной зоны при покрытии подложки n- и p-GaAs (110) алюминием. Закрашенные точки соответствуют низкотемпературной адсорбции [51]

Если вызванные адсорбцией металла поверхностные состояния имеют донорный характер, то адатом, как следует, в частности, из рисунка 1.3, приобретает положительный заряд [43, 46, 50]. Распределение электронной плотности в данной системе существенно зависит от коэффициента покрытия. При низком коэффициенте покрытия часть электронной плотности Cs смещается вглубь области пространственного заряда, за счет чего и происходит изгиб зон, а при высоких покрытиях электронная плотность локализована на поверхностных атомах оксидной решетки. Процесс изменения изгиба зон и перераспределения электронной плотности в результате адсорбции цезия на TiO_2 обусловлен тем, что резкий изгиб зон прекращается уже при крайне малых покрытиях, в то время как электронная плотность смещается от цезия к ближайшим атомам оксида титана, образуя частично ионную связь адсорбат-подложка. Дипольный момент данной ионной связи направлен отрицательным полюсом к подложке, вызывая снижение работы выхода. При увеличении коэффициента покрытия щелочными металлами описывается уравнением Гельмгольца с учетом электростатического потенциала дипольного слоя системы адсорбат-подложка.

1.4.2 Переходные металлы и благородные металлы

Благородные и переходные металлы второй половины периода периодической таблицы элементов имеют термодинамическую тенденцию к формированию трехмерных структур на оксидных поверхностях, что связано с крайне малым коэффициентом критического покрытия. Несмотря на это, коэффициент критического покрытия 3-d и 5-d металлов может быть достаточным для формирования монослойных ультратонких пленок, особенно в условиях низких температур. Наиболее распространенным методом исследования структуры и морфологии поверхности является дифракция медленных электронов. Многочисленные исследования поверхности металлооксидных систем методом ДМЭ не выявили существование особых центров адсорбции при формировании субкритических покрытий, за исключением системы Fe/MgO(001) [52]. Исследования более толстых пленок демонстрируют слабо искаженные плоские поверхности металлических кластеров на оксидной подложке. В отличие от металлических подложек, адсорбция атомов металлов на поверхности оксидов в субмонослойной области покрытий характеризуется неупорядоченной структурой, вследствие несогласования параметров решетки металлического адсорбата и подложки [49, 53]. Для формирования упорядоченной металлической структуры на поверхности оксида толщина пленки металла должна быть не меньше 3 атомных слоев. В системе Fe/MgO(001) наблюдается эпитаксиальный рост пленки железа на узлах решетки оксида магния. Это связано с тем, что параметры кристаллической решетки железа с ориентацией (001) имеют близкие значения ($< 3\%$) с параметрами решетки оксида магния Mg(001) [52]. Согласно результатам исследования системы Fe/MgO(001), атомы железа адсорбируются над анионами оксида, тем самым образуя монослойную пленку железа с параллельной поверхности подложки связью Fe-Fe. Параметры данной пленки соответствуют параметрам поверхности металлического железа Fe(001).

Эпитаксиальный рост металлических пленок на поверхностях оксидов возможен при условии совпадения параметров решеток адсорбата и подложки. К примеру, для эпитаксиального роста пленок на поверхности MgO (001) могут подходить металлы с объемно-центрированной кристаллической (ОЦК) решеткой, параметры плоскости (001) которых совпадают с параметрами данной подложки.

Исследование адсорбции атомов переходных металлов второй половины периода периодической таблицы элементов на оксидных подложках методом Рентгеновской фотоэлектронной дифракции свидетельствует о хаотичном субкритическом покрытии адсорбатом поверхности адсорбента. При этом адатомы образуют латеральную металлическую связь. Адсорбция 3d/4f металлов на оксидные подложки при субкритических покрытиях имеет почти нейтральный характер, а сам адсорбат не вызывает изменений в тонкой структуре подложки, что подтверждается результатами исследований угловых зависимостей интенсивности РФЭС для систем: Cu/ZnO(0001)-O, Ni/TiO₂(110) [43, 54, 55]. В качестве примера, на рисунке 1.6 а представлена угловая зависимость интенсивности РФЭС для системы Ni/TiO₂(110) [55]. Если центрами адсорбции для атомов никеля являются узлы сверхрешетки, то должны возникать полосы различной интенсивности в разных направлениях по отношению к рентгеновскому лучу. Отсутствие новых линий интенсивности согласуется с моделью, в которой адатомы формируют агломераты – субкритические покрытия в один монослой. Данный эффект наблюдается и для пленок в несколько монослоев. По интенсивности РФЭС линий для пленки никеля в 2 монослоя можно сделать вывод о формировании частиц никеля с ориентациями (100) и (111).

Параметры узлов кристаллической решетки оксидов обычно намного больше, чем расстояние между соседними атомами в металлах. При разделении кристалла металла происходит нарушение периодичности кристаллической решетки. В результате образуется искаженная поверхность, которая влияет на несколько атомных слоев, образуя переходный слой между металлом и оксидом. Этот факт может подтверждать отсутствие центров адсорбции для 3d-4f металлов

на узлах оксидных сверхрешеток и позволяет объяснить причину разупорядоченности пленок. Исключением является система на основе оксида магния при адсорбции на её поверхность металлов с ОЦК решеткой, как следствие близости параметров решеток адсорбента и адсорбата. Довольно часто двумерные металлические островки имеют свойства, близкие к свойствам соответствующих объемных материалов, что видно, в частности, на рисунке 1.7а, на котором представлены изменение работы выхода и изгиб зон системы Cu/ZnO(0001)-O [43].

Изгиб зон для чистого оксида цинка направлен вверх, однако при адсорбции на него меди изгиб меняет свое направление вниз, что приводит к довольно заметному снижению работы выхода [43]. Даже малое количество меди - всего несколько процентов от монослоя - приводит к резкому изменению электронных свойств поверхности. Видно, что резкое изменение кривой в начале адсорбции соответствует локальному дипольному моменту поверхности приблизительно 3 Дебая.

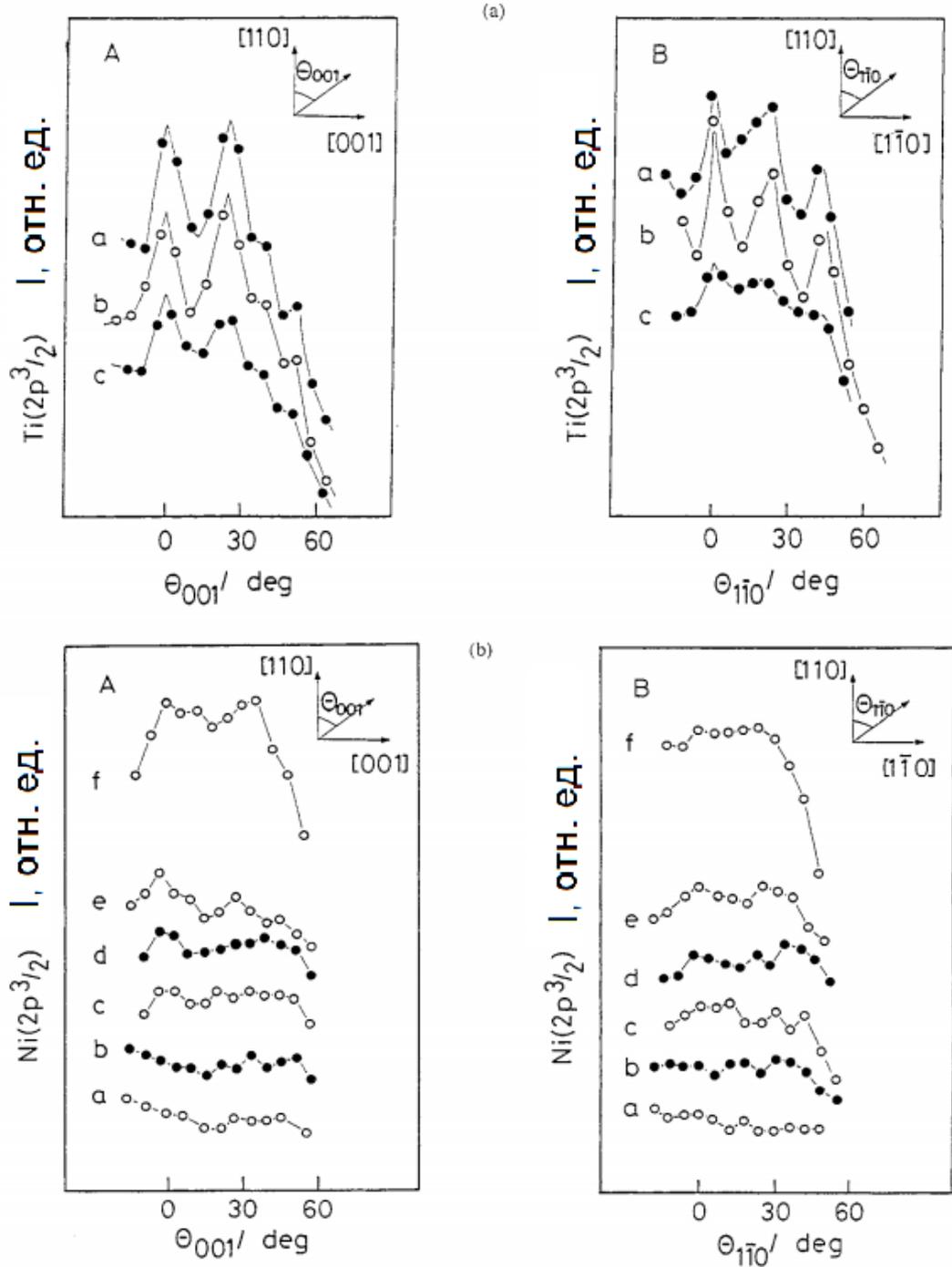


Рисунок 1.6 – Данные РФЭС с угловым разрешением для Ni на TiO₂ (110) [55]. (a) Зависимость интенсивности линии Ti(2p_{3/2}) от угла для направлений плоскостей A (001) и B (110) при покрытиях 1,2; 2,5 и 3,8 ML сверху вниз (кривые (a) - (c), соответственно); (b) Зависимость интенсивности линии Ni(2p_{3/2}) от угла при покрытиях 0,6; 1; 1,2; 1,9; 2,5 и 3,8 ML, снизу вверх (кривые (a) - (f), соответственно)

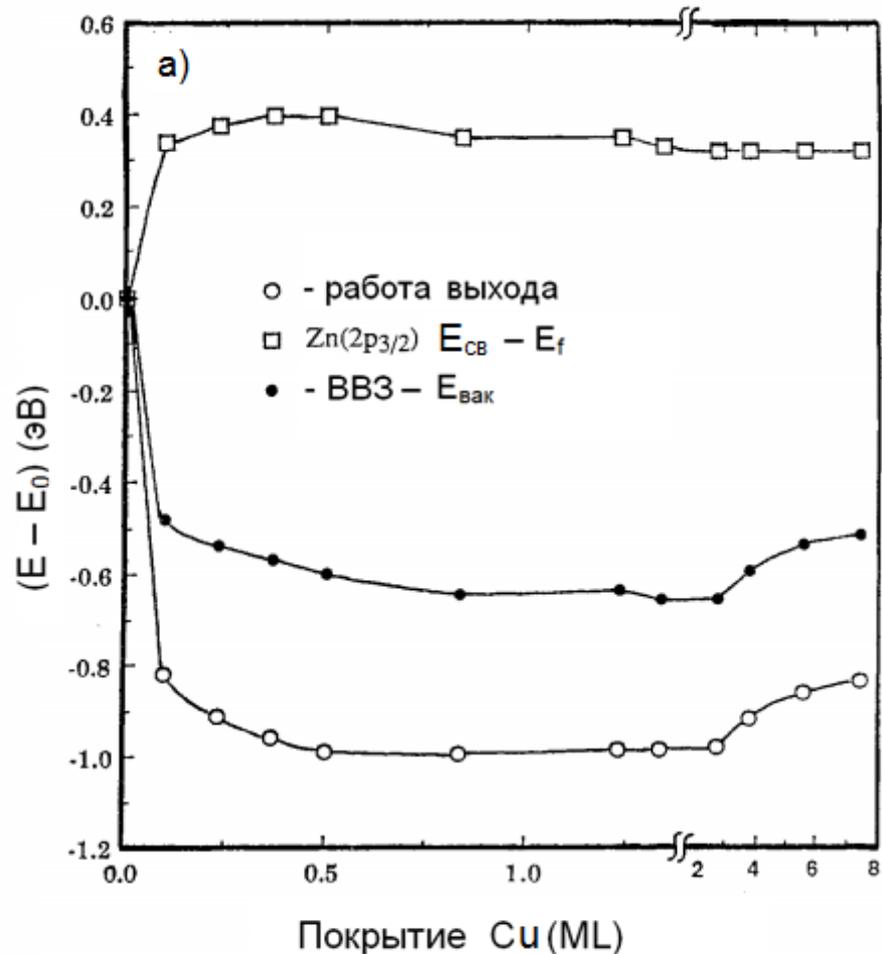


Рисунок 1.7а – Изменение работы выхода ϕ и энергии связи уровня Zn(2p_{3/2}) относительно уровня Ферми (E_f) с покрытием при адсорбции Cu на поверхности ZnO(0001)-O при 130 К [43]

В данном случае медь играет роль донора электронов для подложки, вследствие чего адатомы приобретают положительный заряд. Донорные электроны частично переходят в область пространственного заряда, что приводит к изгибу зон. Изменение изгиба зон прекращается уже при покрытии 5% от монослоя меди, что приводит к снижению дипольного момента до 0,05 Дебая. Это свидетельствует о том, что адатомы меди приобретают нейтральный характер. Таким образом, большая часть первого монослоя становится нейтральной уже в самом начале его формирования. Влияние диполей меди на электронные свойства оксида цинка схематически представлено на рисунке 1.7б [43].

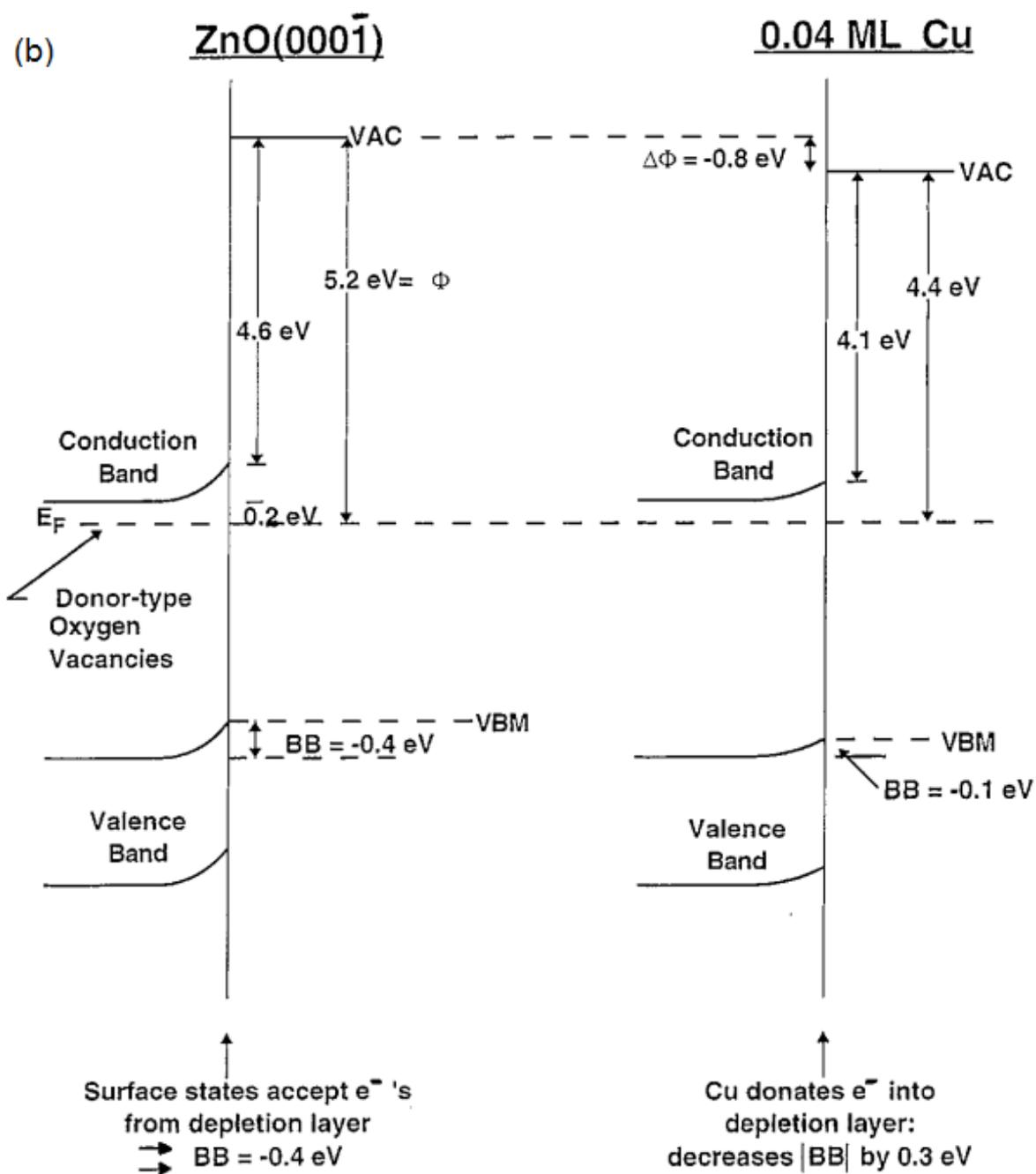


Рисунок 1.7б – Зонная диаграмма системы Cu/ZnO(0001)-O [43]

Так как работа выхода отсчитывается с уровня Ферми, от его положения напрямую зависит изгиб зон. Уровень Ферми в свою очередь связан с рядом факторов, таких как тип кристалла и метод его подготовки, ориентация поверхности. К примеру, в объеме положение уровня Ферми зависит от уровня легирующей примеси, а для поверхности - как от примесей, так и от дефектов. Данный факт можно наблюдать, сравнивая данные рисунка 1.7а с данными

работы, проделанной для той же системы другой группой исследователей, представленных на рисунке 1.8 [51].

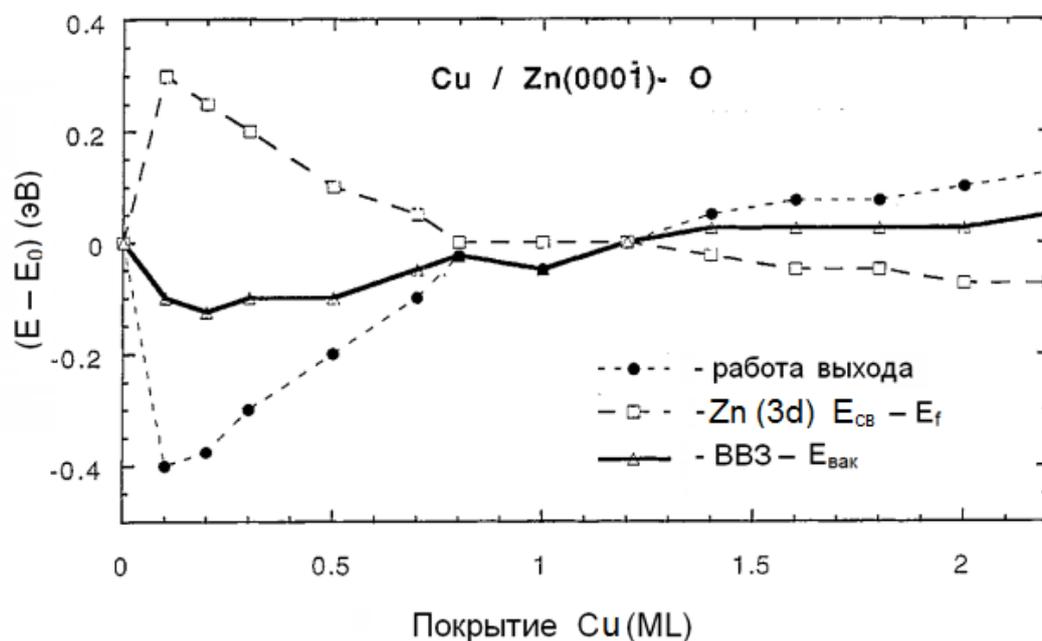


Рисунок 1.8 – Изменение работы выхода ϕ и энергии связи уровня $Zn(3d)$ относительно уровня Ферми (E_f) в процессе адсорбции Cu на поверхности $ZnO(0001)-O$ при 130 K [50]

Существенные выводы в обеих работах подобны, что видно из результирующей кривой, которая отображает изменение локального дипольного момента системы (рисунок 1.7а). В обоих случаях резкий наклон наблюдается в начале изгиба зон, и далее он существенно снижается. В обоих случаях, адсорбция при 10% одного монослоя имеет уже нейтральный характер. Изгиб зон при более высоких покрытиях демонстрирует влияние дипольного слоя на перенос заряда. Однако учитывая плотность зарядов адатомов при высоких покрытиях, это электростатическое влияние не вносит существенных изменений в работу выхода. Стоит отметить, что для системы Cu/ZnO перенос заряда от меди к подложке ограничивается в пространственной области анионов, в то время как в работе [50] показано, что перенос заряда осуществляется в плоскости атомов цинка. Это связано с тем, что работа выхода плоскости атомов цинка меньше работы выхода плоскости атомов кислорода на $0,7\text{ эВ}$ [50]. При адсорбции никеля

и меди на поверхности оксида титана $\text{TiO}_2(110)$ наблюдается изгиб зон и уменьшение работы выхода при малых покрытиях, а адатомы образуют диполи (рис 1.9) [55]. При более высоких покрытиях ионный характер адсорбции приобретает нейтральный вид, что связано со взаимной деполяризацией [55, 57].

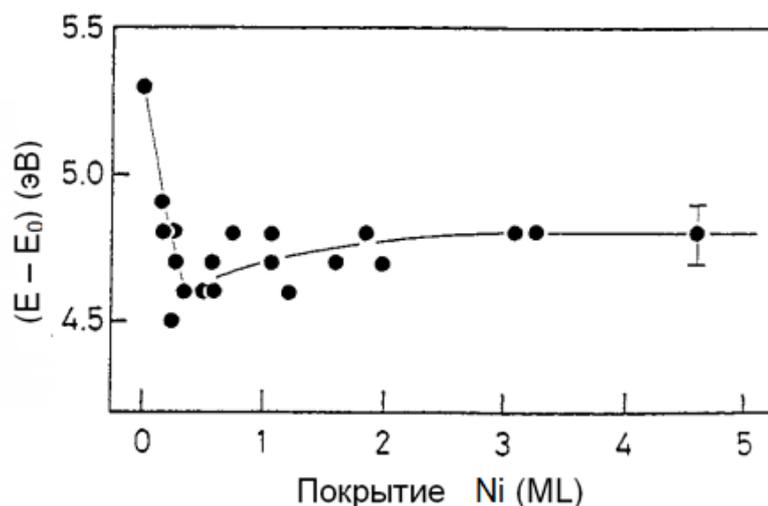


Рисунок 1.9 – Изменение работы выхода TiO_2 при адсорбции Ni [55]

Резюмируя вышеизложенное относительно переходных металлов, можно прийти к следующим заключениям:

При покрытиях, не превышающих 10% от монослоя, адатомы металла зачастую образуют дипольную систему, направление дипольного момента которой зависит от изменения работы выхода. Чаще всего адатомы представлены в виде катионов, за исключением случаев, когда работа выхода оксидной подложки незначительна. При покрытиях выше 10% от монослоя, локальный дипольный момент адатомов не превышает 0,05 Дебая, что означает фактически нейтральный характер адсорбции. Структурные особенности таких пленок соответствуют особенностям, наблюдаемым в кристаллах соответствующих массивных металлов.

1.5 Хемосорбционные свойства металлооксидных систем

В реализации процессов адсорбции и взаимодействия атомов и молекул на поверхности конденсированных сред существенную роль играют хемосорбционные свойства нанесенных тонких металлических пленок и частиц. Как следствие, большое количество исследований направлено на изучение процессов адсорбции простых молекул на тонкие металлические поверхности, сформированные на оксидных подложках [2, 3].

При островковом росте пленок в один монослой, определяющим в реализации того или иного молекулярного превращения на поверхности является довольно сильная связь адатомов с подложкой, в то время как для трехмерных островков приоритетными являются реакционные центры, формирующиеся в самой металлической частице. Монослойные пленки из переходных металлов второй половины периода с коэффициентом покрытия ниже нескольких процентов формируют островки малых размеров, состоящие из ионов. С ростом таких пленок их хемосорбционные свойства существенно меняются. Отдельные адатомы в виде ионов обладают особыми адсорбционными и реакционными свойствами, отличающими их от таковых в более массивных металлических частицах. Наглядная демонстрация зависимости хемосорбции от толщины пленки показана в работе Альтмана и Горта на рисунке 1.10, где представлены спектры программируемой термодесорбции (ТПД) при адсорбции молекул СО при температуре 300 К на поверхности пленки платины, напыленной на подложку α – $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ [57]. В данном случае слой Pt формировался, образуя трехмерные кластеры и сплошную пленку. Кривые представлены в виде функций зависимости среднего значения размера кластеров, полученных до адсорбции СО, от времени.

Видно, что при десорбции СО с платины на термодесорбционном спектре появляются два главных пика в диапазонах 350-460 К и 475-550 К. При десорбции с тонких пленок и малых островков преобладает пик в диапазоне 475-550 К, а для сплошных и толстых пленок – пик при 350-460 К

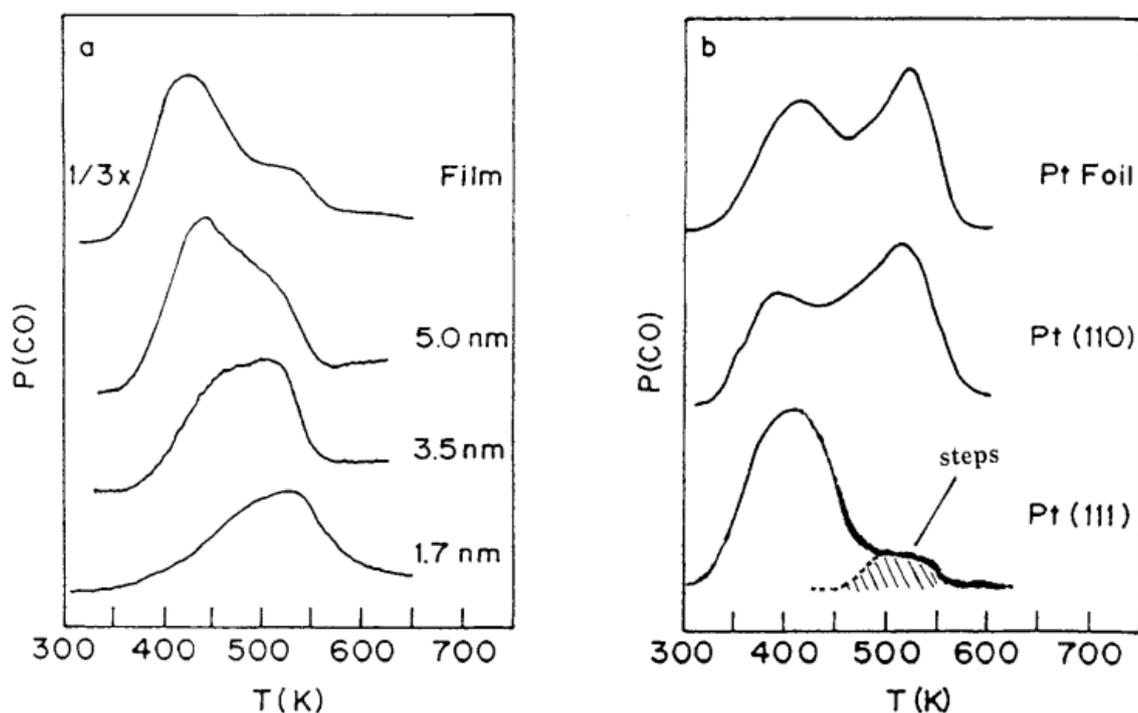


Рисунок 1.10 – Термодесорбционные спектры CO (a) для частиц разных размеров и (b) с поверхности платины (111) и (110) [57]

Результаты сравнительного исследования термодесорбции CO с поверхности монокристаллической платины с ориентациями (111) и (110) также свидетельствуют о том, что и в этом случае наблюдаются два пика (рисунок 1.10). Высокотемпературный пик соответствует десорбции с более рыхлой грани (110). В случае же плотноупакованной поверхности платины (111), термодесорбционный пик наблюдается только при низкой температуре. Из данного сопоставления видно, что тонкие пленки и малые кластеры Pt проявляют десорбционные свойства, близкие к свойствам грани Pt(110), в то время как толстые пленки характеризуются десорбционными свойствами, близкими к таковым для поверхности Pt(111). Подобные же результаты были получены при изучении термодесорбции CO с поверхности Pt/ γ -Al₂O₃(111). Близкие результаты были получены группой Фронда, которая исследовала десорбцию CO при низком покрытии платины напыленной при температуре 300 К на поверхность монокристалла сапфира γ -Al₂O₃(111), и адсорбированным CO при 100 К [58].

Из рисунке 1.11 видно, что при покрытиях ниже 0,1 монослоя наблюдается высокотемпературный пик, и только по достижению толщины пленки в 1 монослой низкотемпературный пик начинает преобладать [58].

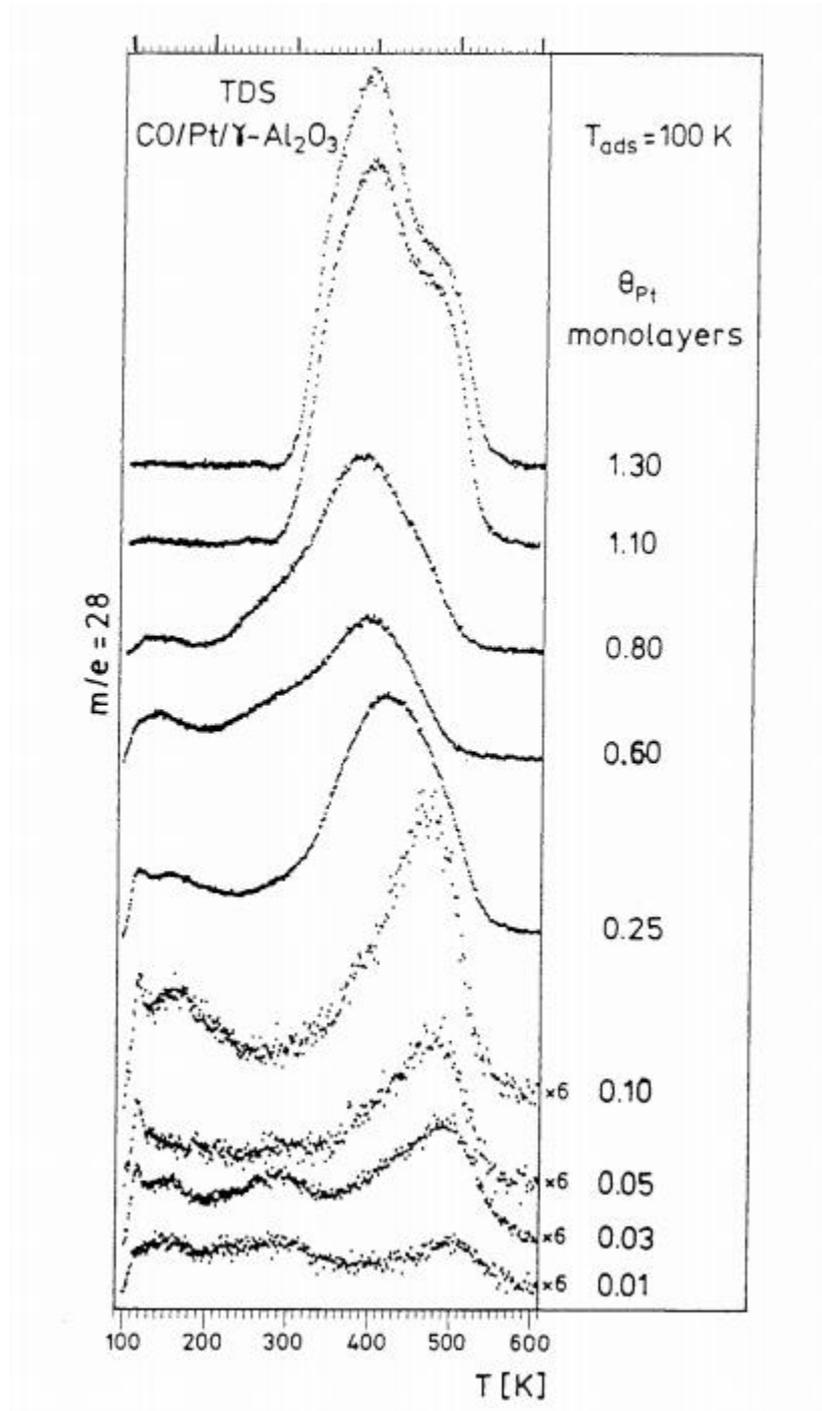


Рисунок 1.11 – Термодесорбционный спектр CO с системы Pt/γ-Al₂O₃ [58]

В отсутствие CO, при напылении платины на данную поверхность (гамма-сапфира) уже при покрытии в 0,25 монослоя начинается рост 3D объемных частиц, которые могут перестраиваться в двумерные островки под влиянием адсорбированного CO. В данном эксперименте интересен тот факт что, только при покрытии в 0,01 монослоя пик при 500 К соответствует адсорбции на дефектах поверхности. Это согласуется с тем, что даже при субкритических покрытиях характер хемосорбции подобен случаю с рыхлой поверхностью Pt(110). Интерпретация низкотемпературного пика при 150 К неоднозначна, однако согласно результатам работы [59], его следует приписать десорбции CO с поверхности Pt/Al.

Приведенный обзор свидетельствует о том, что к настоящему времени процессы формирования систем, образующихся при нанесении атомов, кластеров и пленок металлов на поверхности оксидов металлов изучены достаточно глубоко и подробно. С применением передовых методов анализа и расчетов установлены многие особенности формирования таких систем, их структурные, морфологические, электронные и адсорбционные свойства. Вместе с тем, имеется ряд открытых вопросов. Недостаточно изучены, например, особенности влияния электронной структуры металла и оксида на особенности формирования соответствующей металлооксидной системы и её адсорбционные и каталитические свойства. Это частично связано с тем, что крайне ограничены систематические исследования закономерностей формирования металлооксидных систем с применением достаточно широкого набора металлических адсорбатов и оксидных адсорбентов. Как правило, многие исследователи ограничиваются узким набором объектов исследования, в то время как систематические исследования широкого набора различных объектов одними и теми же методами в идентичных экспериментальных условиях были бы крайне желательны. Это обусловило мотивацию, актуальность и методологию настоящего исследования, направленного на решение ряда остающихся открытыми в данном направлении вопросов.

Выводы по главе 1

1. К настоящему времени процессы, протекающие на металлических и оксидных поверхностях, механизмы взаимодействия частиц при адсорбции с дальнейшим формированием тонких пленок хорошо изучены. Установлено, что рост тонких пленок в значительной степени зависит от стехиометрии подложки и природы осаждаемого вещества. При адсорбции металлов на оксидные подложки условно различают две основные группы – первой половины периода, в которую входят в основном щелочные металлы, и второй половины периода периодической системы, состоящего из переходных и благородных. Такое различие связано с изменением электронной конфигурации элементов по мере роста атомного номера, что приводит к разным условиям смачиваемости и образованию межфазных границ различного типа.

2. Многочисленные исследования, направленные на изучение адсорбции, адгезии и смачивания в большей степени посвящены простым одно- или двухкомпонентным системам. Процесс взаимодействия многокомпонентных частиц с поверхностями сложной стехиометрии в настоящее время недостаточно изучен и требует дальнейших исследований свойств адсорбционных систем, состоящих из компонент различной физико-химической природы.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной главе описаны экспериментальная и методическая части работы. В разделе 2.1 представлены основные характеристики используемого исследовательского оборудования: ESCA-LabV производителя «VacuumGenerators (VG)», Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр «Thermo scientific» K-Alpha, рентгеновский дифрактометр «Shimadzu» XRD-7000 Maxima, «NT-MDT» зондовая нанолaborатория NTEGRA Aura. Методы получения и подготовки образцов TiO_2 и MoO_3 описаны в разделе 2.2.

2.1 Экспериментальные установки и оборудование

Исследования в представленной диссертационной работе осуществлялись в два подхода – *in-situ* и *ex-situ*. Необходимость в использовании *in-situ* связана с возможностью формировать модельные образцы непосредственно в 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 ESCA-LabV производителя VacuumGenerators (VG) (рисунок 2.1), оснащенная электронным полусферическим энергоанализатором, источниками монохроматических Рентгеновского Al K α 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 термопрограммируемой реакции. Для этого молекулы O_2 , CO , CO_2 , H_2O напускались в вакуумную камеру через регулируемый

сверхвысоковакуумный натекагель до парциального давления не выше 10^{-6} Торр, адсорбировались на исследуемый образец, поддерживаемый либо при комнатной температуре, либо при температуре 90-95 К, достигаемой за счет охлаждения жидким азотом. Температура образца могла линейно варьироваться в широких пределах за счет программируемого нагревателя. Для ТДС и ТПР измерений плоскость поверхности адсорбента размещалась перпендикулярно входной оси масс-спектрометра. Для регистрации инфракрасных спектров поглощения молекул СО, 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 скользким 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.

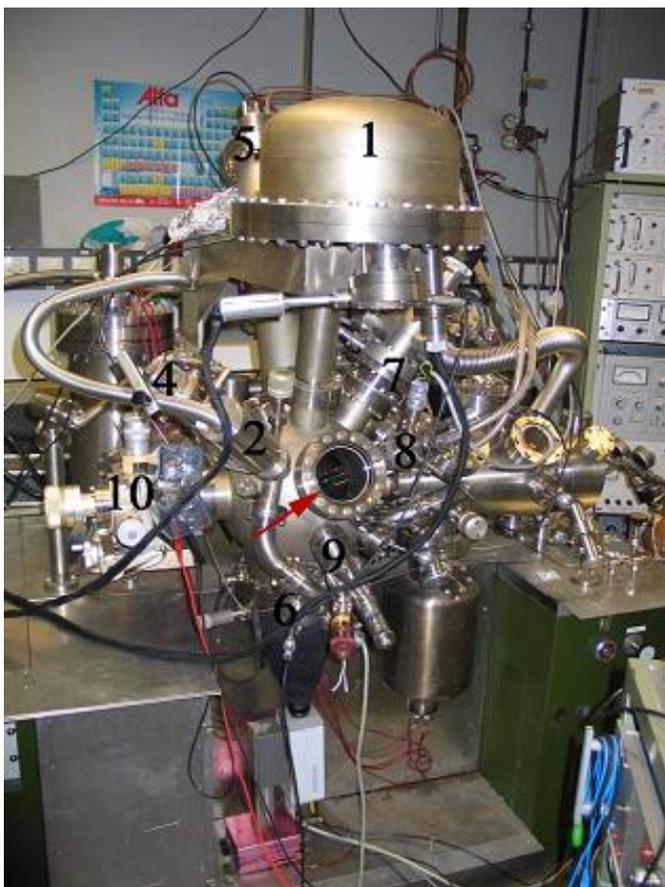


Рисунок 2.1 – модульная СВВ установка ESCA-LabV. 1 - Ионный и электронный анализатор (РФЭС, УФЭС, РМИ); 2 - Рентгеновский источник (РФЭС); 3 - Ионная пушка (РМИ); 4 - УФ-лампа; 5 - Масс-спектрометр QMG 311; 6 - установка ДМЭ; 7 - Ионная пушка; 8 - Электронная пушка; 9 - Испаритель золота; 10 - Манипулятор (x, y, z и вращение с точностью 0,1°).

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. Общий вид и устройство установки показаны на рисунке 2.2.

Основные характеристики спектрометра:

- Полусферический 180° градусный энергоанализатор со 128 – канальным детектором вторичных электронов

- Источник монохроматического рентгеновского излучения Al K α с энергией кванта 1486,6 эВ и регулируемым диаметром луча 30 – 400 мкм
- Кварцевый монохроматор с поверхностью (0101)
- Ионная пушка EX06 с использованием ионов аргона для профилирования поверхности, с возможностью контроля площади и скорости травления от 0,01мм² и 0,1нм/с
- Компенсационная пушка для исследования диэлектриков
- Система сверхвысокого вакуума (10⁻⁹ Торр)



Рисунок 2.2 – спектрометр K-alpha Thermo Scientific и его устройство

Основные узлы установки представлены на рисунке 2.3 и состоят из камеры загрузки «Load Lock G3», камеры анализа «Analysis G1», ионной и компенсационной пушек «ION, FLOOD», энергоанализатора «Analyser», вакуумной системы турбомолекулярных насосов «T1, T2», насоса предоткачки «V1», системы разводки коммуникаций.

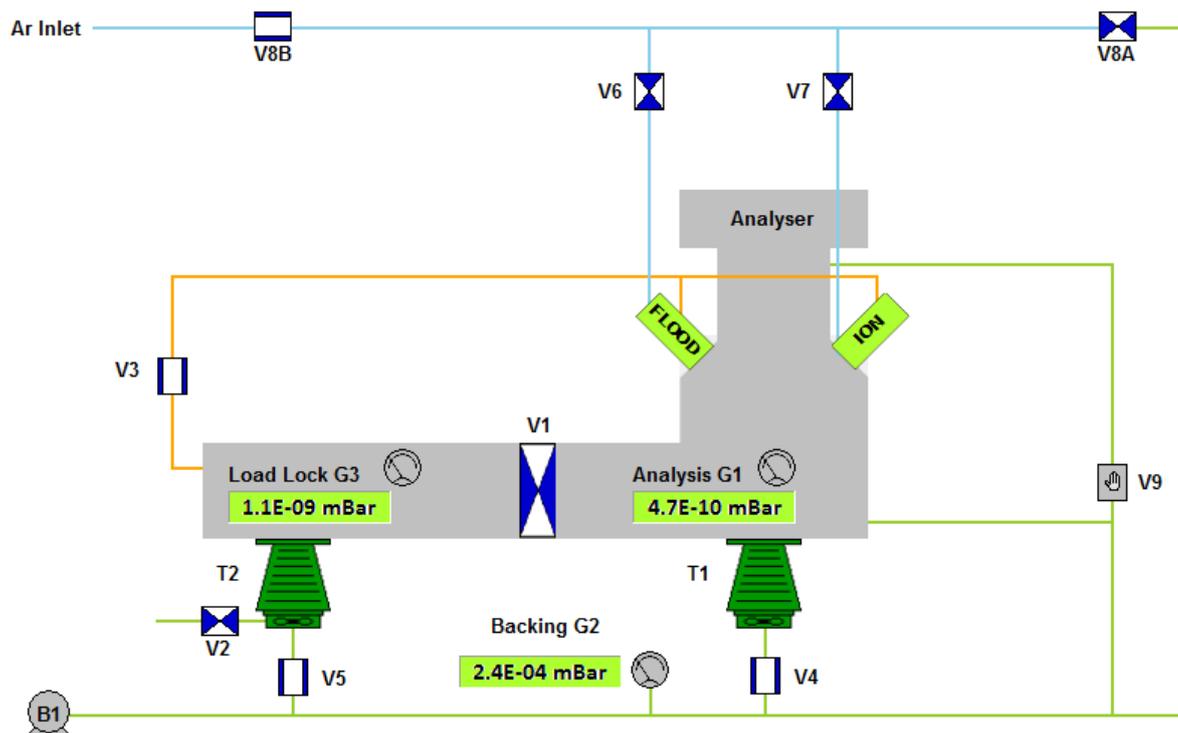


Рисунок 2.3 – блок схема СВВ РФЭ-спектрометра k-alpha Thermo Scientific

Калибровка энергетической шкалы РФЭ спектрометров осуществлялась стандартным методом съемки характеристических фотоэлектронных линий для областей низких, средних и высоких энергий – Au 4f, Ag 3d и Cu 2p соответственно. На рисунке 2.4 представлены фотоэлектронные линии калибровочных стандартов Au 4f, Ag 3d и Cu 2p. Видно, что согласно базе данных программы Thermo Advantage v5.975 отклонения в энергиях связи записанных спектров для соответствующих элементов не превышает 0.05% от общепринятых значений, что позволяет с достаточной точностью проводить компонентный анализ, не используя дополнительной обработки спектров. Для исследования оксидов требовалась калибровка компенсационной пушки, точность которой определялась стандартным методом записи характерной фотоэлектронной линии углерода C 1s с образца полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

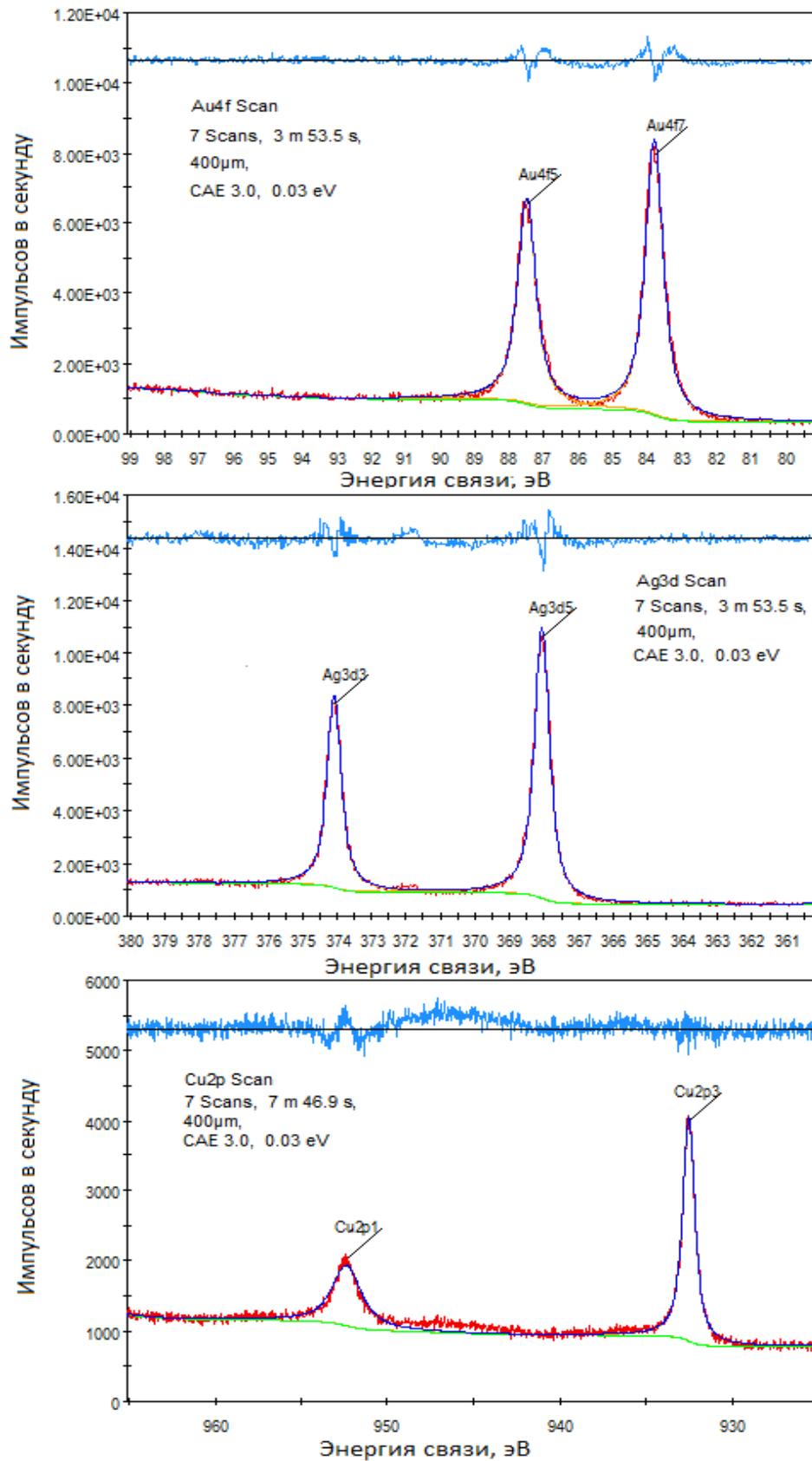


Рисунок 2.4 - фотоэлектронные линии калибровочных стандартов Au 4f, Ag 3d и Cu 2p. Положение дублетной линии Au 4f7 соответствует ~ 84,0 эВ, Ag 3d5 ~ 368,2 эВ и Cu 2p3 ~ 932,6 эВ

Юстировка компенсационной пушки продолжалась до тех пор, пока положение фотоэлектронной линии углерода C 1s и его компонент не соответствовали значениям C-C – 284,8 эВ; C-O-C – 286 эВ и O-C=O – 288,5 эВ. На рисунке 2.5 представлен фотоэлектронный спектр углерода C 1s для калибровочного стандарта Полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

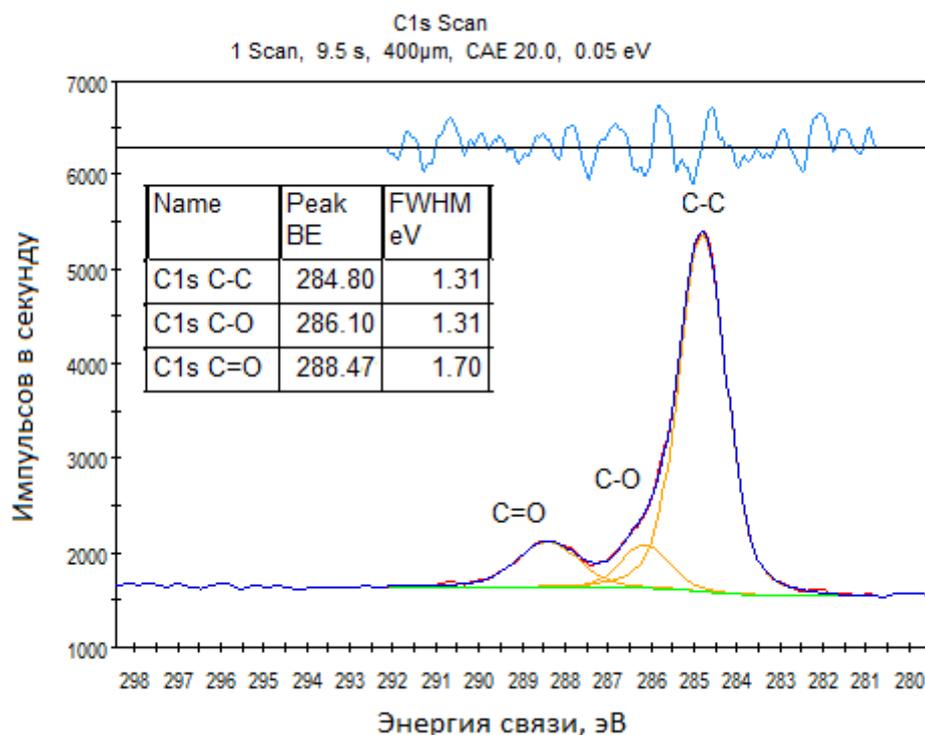


Рисунок 2.5 - Фотоэлектронная линия углерода C 1s и его компоненты, полученные для ПЭТФ

Морфология поверхностей модельных структур исследовалась методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) на зондовой нанолaborатории NTEGRA Aura 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 высокого вакуума – 10^{-6} Торр. На рисунке 2.6 представлено АСМ изображение пленки оксида титана.

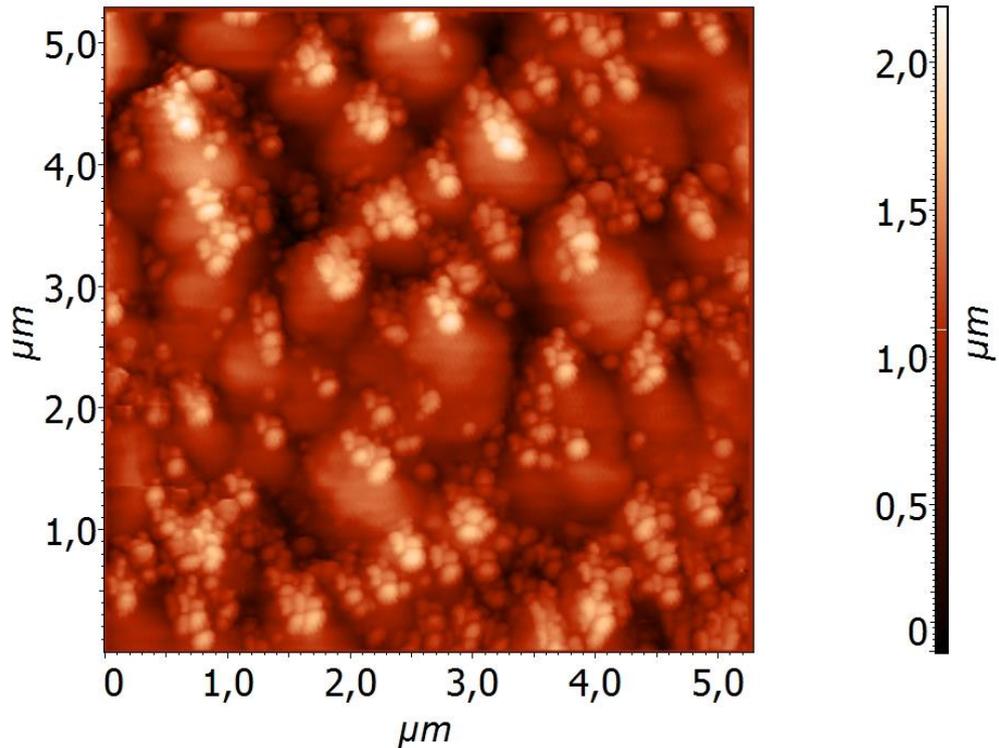


Рисунок 2.6 – АСМ изображение пленки оксида титана, полученного анодным окислением [60]. Видно, что сформированная пленка имеет кластерную структуру со средним размером $\sim 0,6$ мкм.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) получаемых структур проводился на Рентгеновском дифрактометре XRD-7000: источник $\text{Cu K}\alpha$, диапазон работы вертикального гониометра $\text{Theta-2Theta } 3^\circ\text{-}160^\circ$, минимальный шаг сканирования $0,0001$ (θ) на рисунке 2.7 представлена схема установки для Рентгеноструктурного анализа (РСА).

Перед исследованиями, дифрактометр был откалиброван по стандартному образцу порошка кремния особой чистоты 99.9999%. Результат калибровочной дифрактограммы представлен на рисунке 2.8.

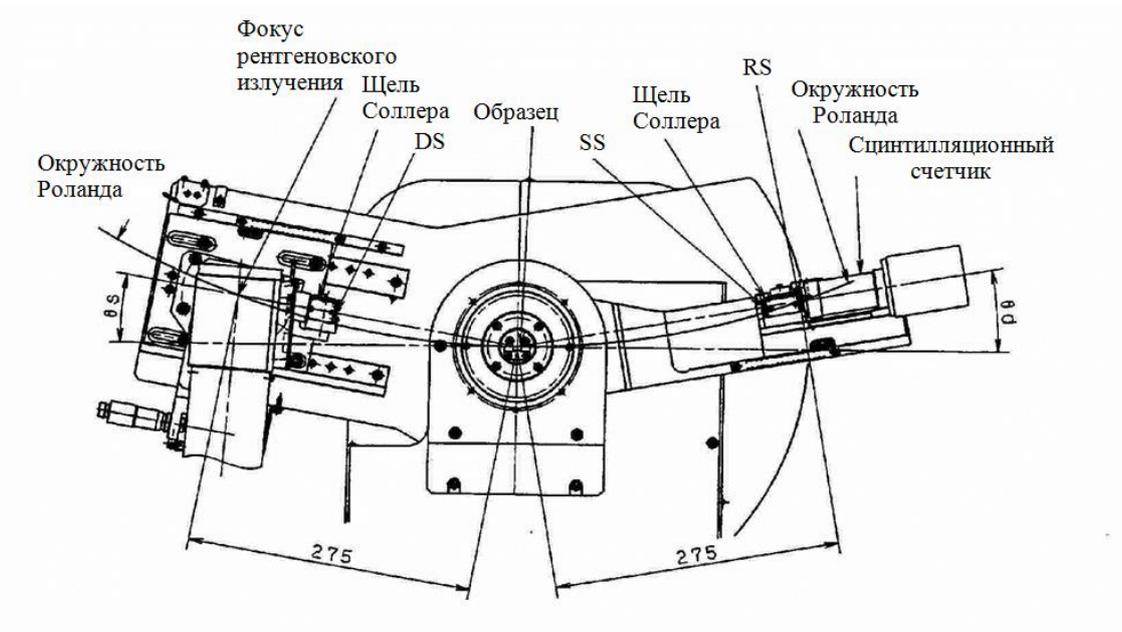


Рисунок 2.7 – Схема устройства Рентгеновского дифрактометра XRD-7000.

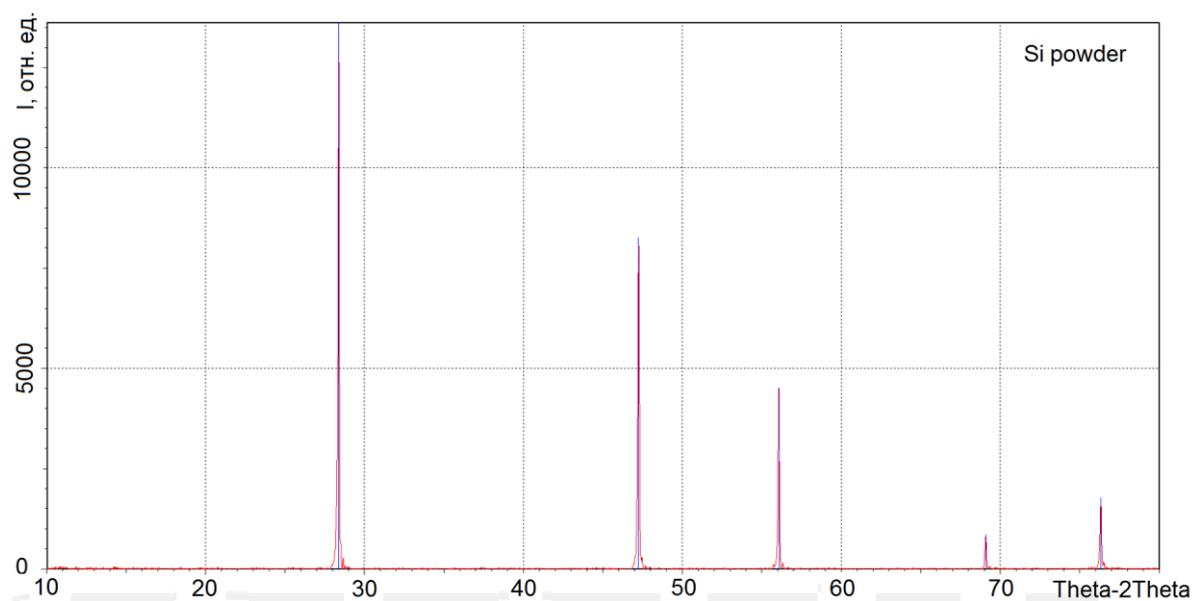


Рисунок 2.8 – Калибровочная дифрактограмма порошка кремния особой чистоты.

2.2 Методика пробоподготовки

In-situ формирование модельных систем осуществлялось в два этапа: 1 – получение оксидов реактивным испарением металла в атмосфере кислорода; 2 – термическое напыление пленок металлов в условиях сверхвысокого вакуума. За счет контролируемого потока испарения частиц и температуры подложки возможно формирование той или иной морфологии пленки. Стехиометрия формируемых оксидных пленок определялась парциальным давлением кислорода в вакуумной камере, скоростью испарения и температурой подложки, а также последующей термообработкой в атмосфере кислорода. Скорость потока напыляемых атомов и соответственно толщина формируемых пленок оценивалась с помощью встроенного кварцевого резонатора, при этом погрешность в определении покрытий составляла ~15 - 20 %.

Ex-situ формирование образцов выполнялось в вакуумной установке резистивного напыления. На рисунке 2.9 представлена схема вакуумной реакционной камеры. Камера оснащена токовводами, позволяющими нагревать образец до 3000 К, дополнительными вакуумными магистралями, для напуска различных газов. Вакуумная система оснащена двумя последовательно подключенными безмасляными насосами и титановым геттерным блоком, что позволяет получить давление на уровне 10^{-5} Торр.

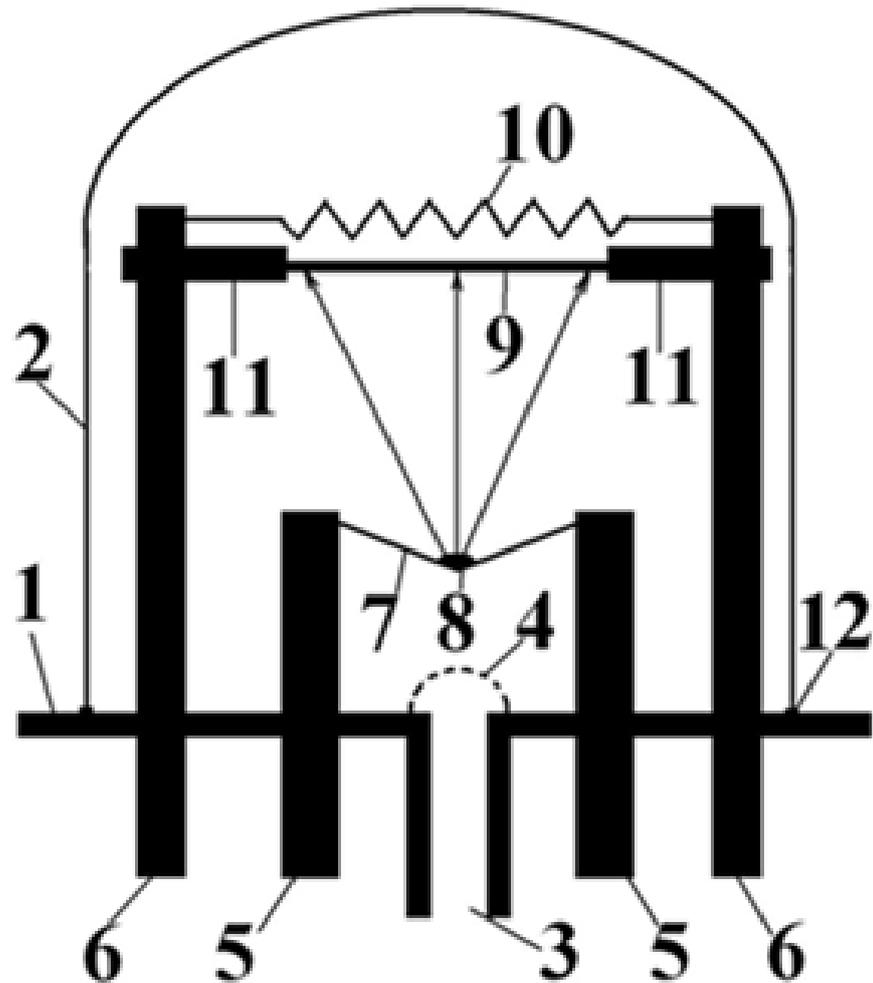


Рисунок 2.9 – Схема реакционной камеры. 1 – опорная плита, 2 – колпак, 3 – вакуумная магистраль, 4 – защитная сетка, 5 – токовводы, 6 – токовводы подогревателя подложек, 7 – испаритель, 8 – испаряемое вещество, 9 – подложка, 10 – подогреватель подложек, 11 – регулятор высоты подложек, 12 – уплотнение колпака

2.2.1 Получение оксидов титана и молибдена

Тонкие пленки и пластинки оксида титана TiO_2 – рутил были получены следующим образом. Профилированные заготовки из чистого беспримесного титана монтировались на специальных креплениях реакционной камеры (рисунок 2.9), обеспечивающих ее надежную фиксацию на опорной плите реакционной камеры, после чего титановая подложка предварительно отжигалась 30 минут в вакууме порядка 10^{-5} Торр при температуре 550°C для очистки от загрязнений. После обезгаживания поверхности образца в реакционной камере создавалось парциальное давление газовой смеси кислорода и аргона, затем осуществлялся разогрев до 900°C и окисление титановой подложки. Регулируя время, в течение которого длится процесс окисления, на поверхности нагреваемого титана формировались тонкие пленки толщиной от единиц до сотен нанометров, а также пластинки толщиной до 0,1 мм, свободные от посторонних примесей и загрязнений (рис 2.10) [60].

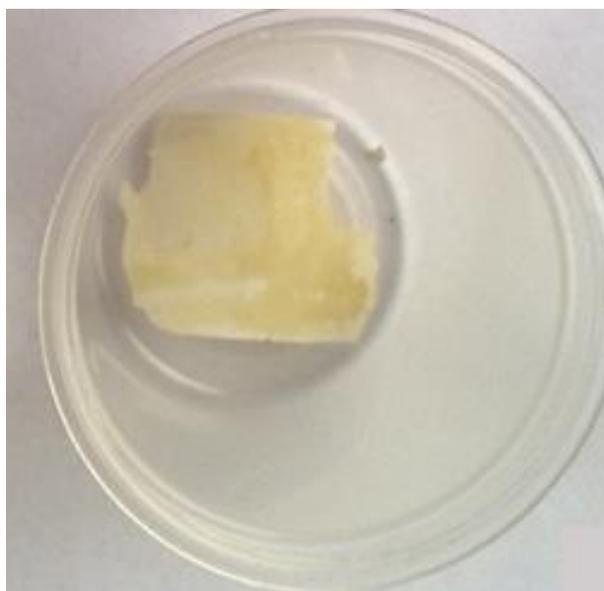


Рисунок 2.10 – Полученная методом анодного окисления титана пленка TiO_2 , толщиной 100 мкм

Для качественного и структурного анализа полученных оксидов были использованы методы РФЭС и РСА. Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены после предварительной очистки поверхности образцов от сторонних загрязнений ионами аргона при ускоряющем потенциале 2000 В. Плотность сбора данных при записи спектра составляла 0,5 эВ для обзорного и 0,1 эВ для характерной фотоэлектронной линии Ti 2p. На рисунке 2.11 представлен обзорный РФЭ спектр тонкой оксидной пленки.

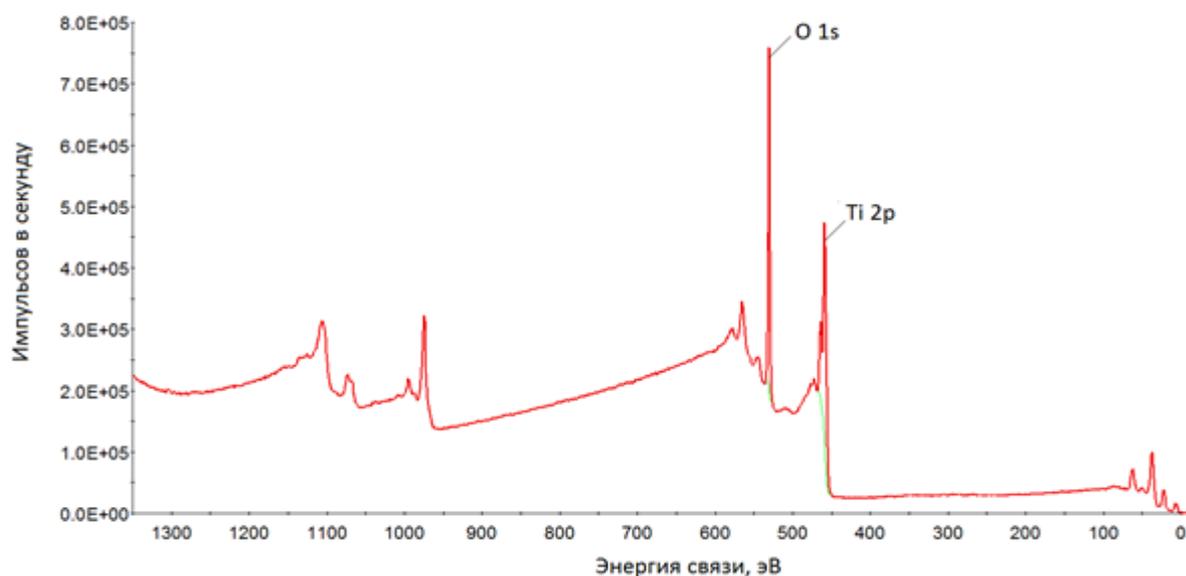


Рисунок 2.11 – Обзорный спектр сформированной пленки TiO₂

Анализируя данные по обзорному спектру (рисунок 2.11 и таблица 2.1), можно определить, что в процессе формирования пленки методом анодного окисления с заданными условиями, происходит формирование беспримесного оксида титана. Сопоставив расчетные атомные концентрации кислорода и титана, видно, что на один атом титана приходится приблизительно 2 атома кислорода. Для уточнения химического окружения титана, произведена РФЭ съемка высокого разрешения для линии Ti 2p (рисунок 2.12).

Таблица 2.1. Элементный состав поверхности пленки TiO₂

Элемент	Энергия связи, eV	Импульсов в секунду	ПШПВ	Площадь под пиком	Атомная концентрация	Фактор чувствительности
O 1s	530.44	521651.75	1.88	1740329.6	70.55 %	2.93
Ti 2p	458.33	341388.41	4.26	2048336.85	29.45 %	7.91

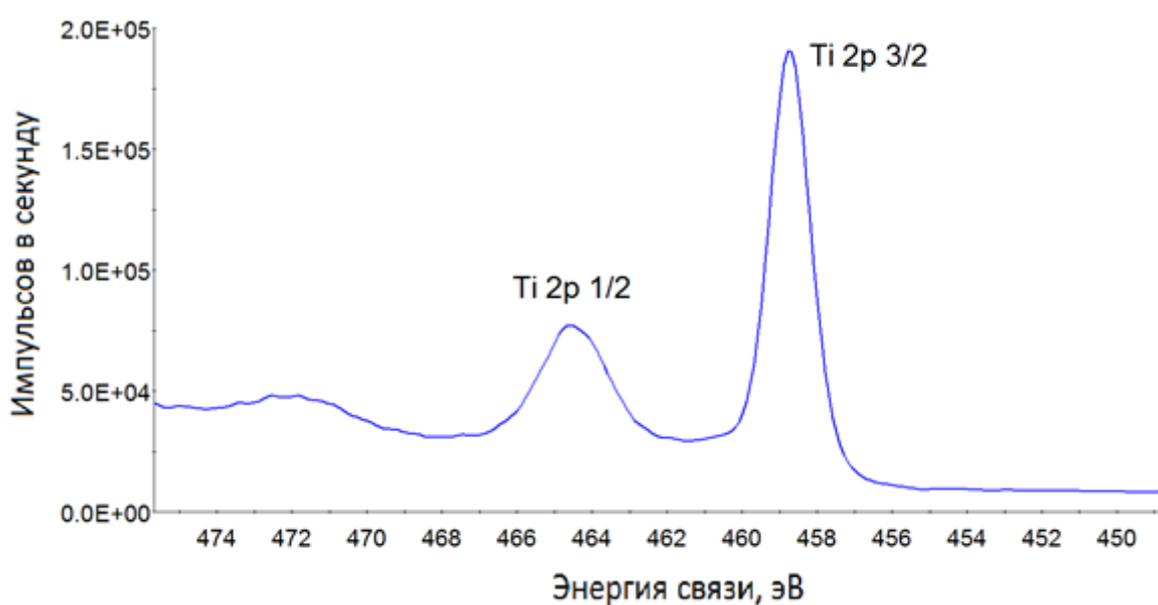


Рисунок 2.12 – РФЭ спектр высокого разрешения для линии Ti 2p, соответствующей соединению TiO₂.

Из рисунке 2.12 видно, что форма и положение дублетной линии Ti 2p соответствует диоксиду титана Ti⁴⁺. Для определения структуры полученной пленки был проведен Рентгеноструктурный анализ. На рисунке 2.13 представлена дифрактограмма модельного образца TiO₂. Согласно базе данных PDF – 2, дифракционные рефлексы образца соответствуют оксиду титана со структурной модификацией – рутил преимущественно ориентацией TiO₂(110).

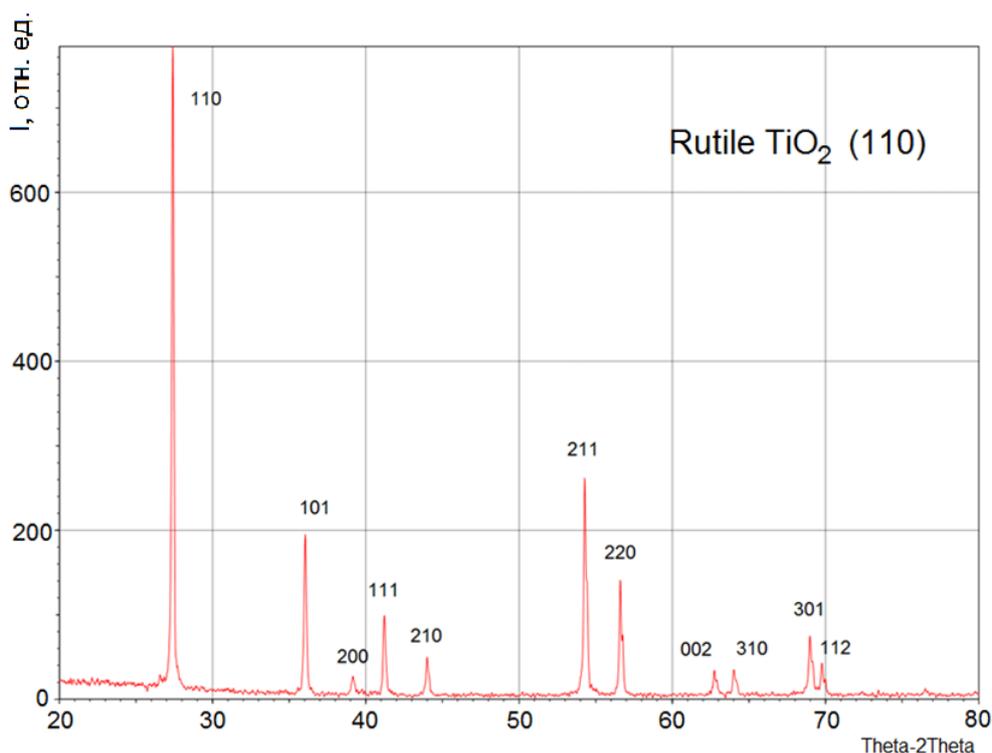


Рисунок 2.13 – Дифрактограмма диоксида титана – рутил. Съемка производилась при нормальных условиях с плотностью записи данных 0,02 Θ /с.

Пленки и кристаллические оксиды молибдена формировались так же методом анодного окисления. Для этого поверхность молибденовой ленты разогревалась до температуры 680°C в окислительной газовой среде, состоящей из 15% кислорода и 85% аргона при давлении 0,75 Торр. выдерживалась при данных значениях температуры и давлении в течение 10 с. до момента появления паров белого цвета. После нагрева молибденовая лента охлаждалась до 25°C , затем нагрев возобновлялся до температуры 700°C до образования на торцах и поверхности молибденовой ленты из паров MoO_x тонких игольчатых монокристаллов оксида молибдена длиной до 5 мм [61]. Варьируя условиями парциального давления газовой смеси, временем и температурой выдержки подложки были сформированы кристаллы оксида молибдена разной формы. На рисунке 2.14 представлено изображение полученных игольчатых монокристаллов MoO_x .

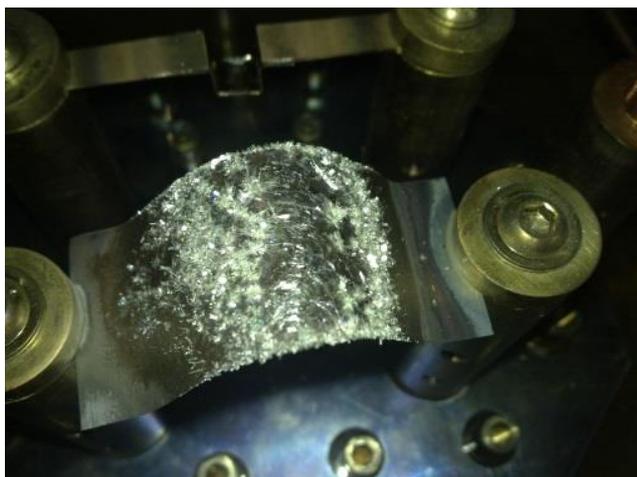


Рисунок 2.14 – Изображение сформированных кристаллов MoO_3 [62].

Для установления закономерности формирования оксида молибдена методом анодного окисления проведены исследования, в результате которых, выявлено, что в процессе анодного окисления пластины молибдена при постоянной температуре $t = 700^\circ\text{C}$ происходит формирование оксида MoO_3 . На рисунке 2.15 приведена микрофотография игольчатых монокристаллов MoO_3 .



Рисунок 2.15 – Микрофотография игольчатых монокристаллов MoO_3 , средний эффективный диаметр иголок составляет ~ 10 мкм.

Результаты исследования состава и структуры полученных кристаллов методами РФЭС и РСА, приведены на рисунке 2.14 – 2.17 и в таблице 2.2

Таблица 2.2. Элементный состав поверхности пленки MoO_3

Элемент	Энергия связи, еВ	Импульсов в секунду	ПШПВ	Площадь под пиком	Атомная концентрация	Фактор чувствительности
O 1s	530.24	193741.16	2.98	671137.25	76.88%	2.93
Mo 3d	232.47	135894.36	3.07	1066460.17	23.12%	9.5

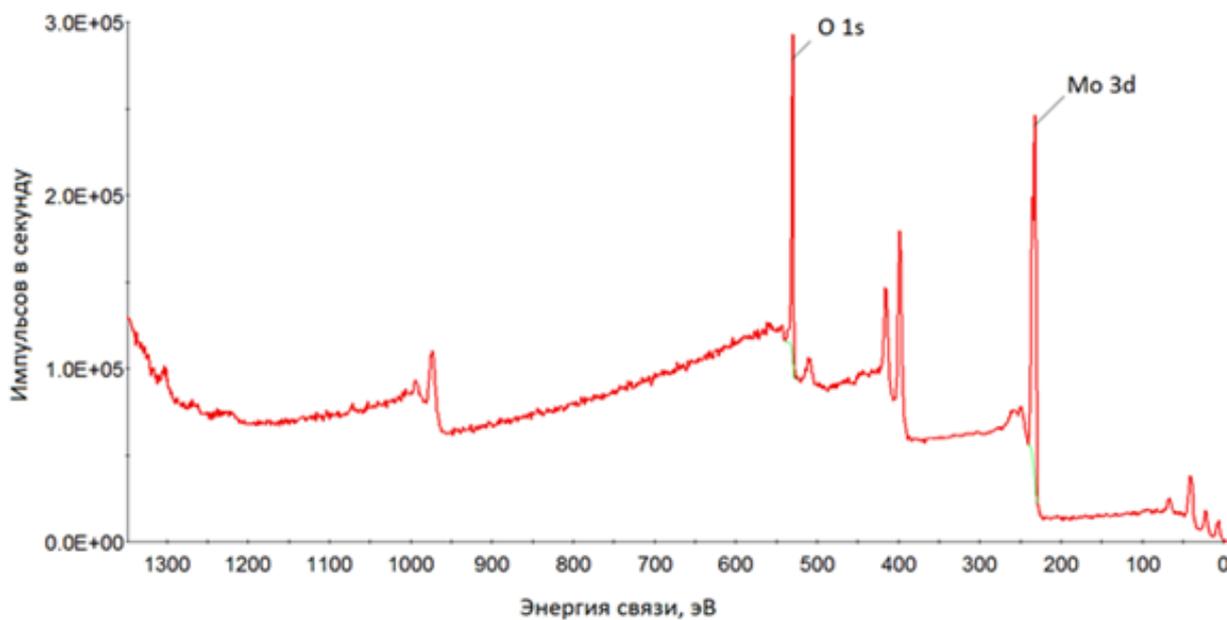


Рисунок 2.16 – Обзорный РФЭС спектр оксида молибдена.

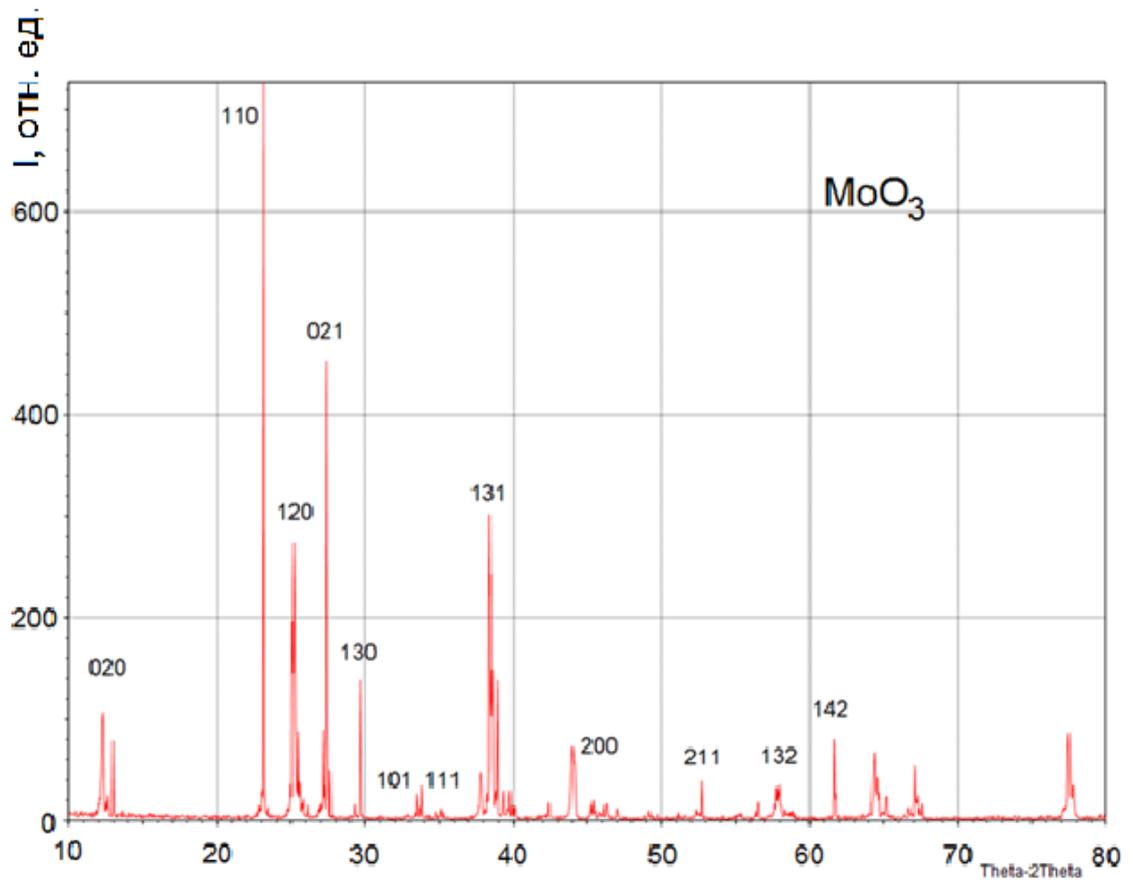


Рисунок 2.17 – Дифрактограмма оксида молибдена, соответствующая структуре MoO₃

Выводы по главе 2

1. Модельные системы, исследуемые в работе, формировались двумя способами – в условиях сверхвысокого вакуума для исключения неконтролируемого влияния чужеродных частиц (*in-situ*) и в условиях низкого вакуума и/или внешней среды (*ex-situ*). Это обусловлено тем, что сопоставление результатов *in-situ* и *ex-situ* исследований позволяет создание более полной картины явлений, в особенности с точки зрения применимости фундаментальных сведений для практического применения.

2. Использование описанных взаимодополняющих методов исследования поверхности тонких пленок, кластеров и наноматериалов и способов пробоподготовки позволяет получить достаточно полную информацию о процессах и явлениях, рассматриваемых в работе.

ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА СИСТЕМ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ НАНЕСЕНИИ ПЛЕНОК Ti, Fe, Cr, Ni, Cu, Ag И Au НА ПОВЕРХНОСТЬ MgO, Al₂O₃, TiO₂ И MoO₃

В данной главе описываются свойства металлооксидных систем, полученных в ходе выполнения диссертационной работы. Представлены результаты, связанные со структурными особенностями для систем адсорбат-подложка. Раздел посвящен исследованию межфазных границ для систем металл-оксид с адсорбированными частицами серебра и золота. Представлены характеристики частиц Ti, Fe, Ni, Ag и Au на границе раздела металл/оксид при адсорбции на Al₂O₃, MgO, TiO₂.

3.1 Исследование межфазных границ в системах Ag/TiO_x, Au/TiO_x, Ag/MoO_x, Au/MoO_x

Как известно, металлооксидные системы на основе оксида молибдена и оксида титана проявляют высокую каталитическую активность [62, 63]. Их каталитическая активность может быть существенно повышена за счет нанесения на них нанокластеров золота. При этом, предполагается что существенное влияние на каталитическую эффективность оказывает размер нанесенного кластера золота [64]. Наблюдаемый синергетический эффект – эффект достижения высокой каталитической активности при сочетании двух практически инертных в этом плане материалов – благородного металла и оксида титана – остается малоизученным. Остается открытым вопрос, является ли определяющим в этом отношении наноразмерный кластер благородного металла или же граница раздела оксид-металл. Для установления особенностей формирования и свойств межфазной границы Au/TiO₂ было бы информативным проведение исследований с помощью соответствующего метода анализа, в том числе и для других родственных систем оксид – благородный металл. В связи с этим в настоящей

работе исследованы свойства *ex-situ* систем, образующихся при нанесении атомов Au и Ag на поверхность оксидов титана (TiO_2) и молибдена (MoO_3), полученных описанным в главе 2 способом [65]. При этом использован метод РФЭС с ионным профилированием нанесенных металлических пленок вплоть до границы раздела оксид-металл.

Изображение морфологии поверхностей металлооксидных систем Ag/TiO_x и Au/MoO_3 , полученных с помощью АСМ в полуконтактном режиме, приведено на рисунке 3.1. Видно, что в обоих случаях формируются трехмерные островки металлов, что находится в качественном согласии с термодинамическими параметрами, приведенными в главе 1. В соответствии с соотношениями свободных поверхностных энергий Au и Ag наблюдается больший эффективный размер кластеров Ag по сравнению с Au.

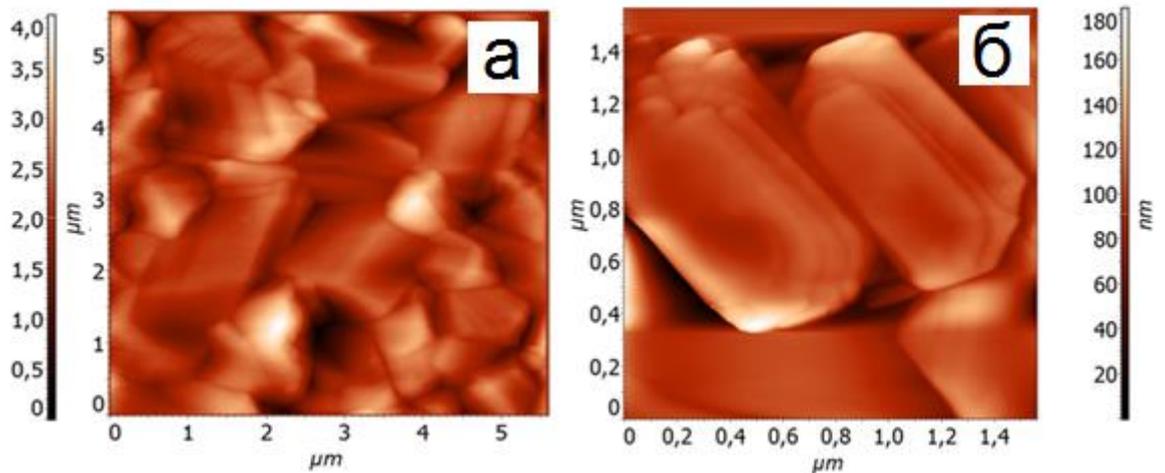


Рисунок 3.1 – АСМ изображения поверхностей а – Ag/TiO_x и б – Au/MoO_x . Средний эффективный размер зерна Ag/TiO_x составляет 0,5 мкм, для Au/MoO_x – 0,3 мкм

Рассмотрение СЗМ изображений свидетельствует о том, что нанесенные кластеры металлов – Ag и Au имеют определенную геометрическую форму, в первом случае в виде кубических систем, во втором в виде гексагональных пластин. Как указано в главе 1, упорядоченные атомные пленки или кластеры

металлов на поверхности оксидов практически не наблюдаются. Такая ситуация имеет место в области малых поверхностных концентрациях металлов, характерных для тонких пленок в области субмонослойных покрытий. В данном случае формирование кристаллитов происходит при существенно большей концентрации адатомов, при которой формируются соответствующие микро- и нанокристаллы металлов с симметрией, характерной для массивного металла. Качественно подобная ситуация имеет место и для пленок Ag и Au, нанесенных на поверхность оксида молибдена. Это указывает на то, что в случае кластеров и пленок металлов достаточной толщины, существенно превышающей монослойное, влияние оксидной подложки практически не заметно. Большого влияния оксидной подложки следует ожидать в области малых покрытий металлов и/или в области границы раздела оксид-металл. В связи с этим, осуществлялось ионное профилирование исследуемых систем посредством контролируемого травливания нанесенных пленок металлов бомбардировкой ионами аргона [64].

На рисунке 3.2 представлены соответствующие РФЭ спектры систем Ag/TiO_x и Au/TiO_x в процессе послойного травления. Из РФЭ профиля на рисунке 3.2 в) системы Ag/TiO₂ 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 (рисунок 3.3), можно предположить, что происходит восстановление TiO₂ с появлением промежуточных степеней окисления Ti с преобладанием ионов Ti³⁺, Ti²⁺. 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.

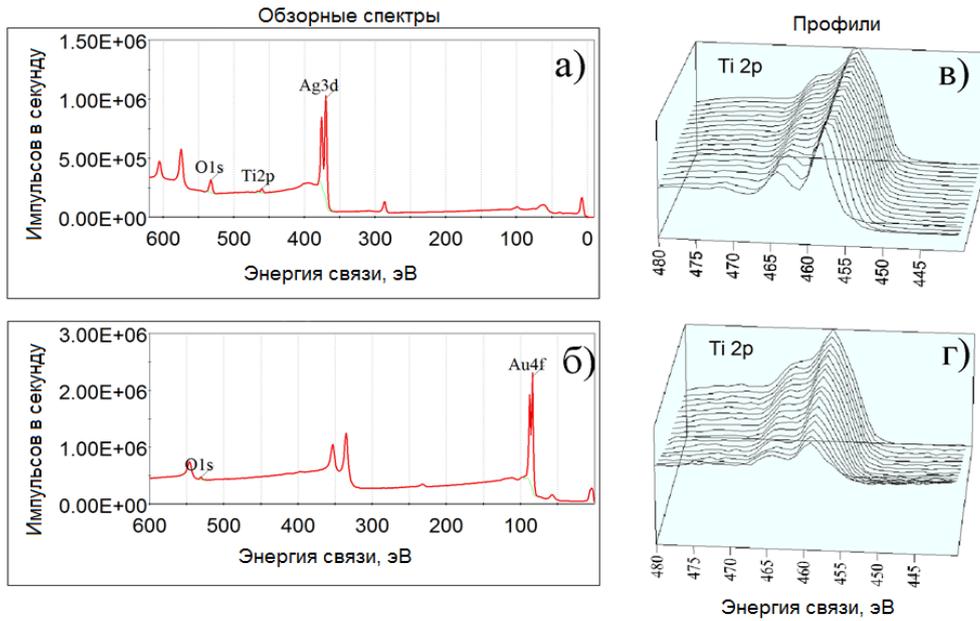


Рисунок 3.2 – а) обзорный спектр системы Ag/TiO_x, б) обзорный спектр системы Au/TiO_x, в) РФЭ профиль системы Ag/TiO_x, г) РФЭ профиль системы Au/TiO_x. Плотность сбора данных для обзорных спектров составляла 0,5 эВ, профилей 0,1 эВ

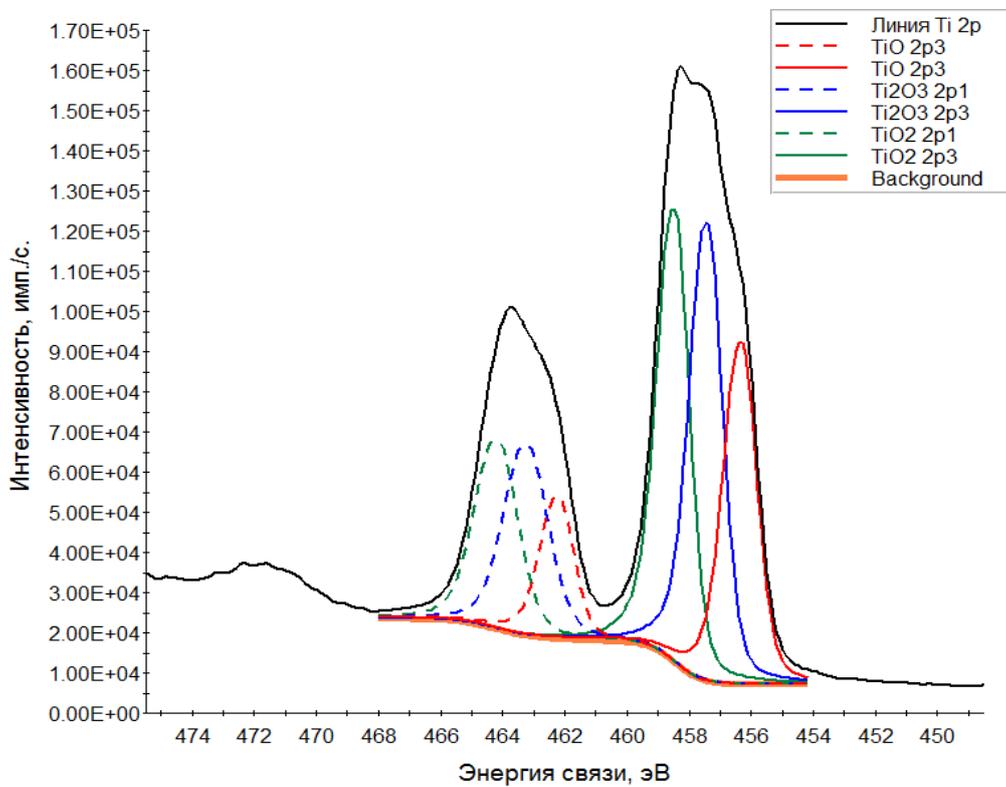


Рисунок 3.3 – РФЭ линия Ti 2p и ее компоненты для области границы раздела Ag/TiO₂.

В отличие от Ag, ситуация для Au на поверхности TiO_2 несколько другая. Как видно из рисунка 3.2 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 – MoO_3 . Фотоэлектронные профили систем Ag/ MoO_3 и Au/ MoO_3 приведены на рисунке 3.4. Видно, что профили РФЭ линий Mo 3d претерпевают заметные изменения, как по энергиям связи, так и по соотношению интенсивностей отдельных компонент. Данный результат находится в качественном согласии с таковым, наблюдающимся для системы Ag/ TiO_2 . В то же время, свойства золота на поверхности MoO_3 , в особенности в области межфазной границы раздела оксид-металл, существенно отличаются от свойств системы Au/ TiO_2 . Из РФЭ профилей образца Au/ MoO_x (рисунок 3.4 г) видно, что фотоэлектронная линия Mo 3d оксидной подложки MoO_3 претерпевают такие же изменения, как и в случае с серебром. Анализируя компонентный состав линии Mo 3d, характерной для межфазной границы раздела Au/ MoO_3 (рисунок 3.5) можно предположить, что происходит восстановление оксида молибдена с формированием преимущественно ионов Mo^{+4} , Mo^{+6} . Качественно подобная ситуация имеет место и для системы Ag/ MoO_3 . Различие в поведении металлооксидных систем на основе TiO_2 и MoO_3 можно связать с разным характером степени заполненности d - орбиталей. Большого разнообразия особенностей следует ожидать в пограничном случае полужаселенной 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 активность Au на границе раздела с MoO_3 , чем TiO_2 , вследствие большего разнообразия степеней окисления Mo и снижения энергии активации d-d переходов.

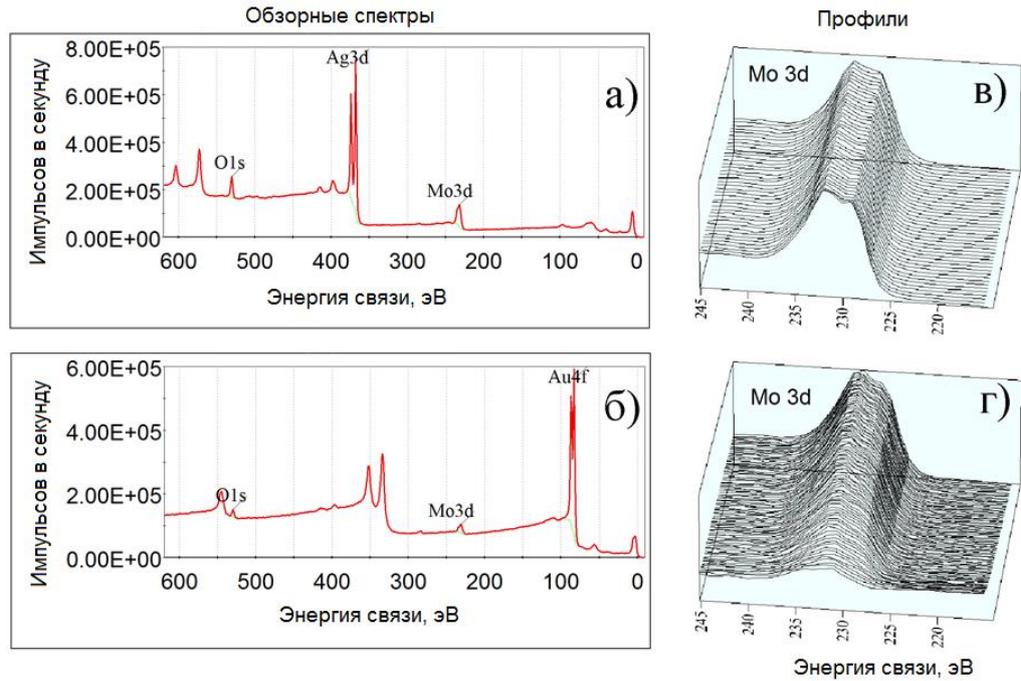


Рисунок 3.4 – а) обзорный спектр системы Ag/MoO₃, б) обзорный спектр системы Au/MoO₃, в) РФЭ профиль системы Ag/MoO₃, г) РФЭ профиль системы Au/MoO₃

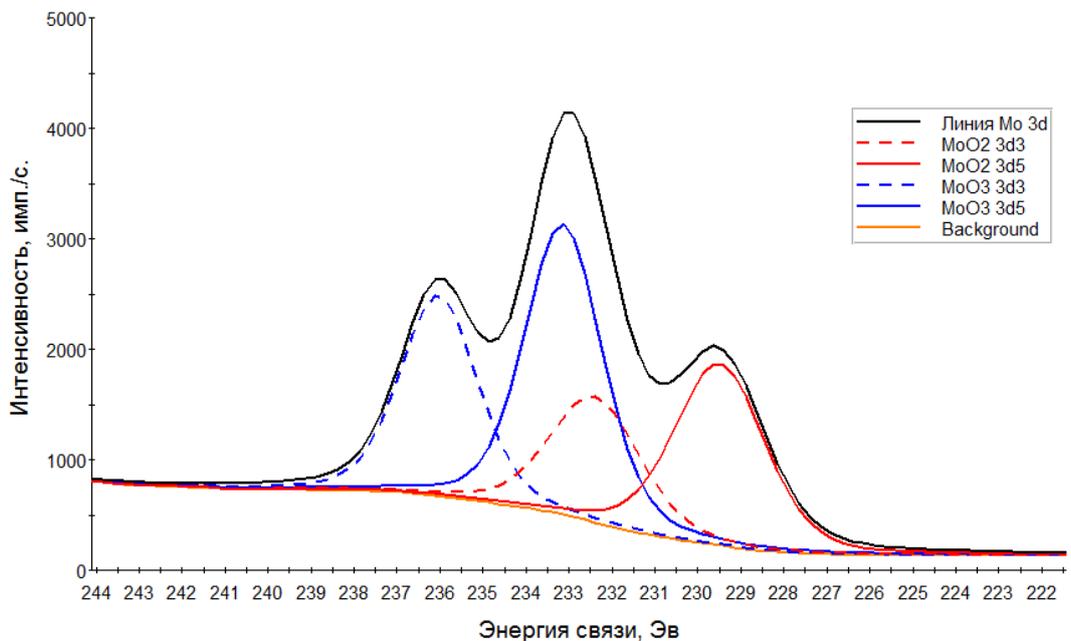


Рисунок 3.5 – РФЭ спектр Mo 3d и его компоненты со степенями окисления: Mo⁺⁴, Mo⁺⁶ для системы Au/MoO₃

3.2 Формирование пленок Ti, Fe, Cr, Ni, Cu, Ag и Au на поверхности Al₂O₃, MgO, TiO₂

В разделе 3.1 показано, что *ex-situ* формируемые металлооксидные системы позволяют охарактеризовать основные особенности, присущие таким системам, в особенности на границе раздела металл/оксид. Для ответа на ряд других вопросов фундаментального характера необходимо исследование свойств систем в условиях соблюдения атомной чистоты и исключения влияния чужеродных частиц. При этом необходим выбор систем, позволяющих проследить систематическое влияние изменения электронного строения металла, с одной стороны, и типа оксидной подложки – с другой, на свойства металлооксидной системы в целом. В связи с этим, в настоящей работе проведены 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 [66]. Последние принадлежат к оксидам разного типа, образованным s-, p- и d-металлом, соответственно, что позволяет надеяться на установление особенностей систем, характеризуемых электронным строением металла оксида, с одной стороны, и общих закономерностей, присущих оксидам в целом – с другой.

Для исключения неконтролируемого влияния окружающей среды на формируемые структуры, получение оксидов осуществлялось в условиях сверхвысокого вакуума методом реактивного испарения металлов в атмосфере кислорода с последующим осаждением на подложку молибдена Mo(110). Стехиометричность и минимизация дефектов формируемых оксидных пленок достигалась отжигом в кислородной среде при температуре 1200 К для оксида алюминия и 900 К для оксида магния, соответственно. Исходя из данных, полученных методом дифракции медленных электронов, для формируемых систем обнаружено, что в процессе роста оксидных слоев, начиная с двух мономолекулярных слоев, образуются стехиометрические пленки α -Al₂O₃(1000) и MgO(111). Формирование полярной грани оксида магния Mg(111), нестабильного

для массивного кристалла, происходит за счет влияния подложки Mo(110) и сохраняет свою структуру вплоть до 6 мономолекулярных слоев [66-69]. Получение пленки TiO₂ осуществлялось методом испарения титана в атмосфере кислорода с парциальным давлением 10⁻⁷ Торр, а формирование металлических покрытий методом резистивного напыления.

В процессе формирования оксидов Al₂O₃ и 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 Al₂O₃ и 3,55 эВ для 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 рисунка 3.6, для кривой 1 структуры MgO/Mo(110) наблюдается существенный спад тока через подложку (линия DE). Значения работ выхода ϕ и коэффициенты упругих отражений низкоэнергетических электронов $r = a/b$ (рисунок 3.6) для исследуемых тонких пленок Al₂O₃ и MgO качественно согласуются со значениями присущими массивным оксидам представленных структур. Близость в значениях ϕ и r для тонких пленок оксида магния и оксида алюминия ($\phi = 3,55$ эВ, $r = 0,5$ для пленки MgO; $\phi = 3,90$ эВ, $r = 0,35$ для пленки Al₂O₃) со значениями соответствующих массивным оксидов подтверждает предположение о близости их свойств.

Сравнительный анализ изменения работы выхода при осаждении атомов Ti, Fe, Ni, 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 рисунке 3.7 приведены

зависимости работы выхода ϕ от степени покрытия θ при адсорбции атомов Ti, Fe, Ni, Cu на поверхность Mo(110) и рисунке 3.8 при адсорбции на поверхность MgO(111). Исходя из соотношения Гельмгольца $\Delta\phi=4\pi\theta e$ можно определить, что при малых покрытиях ($\theta < 1$) величины эффективных начальных дипольных моментов адатомов в случаях адсорбции металл/Mo(110) и металл/MgO(111) существенно отличаются.

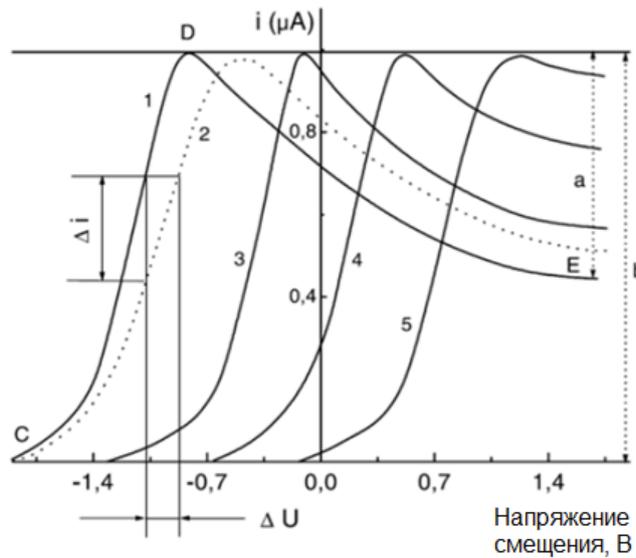


Рисунок 3.6 – Серия кривых задержки при адсорбции Cu на пленке MgO(111) на Mo(110) при разных покрытиях θ Cu: 3-0,4; 4-0,6 и 5-1,1. Кривые 1 и 2 соответствуют пленке MgO при толщине 1,5 и 10 nm, соответственно

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 рисунка 3.7 – 3.8, 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.

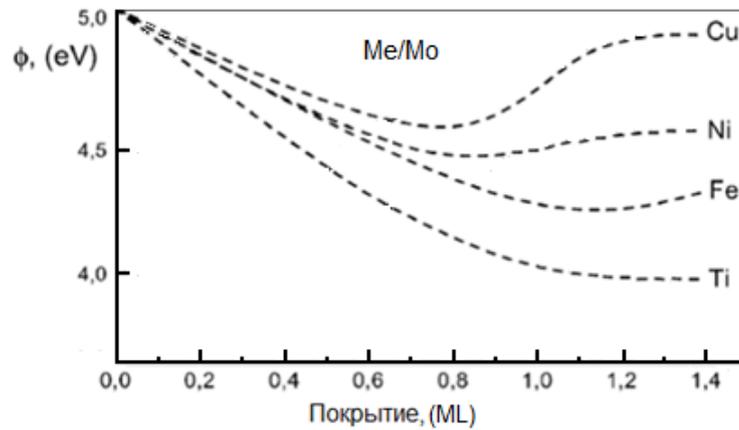


Рисунок 3.7 – Зависимость работы выхода от величины покрытия при низкотемпературной (85 К) адсорбции атомов Ti, Fe, Ni, Cu на поверхности Mo(110)

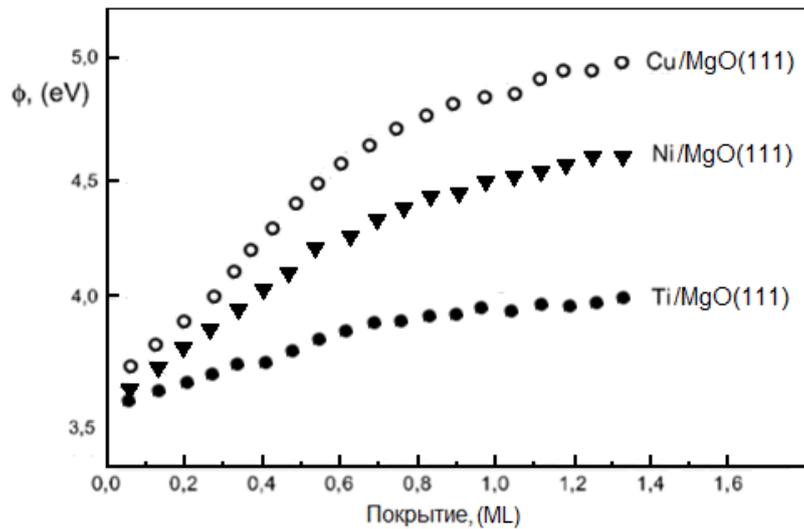


Рисунок 3.8 – Зависимость работы выхода от величины покрытия при низкотемпературной (85 К) адсорбции атомов Ti, Ni, Cu на поверхности MgO(111)/Mo(110)

Оценка механизма роста металлических пленок осуществлялась посредством измерения соотношений интенсивности Оже-сигналов адсорбент-

адсорбат [70]. На рисунке 3.9 представлены концентрационные зависимости интенсивностей Оже-сигналов для Fe(LVV) и O(KVV) при адсорбции Fe на MgO(111)/Mo(110). Видно, что линейный рост интенсивности соответствующей Оже-линии для адсорбируемого железа Fe(LVV), сопровождается изменением угла наклона при $\theta = 1$. Данный факт свидетельствует о послойном механизме роста исследуемых пленок и процессе смачивания адсорбатом адсорбента, по крайней мере, при субмонослойных покрытиях.

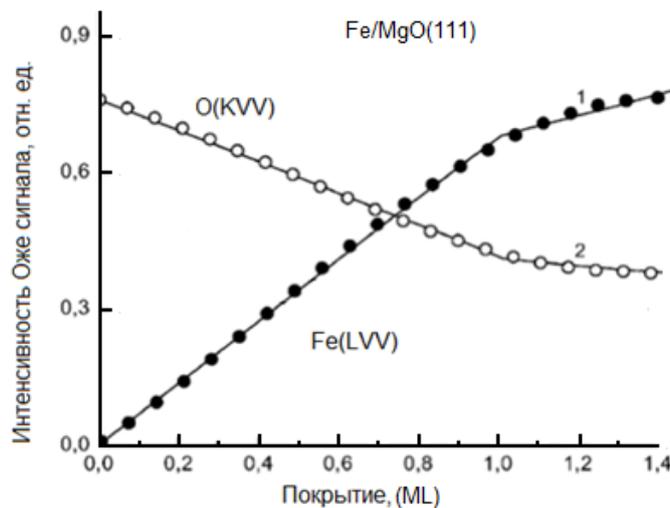


Рисунок 3.9 – Зависимость интенсивностей Оже-сигналов для Fe(LVV, 702 эВ) – 1 и O(KVV, 503 эВ) – 2 от величины покрытия при низкотемпературной (85 К) адсорбции Fe на MgO(111)/Mo(110).

Воспользовавшись соотношением, связывающим вероятность Оже-процесса I с величиной заряда q для соответствующего уровня переходного металла, можно выявить особенности электронного состояния адатомов в системах металл/металл и металл/металлоксид [71]:

$$R = I(LVV)/I(LMM) = \text{const} \times q \times (q - 1) \quad (3.1)$$

Данный подход основан на том, что при образовании хемосорбционной связи величина заряда на валентном уровне адатома может измениться на

величину Δq , в результате чего приведенное соотношение (3.1) можно переписать переписется в виде:

$$R = \text{const} \times (q + \Delta q) \times (q + \Delta q - 1). \quad (3.2)$$

Зависимости величин Δq от покрытия при адсорбции атомов Ti, Cr, Fe, Cu на Mo(110) приведены на рисунке 3.10 и на вставке последовательность Оже-спектров Cr на Mo(110) в интервале покрытий от 0,05 до 2 монослоев. Видно, что в процессе роста пленок, во всех приведенных случаях изменение заряда Δq монотонно уменьшается и стремится к нулю при формировании 2 монослоев. При сопоставлении приведенных зависимостей видно, что перенос заряда от адатомов в сторону подложки Mo(110) происходит последовательно Ti – Fe – Cr – Cu. Величина переноса заряда при малых покрытиях соответствует $+0,2q$; $+0,15q$; $+0,1q$; и $+0,05q$ для Ti, Fe, Cr и Cu, соответственно.

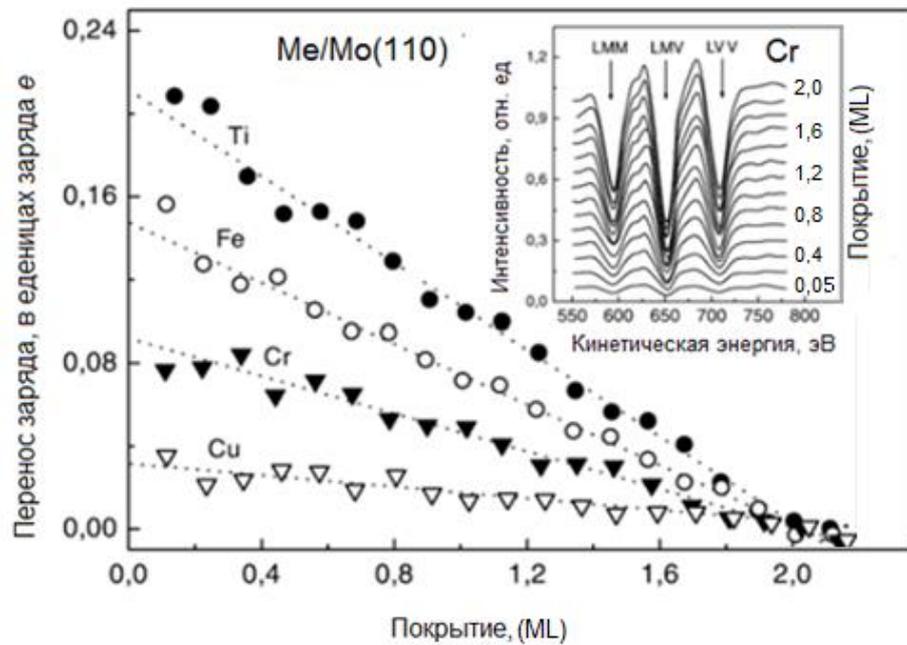


Рисунок 3.10 – Перенос заряда Δq в зависимости от покрытия при адсорбции атомов Ti, Cr, Fe, Ni на поверхности Mo(110). На вставке приведена серия LVV, LMV и LMM Оже-линий для покрытий хрома Cr от 0,05 до 2 монослоев

Из рисунка 3.10 видно, что в процессе адсорбции атомов, поляризация заряда в сторону подложки уменьшается, а это предполагает перераспределение заряда от хемосорбционных связей в сторону образования латеральных при формировании монослойной пленки.

Исходя из результатов соотношения интенсивностей Оже-сигналов Fe $I(LVV)/I(LMM)$ в зависимости от степени покрытия θ , предоставленных на рисунке 3.11, в случае адсорбция атомов железа на поверхности оксида магния подобный характер переноса заряда адсорбат-адсорбент не наблюдается.

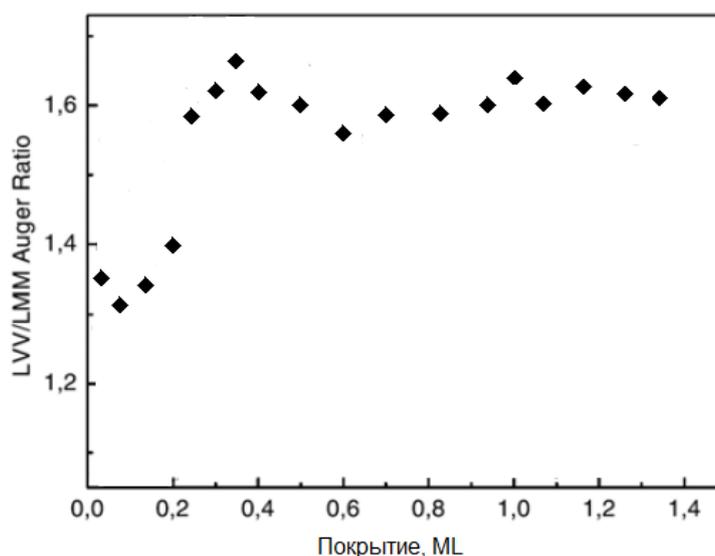


Рисунок 3.11 – Отношение интенсивностей Оже-переходов Fe LVV/LMM от степени покрытия адатомами поверхность MgO(111)/Mo(110)

С ростом покрытия при $\theta = 0,15$ отношение Оже-интенсивностей резко возрастает от величины 1,3 до 1,6 и при дальнейшем росте покрытия не претерпевает существенных изменений. Такое поведение указывает на то, что при покрытии, меньшем 0,15, валентный заряд адатома металла смещен преимущественно в сторону оксида, что подтверждается и результатами ИКС. На вставке рисунка 3.9 приведены колебательные спектры молекул NO, адсорбированных на кластерах Ni при низком покрытии на поверхности пленки

Al_2O_3 . Все приведенные спектры соответствуют насыщающему покрытию NO 10 Ленгмюр (1 Ленгмюр = 10^{-6} Торр \times с).

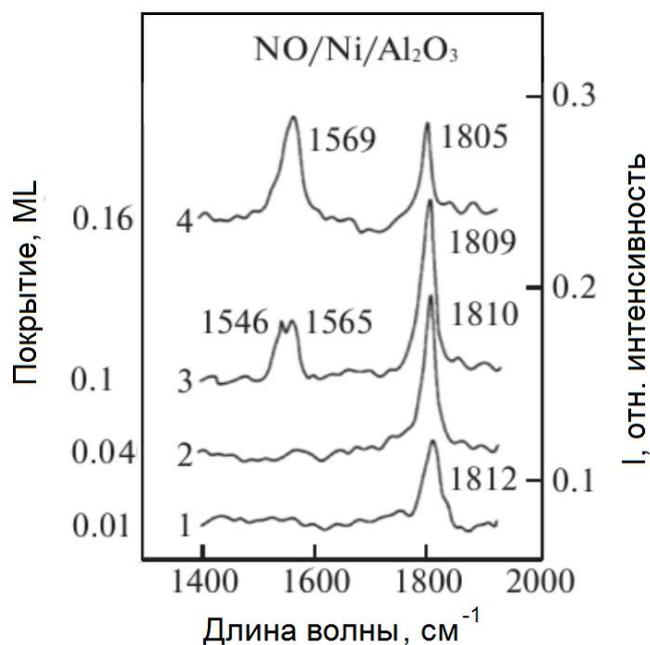


Рисунок 3.12 – Инфракрасные спектры молекул NO, адсорбированных на поверхности структуры Ni/ Al_2O_3 при величине покрытия Ni: 1-0,01; 2-0,04; 3-0,1 и 4-0,16 монослоев соответственно

При покрытии Ni в 0.01 монослоя наблюдается колебательная особенность при 1812 см^{-1} (кривая 1). С ростом покрытия Ni интенсивность этой линии растет, сопровождаясь небольшим красным смещением (кривая 2). При покрытии Ni в 0.1 монослоя интенсивность данной высокоэнергетической линии увеличивается, и появляется новая низкоэнергетическая дублетная особенность при $1546\text{-}1565\text{ см}^{-1}$ (кривая 3). При достижении покрытия Ni в 0,16 монослоя интенсивность высокоэнергетической линии уменьшается, в то время как интенсивность линии в области $1500\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ увеличивается (кривая 4). При больших покрытиях Ni высокоэнергетическая линия практически полностью исчезает, и только низкоэнергетическая особенность преобладает в спектре. Последняя соответствует линии, наблюдаемой при адсорбции NO на поверхности кристалла Ni(111) [72] и, таким образом, может быть приписана молекулам NO,

адсорбированным на кластерах Ni, сформированных на Al₂O₃. В связи с этим, можно считать, что такие кластеры проявляют адсорбционные свойства, близкие к свойствам массивного оксида. Появление высокоэнергетической особенности при малых покрытиях Ni может быть, согласно известной модели молекулярной адсорбции Блухолдера [73-75], обусловлено пониженным переносом заряда из металла на разрыхляющую 2p* орбиталь молекул NO. Это может быть связано с недостатком валентного заряда на частицах никеля при малом покрытии, адсорбированных на оксиде алюминия, что является следствием существенного переноса заряда от металла к оксиду.

В связи с этим, приведенные результаты ИКС в совокупности с данными измерений соотношения интенсивностей Оже-переходов указывают на существенный перенос заряда от адатома металла к оксиду при малых покрытиях (менее 0,15 монослоя). Качественно подобная тенденция имеет место и для металлической подложки Mo(110), однако, в отличие от оксидов, величина переноса заряда по мере роста покрытия адатомов меняется монотонно, стабилизируясь при $\theta = 1$ [76]. При адсорбции на поверхности оксидов в области покрытий 0,15-0,20 монослоев происходит скачкообразное изменение электронного состояния адатома металла. Это позволяет предполагать, что при малых покрытиях адатомы металлов на поверхности оксидов имеют ионный или близкий к ионному характер. По мере роста покрытия происходит слияние адатомов и/или малых кластеров, образование латеральных связей между ними таким образом, что при покрытии, превышающем 0,15-0,20 монослоев, кластеры приобретают металлический характер. Таким образом, в отличие от металлической подложки, при адсорбции атомов металлов на поверхности оксидов имеет место критическое покрытие, разделяющее ионный и металлический характер адсорбции. Это означает, что посредством варьирования концентрации атомов металлов в металлооксидных гетероструктурах возможна настройка их свойств для создания устройств и технологий различного назначения.

Выводы по главе 3

1. На межфазовой границе раздела для системы Ag/TiO_x происходит существенная трансформация химического состояния как атомов серебра, так и Ti и O , несмотря на довольно низкую активность серебра и оксида титана, взятых в отдельности. Движущей силой такого синергизма следует считать довольно непростые процессы трансформации электронного состояния атомов непосредственно на границе раздела сред, в частности, процессы транспорта кислорода в системе $\text{TiO}_x - \text{Ag}$, несмотря на низкое в целом сродство серебра к кислороду.

2. Различие в поведении металлооксидных систем на TiO_2 и MoO_3 можно связать с разным характером степени заполненности d-орбиталей. Больше разнообразия особенностей наблюдается в пограничном случае полужасленной d-оболочки характерной для $\text{Mo } 4d^5$. В этом случае “балансировка” на грани донорных и акцепторных свойств молибдена приводят к более разнообразному набору степеней окисления металла оксида.

3. Атомы металлов, адсорбированные на поверхности кристалла металла, с одной стороны и оксидной подложки – с другой, проявляют существенно разные свойства при низких покрытиях ($< 0,15$ монослоя), когда адсорбированный слой может рассматриваться как отдельные адатомы и/или малые кластеры. Это обусловлено различной природой взаимодействия на границе раздела адсорбат-подложка. При больших покрытиях и, в особенности при покрытии, превышающем монослойное, свойства пленки на поверхности металла и оксида практически идентичны.

ГЛАВА 4. Адсорбция и взаимодействие молекул кислорода и оксидов углерода на поверхности металлооксидных структур и системы Au/LiF

В данной главе представлены результаты исследования процессов адсорбции и взаимодействия ряда простых молекул (CO , CO_2 , NO , 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 адсорбированных молекул, с другой – генерацией «горячих» носителей заряда подложки. В связи с этим в работе проведено изучение процессов фотоиндуцированных превращений молекул на поверхности оксида. Для сравнения проведены подобные же исследования и для молекул, адсорбированных на металлической подложке (Pt) [77].

4.1 Адсорбция и фотоиндуцированное поведение молекул NO на поверхности металлических подложек – Pt(111), Pt(100)

Динамические процессы в системах молекула/поверхность твёрдого тела, такие как десорбция, диссоциация, химические реакции, и др., стимулированные ультрафиолетовым и видимым лазерным излучением, и обусловленные фотовозбуждением валентных электронов, привлекают большое внимание в физике и химии поверхности. Десорбция молекул, не связанная с ростом температуры, а происходящая за счёт возбуждения валентных электронов фотоном со строго определённой энергией, является простейшей фотостимулированной реакцией на поверхности. Изучение этого явления позволяет идентифицировать вызывающий его элементарный электронный переход, и как следствие управлять реакциями на поверхности. Исследование

таких нетермических явлений может помочь и в выяснении природы каталитической активности металлов.

Проведение анализа десорбируемых молекул по состояниям представляется актуальным для понимания динамики явления. Класс систем молекула/металл, в котором наблюдается фотостимулированная десорбция молекул с поверхности, и в которых, следовательно, можно провести такой анализ, является довольно ограниченным. К нему преимущественно относятся NO и CO на поверхности $Pt(111)$ и $Pt(100)$. Ранее с использованием резонансно-ионизационной лазерной спектроскопии (РИЛС) по схеме $(1+1)$ с фотоионизацией десорбированных атомов переходом $A2\Sigma^+ \rightarrow S2P$ была исследована десорбция NO с поверхности $Pt(111)$ и $Pt(100)$ и десорбция CO с этих же подложек по схеме $(2+1)$ РИЛС [78, 79]. Метод фотостимулированной флуоресценции был применён для получения распределения по вращательным энергиям молекул NO фотодесорбированных с $Pt(111)$ [80]. Распределение по вращательным энергиям NO , десорбированных с поверхности $Pt(111)$ и $Pt(100)$ под воздействием лазерного излучения с энергиями фотона 3,5, 5,0 и 6,4 эВ, подчиняется распределению Больцмана. Этот факт представляется несколько необычным, поскольку, во-первых, вращательное квантовое число не является определённым в начальном состоянии до десорбции, и, во-вторых, десорбция в данном случае является не термически активированным процессом, поскольку вращательные, поступательные и колебательные температуры десорбированных молекул NO существенно выше, чем температура подложки, которая составляет 80 К [77-89]. На основе анализа распределения молекул NO по вращательной, колебательной и трансляционной энергиям Гадзук и др. предложили механизм десорбции, согласно которому движущей силой десорбции является фотовозбуждение электронов валентной зоны металла с их последующим захватом незанятым состоянием NO [81]. Было показано, что колебательное возбуждение десорбированных молекул зависит от времени жизни возбуждённого состояния иона NO^+ на поверхности. Результаты, полученные Хасселбринком [83] свидетельствуют о том, что трансляционная энергия

десорбированных молекул возрастает с ростом их вращательной энергии. В обоих этих рассмотрении существенную роль играет предполагаемая авторами форма потенциальной поверхности энергии взаимодействия молекула/металл для возбуждённого состояния.

В данной работе на основе простой модели передачи импульса от подложки к молекуле, проанализировано поведение молекулы NO в возбуждённом состоянии. На основе распределения NO по вращательным энергиям проведена оценка времени жизни возбуждённого состояния и критического времени пребывания в возбуждённом состоянии. Знание обеих этих величин является актуальным для выяснения механизма фотодесорбции [82, 83].

Для описания фотодесорбции используется механизм Менцеля-Гомера-Рэдхеда [83, 84] (рисунок 4.1 а). Система адсорбат/подложка возбуждается при облучении фотонами за счёт перехода Франка-Кондона. Энергия электронного возбуждения передаётся энергии движения ядер, что приводит к увеличению расстояния адсорбат/подложка.

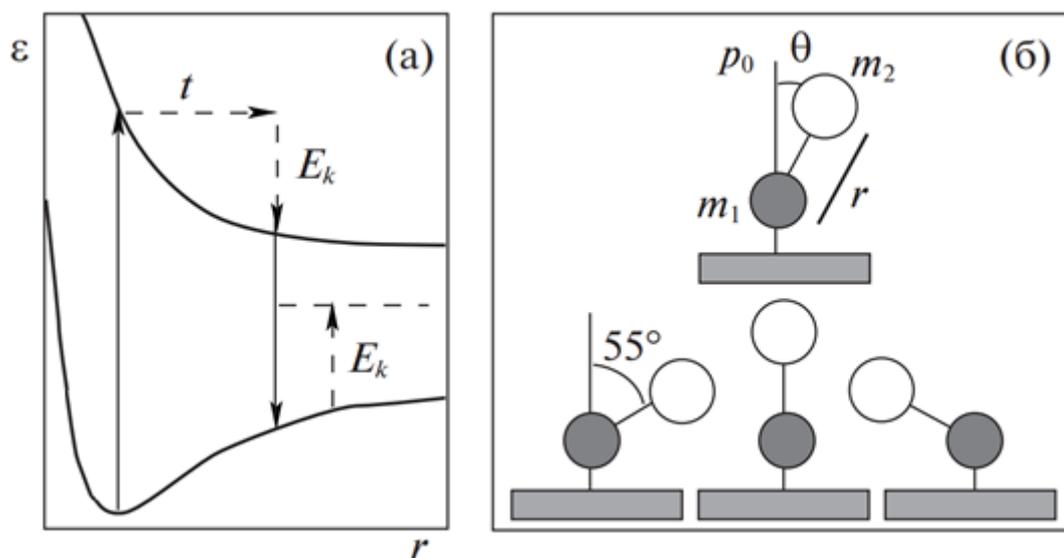


Рисунок 4.1 – Схема процесса фотодесорбции по механизму Менцеля-Гомера-Рэдхеда

После пребывания системы в промежуточном возбуждённом состоянии в течение времени t происходит девозбуждение (рисунок 4.1 а) Выделяемая при этом энергия E может оказаться больше энергии связи, что может привести к десорбции. В случае, если время возбуждённого состояния меньше критической величины t_c , приобретаемая энергия движения ядер недостаточна для преодоления барьера и десорбция не наблюдается. Величина E_k (рисунок 4.1 а) это есть энергия, которую имеет частица после десорбции. Эта энергия распределяется между вращательной, колебательной и трансляционной энергиями десорбированных молекул. В связи с этим, распределение молекул по энергиям несёт в себе информацию о промежуточном возбуждённом состоянии, предшествующем десорбции, вызванном электронными переходами.

В предлагаемой модели предполагается, что молекула NO адсорбирована на поверхности пленки Pt по линейной схеме непосредственно над атомом Pt . При десорбции в момент разрыва связи адсорбат/подложка импульс p_0 и энергия $E_k = p_0^2/2m_I$, (m_I -масса атома N) передаются только атому N , непосредственно связанному с Pt , в направлении, параллельном этой связи (рисунок 4.1 б). Откликом подложки можно пренебречь, поскольку масса атома Pt существенно больше массы атома N . После того, как десорбция произошла удобно перейти в систему центра масс молекулы и рассмотреть импульс центра масс P и импульс атома кислорода $p = (m_2/M)p_0$, где m_2 и M -масса атома O и молекулы NO , соответственно. Энергия E_k распределяется между трансляционной, вращательной и колебательной энергиями десорбированных молекул NO :

$$E_k = p_0^2/2m_I = E_t + E_r + E_v = P^2/2M + L^2/2I + pr^2/2m, \quad (4.1)$$

где I и m это момент инерции и приведённая масса молекулы NO , соответственно, $L = r \times p$ - вращательный момент, $pr = p \cos q$, q - угол между направлением p_0 и осью молекулы в момент разрыва связи адсорбат/подложка. Величина p_0 зависит от формы энергетической поверхности взаимодействия адсорбат/подложка и времени жизни возбуждённого состояния. Из соотношений

$E_t = P^2/2M$ и $E_r = L^2/2I = (m_2/M)2p_0^2 \sin^2 q / 2m$ получим связь между трансляционной и вращательной энергиями:

$$E_r = (m_2/m_1)E_t \sin^2 q, \quad (4.2)$$

Из соотношения (4.2) видно, что вращательная энергия обусловлена как углом наклона молекулярной оси по отношению к нормали к поверхности, так и поступательной энергией. Экспериментальное соотношение между E_r и E_t может быть получено методом РИЛС путём измерения распределения десорбированных молекул NO по энергиям вращения при заданных значениях E_t . Если угол наклона молекулы q пропорционален времени пребывания в возбуждённом состоянии, и если в основном состоянии молекулярная ось NO перпендикулярна поверхности, то соотношение (4.2) можно записать в следующем виде:

$$E_r(t) = (m_2/m_1)E_t w_e^2 t^2, \quad (4.3)$$

где w_e - угловая частота вращательных колебаний молекулы NO на поверхности в промежуточном возбуждённом состоянии. С другой стороны, время жизни t этого состояния определяется из соотношения

$$N = N_0 \exp(-t/\tau), \quad (4.4)$$

С учётом соотношений (4.3) и (4.4) получим:

$$\ln N(J) = -(1/\tau)(m_1/m_2 E_t)^{1/2} (1/w_e) (E_r)^{1/2} + \ln N_0 = A(E_r)^{1/2} + C, \quad (4.5)$$

где $N(J)$ - заселённость состояния с вращательным квантовым числом J . Время жизни промежуточного возбуждённого состояния может быть определено из соотношения (4.5), если известна величина A :

$$t = (m_1/m_2 E_t)^{1/2} (1/A w_e) \quad (4.6)$$

На рисунке 4.2 а приведены полученные ранее распределения по вращательным энергиям молекул NO десорбированных с поверхности Pt(111) под

действием фотонов с длинами волн 193 нм и 352 нм, генерируемых эксимерным лазером [80, 81]. В соответствии с соотношением (4.5) на рисунке 4.2 б данное распределение приведено в координатах $\ln N(J)$ и $(E_r)I/2$ для спин-орбитального состояния $W=1/2$, представленного на рисунке 2 а. Видно, что наблюдается линейный участок в области больших значений $(E_r)I/2$, что согласуется с поведением, предсказываемом соотношением (4.5). Следовательно, можно считать, что в возбуждённом состоянии молекула NO совершает вращательно-колебательное движение с постоянной частотой, т.е. происходит наклонное движение молекулярной оси относительно центра адсорбции, предположение, на котором основывается соотношение (4.5) (рисунок 4.1 б). С другой стороны, отклонение от линейной зависимости, предсказываемое соотношением (4.5) в области меньших значений $(E_r)I/2$, по-видимому, обусловлены существованием критического времени пребывания в возбуждённом состоянии t_c .

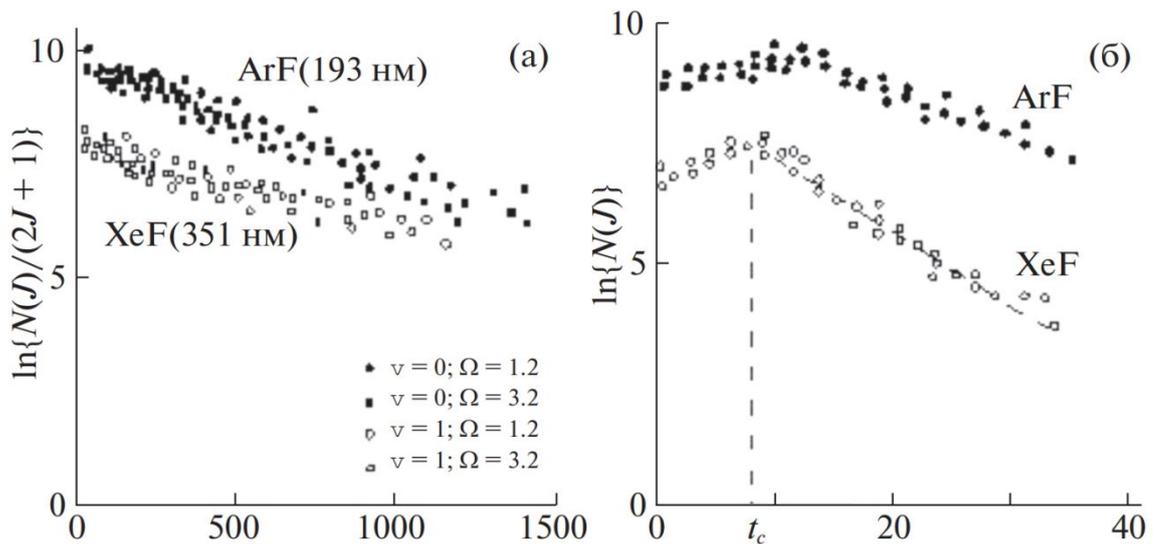


Рисунок 4.2 – Распределения по вращательным энергиям молекул NO десорбированных с поверхности $Pt(111)$ под действием фотонов с длинами волн 193 нм и 352 нм

Поскольку десорбция при $t < t_c$ маловероятна, наблюдается снижение числа десорбированных молекул с малыми вращательными энергиями. Аналогичное рассмотрение было проведено и для NO на $Pt(100)$. Среднее значение энергии поступательного движения молекул было определено из анализа времяпролетных спектров при фотодесорбции NO [79]. Для определения времени жизни t оценим частоту наклонов, совершаемых молекулой в возбуждённом состоянии w_e . Анализируя зависимость времяпролетных спектров молекул NO , десорбированных с поверхности $Pt(111)$ и $Pt(100)$, от энергии вращательного движения молекул, или вращательного квантового числа J , и принимая во внимание, что $E_r = BJ(J+1)$ с учётом соотношения (4.2), получим, что угол наклона молекулярной оси в момент десорбции NO зависит от $(E_r)/2$ [79]. Последнее, в свою очередь, пропорционально времени пребывания молекулы в возбуждённом состоянии. Расчет на основе данного рассмотрения указывает на то, что угол наклона молекулы в возбуждённом состоянии достигает 55 градусов. Эта величина угла q существенно превышает максимальный угол наклона NO в основном состоянии, который по данным спектроскопии энергетических потерь высокого разрешения составляет 3,7 градуса [86, 87]. Таким образом, в возбуждённом состоянии молекула NO совершает на поверхности наклонные движения с достаточно большим углом наклона (55 градуса). Аналогичные движения совершаются молекулой и в основном состоянии, однако угловая амплитуда при этом существенно меньше (3,7 градуса).

Приведенный эмпирический анализ результатов распределения фотодесорбированных молекул NO с поверхности $Pt(111)$ и $Pt(100)$ по энергиям вращательного, колебательного и поступательного движений на основе предложенной импульсной модели десорбции, позволяет получить времена жизни промежуточных возбуждённых состояний. Именно эти величины определяют реализуемый процесс превращения молекул. Низкая величина t в случае металлических подложек, обусловленная быстрой релаксацией электронных возбуждений свободными электронами металла, что препятствует химическому

превращению молекул. В случае оксидных подложек следует ожидать больших времен фотовозбужденных состояний и, следовательно, большего разнообразия каналов девозбуждений, приводящих к большему разнообразию превращений молекул на поверхности, вызванных воздействием фотонов. В разделе 4.2 приведены результаты исследования фотовозбужденных превращения молекул на поверхности оксидной подложки [87].

4.2 Адсорбция и превращение молекул диоксида углерода и воды на поверхности оксида молибдена MoO_x ($x < 2$)

Диоксид углерода CO_2 , наряду с CO и NO , является простейшей тестовой молекулой для изучения особенностей адсорбционных процессов на поверхности подложек различного типа. Наряду с этим, фундаментальные процессы взаимодействия и превращения этих молекул могут моделировать те или иные практически важные процессы. К таким процессам относится, в частности, процесс каталитического получения метанола, как одного из наиболее значимых промышленных продуктов, из вторичного сырья, такого как углекислый газ и вода. К настоящему времени среди используемых для этого технологий наиболее разработанной является каталитическое получение метанола из углекислого газа и водорода с использованием металлооксидного катализатора Cu/ZnO [88]. Тем не менее, гораздо более привлекательной была бы технология каталитического получения метанола из углекислого газа и воды. Несмотря на многочисленные исследования, не удается пока создать эффективный в этом отношении катализатор [89]. В связи с этим представляет большой интерес – выяснение эффективности того или иного оксида металла в качестве модельного катализатора для преобразования молекул углекислого газа и воды в метанол. При этом логично предположить, что чем большим разнообразием промежуточных степеней окисления обладает оксид, тем больше вероятность реализации требуемого канала поверхностной реакции. Как показано в главе 3, в силу достаточно простого способа восстановления оксида молибдена до ряда

промежуточных степеней окисления иона Mo, можно предположить, что именно он может оказаться достаточно эффективным для этого адсорбентом. Одним из его характерных свойств является возможность контролируемого изменения стехиометрии за счет формирования анионных вакансий, как в результате термической обработки, так и ионной и электронной бомбардировки [90]. Такие дефекты, как хорошо известно, являются эффективными центрами адсорбции и трансформации молекул.

В данном случае в качестве подложки использована пленка оксида молибдена, *in-situ* приготовленная в условиях сверхвысокого вакуума на поверхности кристалла Mo(110). Кристалл Mo(110) смонтирован на держателе в камере Escalab, что позволяет обеспечить охлаждение и нагрев образца до 95 и 2400 К соответственно. Очистка образца от чужеродных примесей заключалась в стандартной процедуре высокотемпературного отжига последовательно в атмосфере кислорода и водорода. Пленка оксида молибдена формировалась в ходе нагрева 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. Согласно данным работы [91], в результате формируется поверхностный оксид MoO₂(010), характеризующийся сильной адгезией к подложке, после чего при снижении температуры термической обработки образуется толстая пленка, представляющая собой комбинацию поверхностных структур MoO₂(021) и (021). На рисунке 4.3 представлены РФЭ-спектры Mo(110) – (1), пленки MoO₂ толщиной порядка 7 нм – (2) и пленки оксида после облучения ионами аргона с энергией 1 кэВ и плотностью тока 10 мА/см² в течение 5 минут – (3).

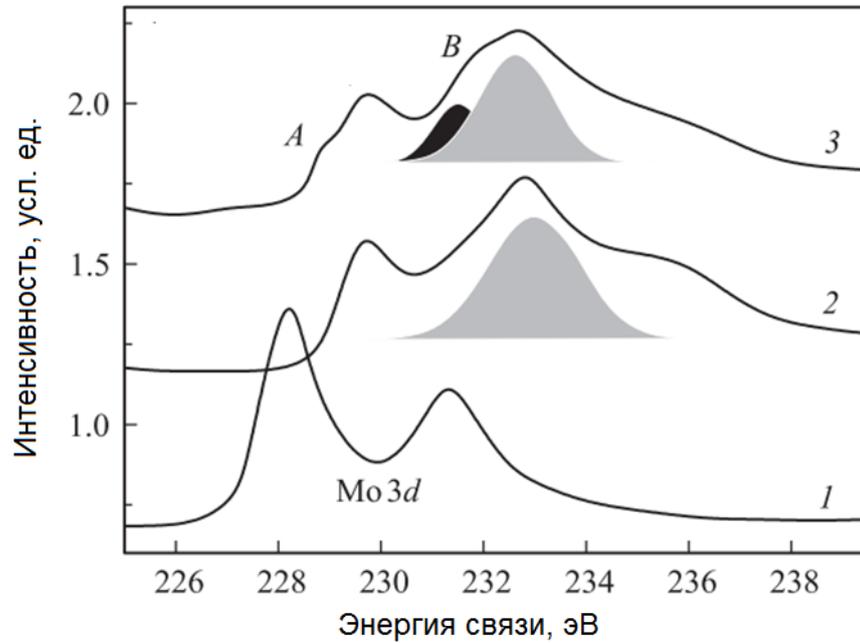


Рисунок 4.3 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры Mo 3d

Тот факт, что в спектре отсутствуют линии, соответствующие Mo(110) (кривая 1), свидетельствует о том, что пленка оксида полностью покрывает поверхность Mo(110) и обладает достаточной толщиной, чтобы задерживать фотоэлектроны подложки. С учетом кинетической энергии этих фотоэлектронов в 1200 эВ можно считать, что толщина оксидной пленки составляет не менее 7 нм. Сформированная таким образом пленка оксида молибдена подвергалась воздействию расфокусированного пучка ионов Ag^+ при энергии 1 кэВ и плотности тока 10 mA/cm^2 в течение порядка 5 минут. Зарегистрированный после этого РФЭ-спектр приведен на рисунке 4.3 (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 (MoO_x , $x < 2$) подложка охлаждалась до 95 К и подвергалась экспозиции CO_2 и H_2O . 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 ArF с энергией 6,4 эВ, длительностью и частотой повторения импульсов 9 нс и 10 Гц соответственно, плотностью энергии в импульсе 4 мДж/см². Соответствующие УФЭ-спектры до и после воздействия лазерного излучения в течение 5 минут приведены на рисунке 4.4 (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 сопоставления его со спектром конденсированной на поверхности MoO_x многослойной пленки метанола, полученной в данной работе в тех же экспериментальных условиях после экспозиции подложки в метаноле в 100 Ленгмюр при 95 К (кривая 4). Качественное согласие этих двух спектров (рисунок 4.4, кривые 3 и 4) свидетельствует о том, что при воздействии фотонов на систему (CO₂ + H₂O)/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 CH₃OH (кривая 3). Аналогичным образом использование в качестве подложки стехиометрической пленки MoO₂ при сохранении других условий эксперимента также не приводит к формированию спектральных особенностей, характерных для метанола.

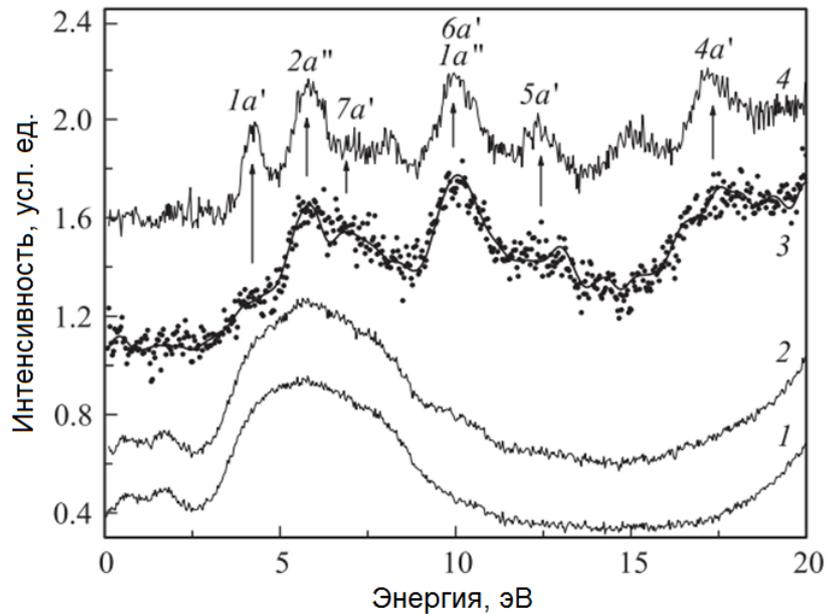


Рисунок 4.4 - Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры Mo (110) (кривая 1), Mo(110) после экспозиции в атмосфере CO₂ и H₂O при 95 К, суммарном парциальном давлении 10⁻⁶ Торр и воздействии лазерных импульсов с энергией 6,4 эВ в течение 5 минут (кривая 2). Для наглядности приведено сопоставление разностного спектра 2–1 (кривая 3) со спектром конденсированной на поверхности MoO_x пленки метанола (кривая 4)

В связи с этим 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 CO₂ и H₂O на поверхности оксидов [92, 93]. Например, хорошо установлено, что молекула CO₂ адсорбируется на стехиометрической поверхности оксида металла с образованием карбонат подобных 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 π -орбиталь молекулы происходит

деформация молекулярной оси 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 H_2O на поверхности оксида молибдена происходит диссоциация на H^+ и OH^- [93]. При наличии избытка заряда, который в данном случае также генерируется за счет фотовозбуждения носителей заряда подложки, происходит эффективное образование формиат-иона CHO_2^- , который, взаимодействуя с ионом водорода, приводит к образованию CHOOH . Дальнейший механизм преобразования CHOOH при наличии избытка ионов водорода, формируемых за счет усиленной воздействием фотонов и дефектов подложки диссоциации H_2O , как установлено, происходит по механизму $\text{CHOOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ [94]. При этом необходима аккомодация образующихся в процессе реакции $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ гидроксид-ионов подложкой, что возможно за счет формирования оксигидроксид-ионов металла $\text{MoO}(\text{OH})^-$. Такие комплексы с наибольшей вероятностью образуются на стехиометрической поверхности оксида [93]. Это является объяснением того, что для реализации описанного превращения оксида молибдена нестехиометрической должна быть только частично определенная доля поверхности подложки, а основная часть должна сохранять стехиометрию MoO_2 .

В обоих случаях наблюдаемые процессы превращения молекул на поверхности металла и оксида обусловлены фотогенерацией носителей заряда подложки. При этом, вследствие более эффективной релаксации возбуждения на металлической подложке, по сравнению с оксидной, в последнем случае имеет место большее разнообразие поверхностных превращений молекул. Помимо этого, 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.

4.3 Адсорбция и взаимодействие кислорода и оксида углерода на поверхности системы Au/LiF/Mo(110)

Как известно многие металлооксидные системы проявляют высокую каталитическую эффективность. В конце XX века исследования М. Харута (Haruta M.) систем, образованных нанесением наноразмерных кластеров золота на оксид титана (Au/TiO₂), продемонстрировали высокую каталитическую активность в процессах, среди которых - окисление оксида углерода, насыщенных углеводородов, алкадиенов и аминов [94]. Однако вопреки многочисленным исследованиям свойств модельного катализатора Au/TiO₂, значение оксида титана для достижения высокой каталитической активности данной системы до конца не установлено [95-99]. Резюме исследований ряда золотосодержащих металлооксидных катализаторов [95-103] определяет природу их активности синергетическим эффектом интерактивности нанокластера Au и оксидного носителя. Входящий в состав оксидной подложки кислород принимает активное участие в реакции окисления оксида углерода на поверхности металлооксидной системы. В то же время, необходимо учитывать и влияние непосредственно наночастиц Au на активность катализатора вне зависимости от типа подложки. Для выяснения роли кислорода в качестве носителя – окислителя молекулы CO,

требуется изучение систем, состоящих из не содержащих кислород подложек. Альтернативой могут быть ионные кристаллы щелочно-галогидных соединений, которые близки по строению к металлооксидам и при этом не содержат кислород, способный, так или иначе, участвовать в окислении CO на поверхности каталитических систем с нанесенными кластерами золота. Малоизученность подобных структур актуализирует представленное в работе исследование принципов и особенностей каталитического окисления CO на поверхности системы, в которую входят нанокластеры золота, напыленные на пленку LiF (CO/Au/LiF/Mo(110)). Ввиду ярко выраженного влияния дефектов подложки на каталитические свойства системы, целесообразно выявить природу и место таких дефектов в процессе окисления молекул оксида углерода на поверхности Au/LiF/Mo(110). Результаты настоящей работы сопоставлены с данными, полученными для системы Au/TiO₂ при окислении CO в аналогичных экспериментальных условиях [104, 105].

На рисунке 4.5. представлен фотоэлектронный спектр сформированной на поверхности Mo(110) пленки фторида лития толщиной ~30 нм, состоящий из линий, которые соответствуют F 1s, F 2s, F 2p и Li 1s фотоэлектронам. Отсутствие линий, относящихся к Mo(110), свидетельствует в пользу полного покрытия поверхности подложки пленкой, дублируя полученные ранее данные [106] о послойном росте пленок, начиная с субмонослойной области покрытий. Ряд исследований [107-109] подтверждает, что пленка LiF, получаемая методом термического напыления, проявляет свойства, характерные для массивного кристалла. Особенность такого материала заключается в высокой эффективности образования F-центров и других точечных дефектов в условиях электронной и ионной бомбардировок или облучения фотонами [108, 109]. Заполненные электронами вакансии фтора – это F-центры, довольно легко образующиеся в щелочно-галогидных кристаллах при электронной бомбардировке, которая обеспечивает десорбцию фтора с поверхности кристалла и заполнение образующихся вакансий электронами для сохранения электронейтральности [109, 110]. Трансформацию фотоэлектронного спектра фторида лития при электронной

бомбардировке можно рассмотреть на рисунке 4.5. Существенное снижение интенсивности линии F 2s указывает на образование дефектов – анионных вакансий, вызванных частичной десорбцией фтора с поверхности LiF в процессе электронной бомбардировки. Полученные результаты согласуются с литературными данными [110, 111]. Уменьшение интенсивности фотоэлектронной линии F 2s на ~30% свидетельствует о том, что поверхностная плотность F-центров составляет ~0.3 монослоя.

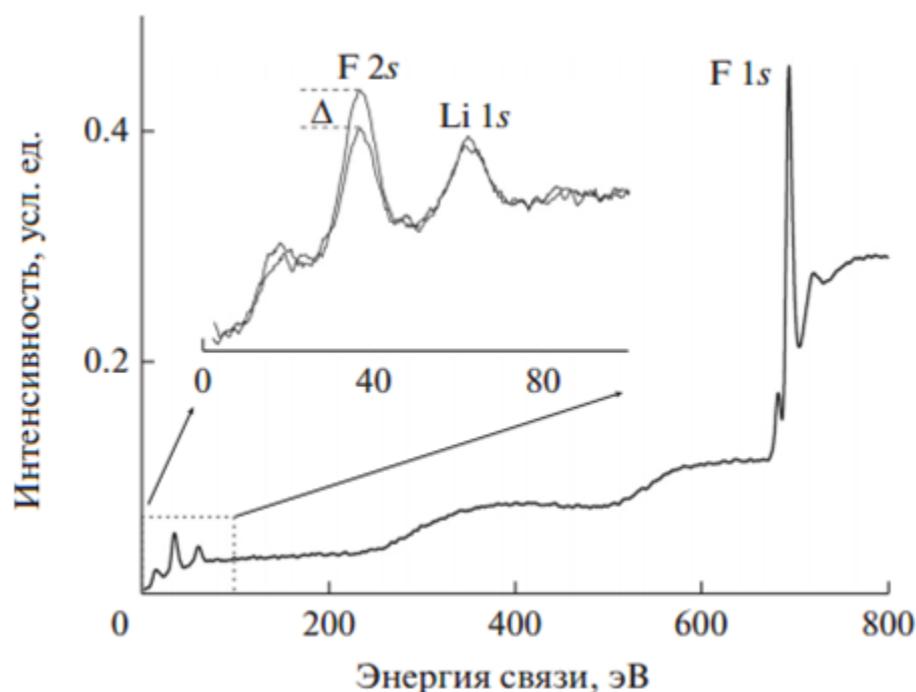


Рисунок 4.5 - РФЭ-спектр сформированной на поверхности Mo(110) пленки LiF. На вставке сопоставлены спектры пленок фторида лития до и после воздействия электронного пучка с энергией электронов 100 эВ и плотность тока 0.1 мА/см²

После электронного воздействия на поверхность фторида лития, пленка охлаждалась до температуры 95 К и выдерживалась в атмосфера оксида углерода при экспозиции 100 Ленгмюр. На рисунке 4.6 приведены инфракрасные спектры для систем CO/LiF/Mo(110) в случае, когда пленка фторида лития облученная – 2 и 1 – необлученная.

Исходя из литературных данных, полученная кривая 1 (рисунок 4.6) для необлученной системы CO/LiF/Mo(110) качественно согласуется с результатами, полученными при адсорбции оксида углерода на кристалле фторида лития [112, 113]. Одиночная полоса при значении волнового числа 2175 см^{-1} соответствует колебательной моде адсорбированной на ионе Li молекулы CO в системе CO/LiF [113, 114]. Появление компоненты при длине волны 2150 см^{-1} (линия 2) в инфракрасном спектре системы CO/LiF/Mo(110) для облученной пленки фторида лития обусловлено связью F-центра с молекулой CO. Причина красного смещения на величину 25 см^{-1} относительно полосы соответствующей необлученной пленки фторида лития может быть связана с более эффективным переносом электронного заряда отрицательного F-центра на разрыхляющую $2\pi^*$ - орбиталь CO.

На рисунке 4.6 (линии 3-5) показаны инфракрасные спектры монооксида углерода, адсорбированного на поверхности системы CO/Au/LiF/Mo(110) с эффективным покрытием золота Au – 0,2 монослоя и $d_{\text{Au}} = 3\text{ нм}$. Спектр 3 получен после адсорбции CO на кластерах золота в системе с необлученной пленкой фторида лития и спектр 4 – облученной. Спектр 5 записан после выдержки системы CO/Au/LiF/Mo(110) на основе облученного фторида лития в атмосфере кислорода при парциальном давлении 10^{-7} Торр . В ИК-спектре системы CO/Au/LiF/Mo(110) (рисунок 4.6, кривая 3) появляется новая полоса при значении 2120 см^{-1} , которую следует отнести к колебательным модам молекулы монооксида углерода, адсорбированного на кластерах золота. Тот факт, что в спектрах 3 - 5 присутствует и полоса 2175 см^{-1} , отвечающая адсорбированной ионом лития молекуле CO, свидетельствует о неполном покрытии атомами золота поверхности пленки LiF. В отличие от спектра 3 в спектре 4, для системы CO/Au/LiF/Mo(110), сформированной после воздействия электронного пучка на пленку LiF, наблюдается компонента при значении 2100 см^{-1} . Данная компонента с красным смещением на 25 см^{-1} должна соответствовать адсорбированным молекулам CO на кластерах золота сформированных F-центрами пленки фторида лития. Наличие подобных кластеров (Au/F-центр) подтверждается отсутствием компоненты спектра при значении 2150 см^{-1} (линия 2, рисунок 4.6), отвечающей

адсорбированной молекуле монооксида углерода на F-центрах фторида лития. Это означает, что в процессе формирования кластеров Au на поверхности облученной пленки LiF, F-центры полностью покрываются атомами золота. Появление в спектре 4 компоненты при 2100 см^{-1} можно связать с тем, что сформированный вблизи F-центра кластер золота приобретает эффективный отрицательный заряд, который усиливает обратный перенос электронной плотности на разрыхляющую $2\pi^*$ -орбиталь молекулы CO, адсорбированной на поверхности кластера Au, приводя к наблюдаемому смещению внутримолекулярной частоты колебаний.

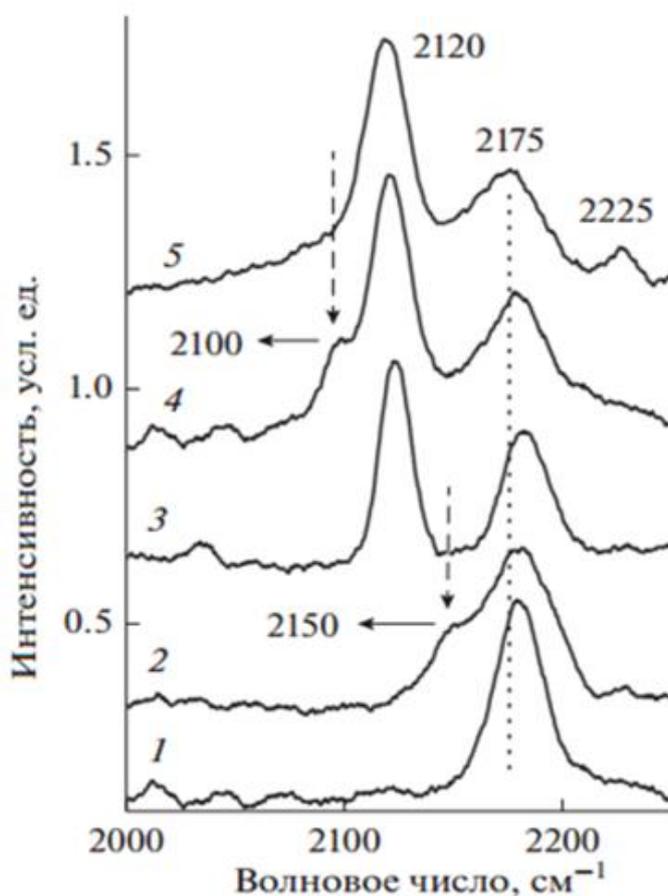


Рисунок 4.6 – ИК-спектры поглощения молекул CO, адсорбированных на поверхности LiF/Mo(110) (спектр 1 – необлученная, 2 – облученная) и Au/LiF/Mo(110) (спектр 3 – система необлученная, 4 – облученная, 5 – облученная система в атмосфере CO и O. T подложки 95 K)

Относительно низкая интенсивность компонент спектров адсорбированных молекул CO на F-центрах фторида лития (линия 2, 2150 см^{-1}) и кластерах золота, образованных в окрестностях F-центров (линия 4, 2100 см^{-1}), говорит о большем наклоне молекулярной оси адсорбат/адсорбент по сравнению со случаем адсорбции CO на поверхности, свободной от F-центров.

ИК-спектр (рисунок 4.6, линия 5), полученный для системы CO/Au/LiF/Mo(110) на основе облученного фторида лития выдержанной в атмосфере кислорода с парциальным давлением 10^{-7} Торр демонстрирует исчезновение наблюдаемой на линии 4 низкочастотной компоненты при 2100 см^{-1} и появление новой полосы при 2225 см^{-1} . Предположение о фиолетовом сдвиге компоненты 2100 см^{-1} на 125 см^{-1} маловероятно и не может быть обусловлено диполь-дипольным взаимодействием, поскольку такие взаимодействия приводят к изменению волновых колебательных чисел двухатомных молекул на величины, обычно не превышающие $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$ [114, 115]. Появление полосы при 2225 см^{-1} , вероятно, связано с формированием некоего адсорбционного комплекса (например, C–O–O*–Au/F-центр), образование которого, вызвано локальным электронным зарядом F-центра. Этот заряд влияет не только на электронные состояния кислорода и оксида углерода, но и на нанокластеры золота. Об этом свидетельствуют, полученные для систем Au/LiF/Mo(110) на основе облученной и необлученной пленок фторида лития, Рентгеновские фотоэлектронные спектры линий золота Au 4f со средним размером 3 нм (рисунок 4.7, линия 2 и 1, соответственно). Одинаковая интенсивность и форма фотоэлектронных линий Au 4f указывают на близость в морфологии сформированных пленок золота, их размера и плотности покрытия как свеженапыленной, так облученной подложки LiF, что исключает возможный размерный сдвиг энергии связи. В связи с этим, следует считать, что изменение энергии связи фотоэлектронной линии Au 4f на 0,3 эВ вызвано влиянием F-центров. Можно предположить, что движущей силой формирования молекулярного комплекса является конкуренция кислорода, связанного с комплексом Au–F-центр, и молекулы CO за электронный заряд. В пользу этого свидетельствует существенное уменьшение величины заряда

разрыхляющей $2\pi^*$ -орбитали молекулы CO, которое проявляется в виде фиолетового сдвига частоты внутримолекулярных колебаний на 125 см^{-1} при адсорбции кислорода (рис 4.6, спектр 5). Следует заметить, что, в отличие от систем Au/LiF, содержащих кластеры золота с эффективным размером 3 нм, в ИК-спектрах системы Au/LiF со средним размером кластеров золота 70 нм наблюдаются практически идентичные полосы как в случае облученной, так и необлученной поверхности LiF. Это указывает на то, что F-центры оказывают значительное влияние на адсорбционные свойства CO на Au только в случае малых размеров кластеров золота.

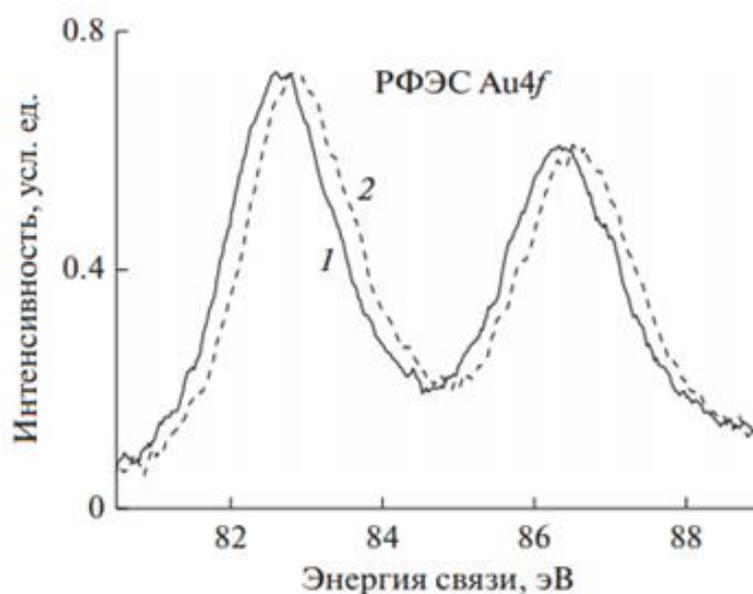


Рисунок 4.7 - РФЭС-спектры Au 4f с эффективным покрытием золота 0,2 монослоя и средним размер кластера 3 нм на поверхности свеженапыленной (1) и облученной (2) подложки LiF

В подтверждение предположения о формировании молекулярного комплекса $\text{C-O-O}^*\text{-Au/F-центр}$, получены спектры термопрограммируемой реакции (ТПР) молекул CO, адсорбированных на наноразмерных кластерах золота в системах Au/LiF/Mo(110) с облученным и необлученным фторидом лития. На рисунке 4.8 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_2)), для сравнения также приведен термодесорбционный спектр CO_2 на поверхности Au/TiO₂ (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 [104]. Основной пик при 180 К в спектре системы Au на свеженапыленной пленке LiF соответствует десорбции CO (спектр 3).

Настройка масс-спектрометра на сигнал $m/z = 44$ (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/TiO₂ при 140 К (спектр 2). По-видимому, CO_2 удерживается на поверхности Au/TiO₂ прочнее, чем на поверхности Au/(LiF–F). Очевидное различие заключается в том, что для Au/TiO₂ температура десорбции CO_2 повышается на 23 К. Сопоставление полученных результатов с ИК-спектром ($\text{CO} + \text{O}_2$)/Au/(LiF–F) (рисунок 4.6, спектр 5) доказывает сделанное выше предположение о том, что полоса при 2225 см^{-1} соответствует некоему интермедиату (например, C–O–O*), образующемуся уже при 95 К. Тот факт, что для системы Au на свеженапыленной пленке LiF не удалось зарегистрировать термодесорбционный сигнал 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 см^{-1} (рисунок 4.6, 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. В пользу более эффективного окисления молекул CO на центрах Au–F свидетельствует и геометрия адсорбции CO на этих центрах: наклонная или параллельная

ориентация молекулярной оси к поверхности и, следовательно, более сильное взаимодействие с ней, ускоряет реакцию на поверхности [116]. Существенное влияние размера кластера Au на эффективность окисления подтверждается при сопоставлении ТПР-спектра CO_2 (рисунок 4.8, спектр 1) и спектра CO , адсорбированного на поверхности кластеров золота большего эффективного размера (70 нм, рисунок 4.8, спектр 5).

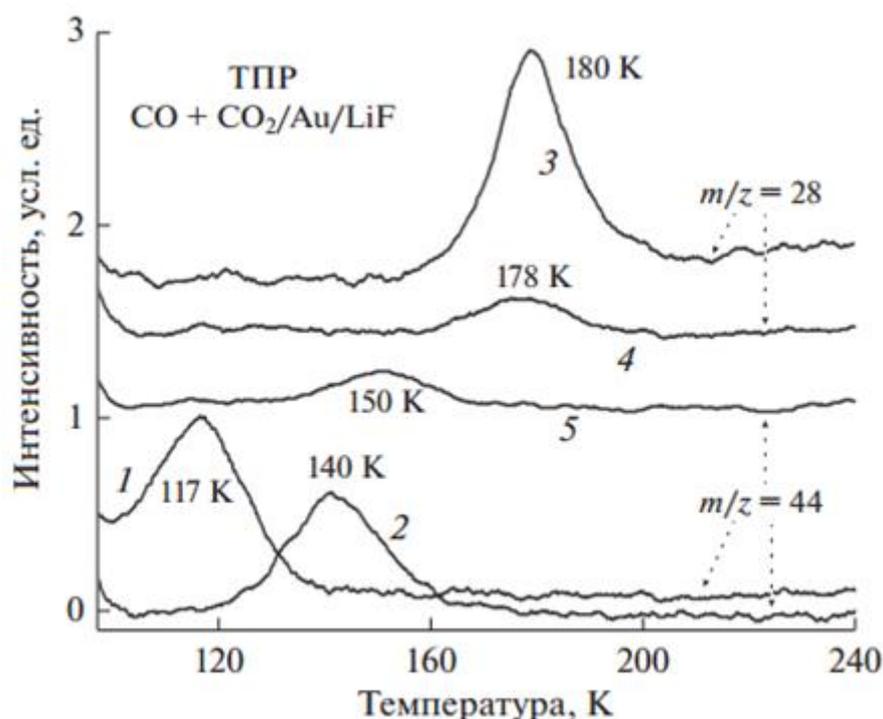


Рисунок 4.8 – ТПР-спектры CO_2 (1, 2, 5) и CO (3, 4) системы $\text{CO}/\text{Au}/\text{LiF}$, находящейся в атмосфере кислорода при 10^{-7} Торр. Спектры 1 (CO_2) и 3 (CO) кластеров золота при эффективном покрытии 0.2 монослоя на облученной и необлученной пленке LiF соответственно. Для сопоставления приведен спектр 2 системы $\text{CO}/\text{Au}/\text{TiO}_2$. Десорбция CO (спектр 4) и CO_2 (5) с поверхности кластеров Au на облученной пленке LiF при эффективном покрытии Au 0,2 и 5,0 монослоев соответственно

В присутствии крупных кластеров золота окисление CO значительно замедляется. Уменьшение интенсивности десорбционного сигнала CO_2

сопровождается повышением температуры десорбции от 117 до 150 К (спектры 1 и 5). Это доказывает сделанное предположение о ключевой роли F-центров в процессе окисления CO. Влияние зарядового состояния F-центра на адсорбированный металлический кластер Au ослабевает с увеличением размера кластера, тем самым снижая эффективность окисления молекулы CO на его поверхности. Более эффективное окисление молекул CO наблюдается и для системы CO/Au/TiO₂, в которой подложка имеет нестехиометрический состав, как видно из рисунка 4.9. Интенсивность термодесорбционного сигнала CO₂ на поверхности Au/TiO_x ($x < 2$) существенно выше того, что наблюдается для стехиометрической системы Au/TiO₂.

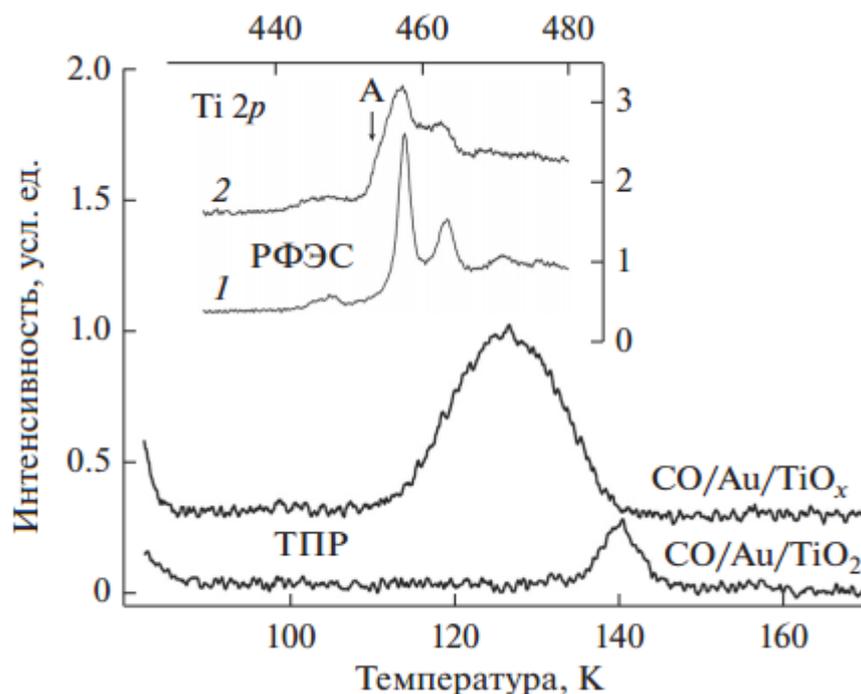


Рисунок 4.9 – ТПР-спектры CO систем CO/Au/TiO₂ и CO/Au/TiO_x ($x < 2$) и соответствующие РФЭ-спектры стехиометрического TiO₂ (1) и нестехиометрического TiO_x, $x < 2$ (2) диоксида титана (вставка)

Эти данные можно расценивать как подтверждение ключевой роли анионных вакансий в процессе окисления молекул CO на поверхности Au/LiF и Au/TiO₂. В пользу сделанных в настоящей работе выводов могут

свидетельствовать результаты недавних исследований процессов взаимодействия NO_2 с поверхностью наночастиц золота, нанесенных на поверхность высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ) [117] и стабилизации частиц серебра на ВОПГ [118]. Было показано, что формирование дефектов поверхности ионной бомбардировкой приводит к повышению активности адсорбированных частиц золота, аналогично тому, как это происходит в случае LiF и TiO_2 , и повышению устойчивости нанесенных наночастиц серебра.

Выводы по главе 4

1. Анализ распределения фотодесорбированных молекул NO с поверхности Pt(111) и Pt(100) по энергиям вращательного, колебательного и поступательного движений на основе предложенной импульсной модели десорбции, позволяет получить времена жизни промежуточных возбужденных состояний. В возбужденном состоянии молекула NO на поверхности совершает наклонные колебания с углом отклонения молекулярной оси от нормали к поверхности, достигающем 55 град. Решающую роль в процессе фотоиндуцированной десорбции молекулы играют 2π - и 5σ -орбитали молекулы.

2. Наноразмерные кластеры золота, нанесенные на поверхность пленки LiF, обогащенной анионными вакансиями в результате ее электронной бомбардировки, обладают повышенной активностью в реакции низкотемпературного (120 K) окисления молекул оксида углерода. Если пленка LiF не содержит F-центры, то окисление CO практически не наблюдается. Аналогичный результат получен и для системы CO/Au/TiO₂. Окисление CO протекает с большей скоростью на наночастицах золота, нанесенных на пленку оксида титана нестехиометрического состава (TiO_x, x<2). Наблюдаемые особенности указывают на ключевую роль анионных вакансий, в частности F-центров, на процесс окисления молекул CO на поверхности Au/LiF и Au/TiO₂.

3. В условиях сверхвысокого вакуума на поверхности оксида молибдена MoO₂ с субмонослойной концентрацией анионных вакансий при температуре подложки 95 K под воздействием лазерного излучения с энергией фотонов 6.4 eV происходит эффективное формирование метанола из углекислого газа и воды. Ключевыми являются процессы адсорбции и активации связей молекул CO₂ и H₂O на дефектах поверхности подложки, усиленные воздействием фотонов.

ОБЩИЕ 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ЭОС – электронная Оже-спектроскопия

РФЭС – рентгеновская электронная спектроскопия

СВВ – сверхвысокий вакуум

ФСД – фотостимулированная десорбция

ТПД – температурно-программируемая десорбция

ТПР – температурно-программируемая реакция

АСМ – атомно-силовая микроскопия

СТМ – сканирующая тунельная микроскопия

СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия

ИКС – инфракрасная спектроскопия

РСА – Рентгеноструктурный анализ

ДМЭ – дифракция медленных электронов

ПТСРП – протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения

ТДС – термодесорбционная спектроскопия

ПЭТФ – полиэтилентерефталат

УФС – ультрафиолетовая спектроскопия

ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Picone A. Reactive metal–oxide interfaces: A microscopic view / A. Picone, M. Riva, A. Brambilla, A. Calloni, G. Bussetti, M. Finazzi, F. Ciccacci, L. Duò // *Surface Science Reports*. – 2016. – V. 71. – P. 32-76.
2. Honkala K. Tailoring oxide properties: An impact on adsorption characteristics of molecules and metals / K. Honkala // *Surface Science Reports*. – 2014. – V. 69. – P. 366-388.
3. Franchy R. Growth of thin, crystalline oxide, nitride and oxynitride films on metal and metal alloy surfaces / R. Franchy // *Surface Science Reports*. – 2000. – V. 38. – P. 195–294.
4. Biswas A. Atomically flat single terminated oxide substrate surfaces / A. Biswas, Chan-Ho Yang, R. Ramesh, Y. H. Jeong // *Progress in Surface Science*. – 2017. – V. 92. – P. 117-141.
5. Hovel H. Morphology and electronic structure of gold clusters on graphite: Scanning-tunneling techniques and photoemission / H. Hovel I. Barke // *Progress in Surface Science*. – 2006. – V. 81. – P. 53-111.
6. Henrich V.E. *The Surface Science of Metal Oxides* / V.E. Henrich, P.A. Cox, – Cambridge: Cambridge University Press, U.K. – 1994. – 452 p.
7. Lide D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition* / Lide D.R. – CRC Press: Boca Raton. – 2007. – 2640 p.
8. Pan J.M. Ultrathin reactive metal films on TiO₂(110): growth, interfacial reaction and electronic structure of chromium films / J.M. Pan, U. Diebold, L. Zhang, T.E. Madey // *Surface Science*. – 1993. – V. 295. – P. 411-426.
9. Pan J.M. Structural study of ultrathin metal films on TiO₂ using LEED, ARXPS and MEED / J.M. Pan, U. Diebold, L. Zhang, and T.E. Madey // *Surface Science*. – 1993. V. 291. – P. 381 - 394.
10. Pan J.M. Ultrathin Fe films on TiO₂(110): Growth and reactivity / J.M. Pan, T.E. Madey // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1993. – V. 11. – P. 1667-1674.

11. Pan J.M. The encapsulation of Fe on TiO₂(110) / J.M. Pan, T.E. Madey // *Catalysis Letters*. – 1993. – V. 20. – P. 269-274.
12. Dake L.S. Properties of aluminum overlayers on chemically modified TiO₂(110) surfaces / L.S. Dake, R.J. Lad // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1995. – V. 13. – P. 122-126.
13. Zhang Z. Electronic interactions in the vanadium/TiO₂(110) and vanadia/TiO₂(110) model catalyst systems / Z. Zhang, V.E. Henrich // *Surface Science*. – 1992. – V. 277. – P. 263-272.
14. Zhao X.A. Reaction of thin metal films with crystalline and amorphous Al₂O₃ / X.A. Zhao, E. Kolawa, M-A. Nicolet // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1986 – V. 4. – 3139-3141.
15. Ohuchi F.S. Electronic Structure and Chemical Reactions at Metal–Alumina and Metal–Aluminum Nitride Interfaces / F.S. Ohuchi, M. Kohyama // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1991. – V. 74. – P. 1163-1187.
16. Imaduddin S. Aluminum deposition on NiO(100): growth, structure and composition of the interface Author links open overlay panel / S. Imaduddin, R.J. Lad // *Surface Science*. – 1993. – V. 290. P. 35-44.
17. Schick M. Introduction to Wetting Phenomena / M. Schick // *Journal Liquids at Interfaces, Les Houches Session XLVIII, Elsevier, Amsterdam*. – 1990 – P. 415-497.
18. Adamson A.W. *Physical Chemistry of Surfaces* / A.W. Adamson, A.P. Gast // Wiley. – 1997. – Ed. 6 – 808 pp.
19. Overbury S. H. Surface composition of binary systems. Prediction of surface phase diagrams of solid solutions / S.H. Overbury, P.A. Bertrand, G.A. Somorjai // *Chemical Reviews*. – 1975. – V. 75. –P. 547-560.
20. Chatain D. Wetting and interfacial bonding in ionocovalent oxide-liquid metal systems / D. Chatain, L. Coudurier, N. Eustathopoulos // *Revue Physics*. – 1988. – V. 23. – P. 1055-1064.

21. Chatain D. Adhesion thermodynamique dans les systems non-reactifs metal liquide-alumine / D. Chatain, L. Coudurier, N. Eustathopoulos // *Journal de Chimie Physique*. – 1986. – V. 83. – P. 561-729.
22. Sangiorgi R. Wettability and Work of Adhesion of Nonreactive Liquid Metals on Silica / R. Sangiorgi, M.L. Muolo, D. Chatain. N. Eustathopoulos // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1988. – V. 71. – P. 742-748.
23. Chatain D. Estimation du travail d'adhesion et des angles de contact dans les systemes non reactifs metal-oxyde ionocovalen / D. Chatain, I. Rivollet, N. Eustathopoulos // *Journal de Chimie Physique*. – 1987. –V. 84. – P. 201-203.
24. Rivollet I. Mouillabilite de l'alumine monocristalline par l'or et l'etain entre leur point de fusion et 1673 K / I. Rivollet, D. Chatain, N. Eustathopoulos // *Acta Metallurgica* – 1987. – V. 35. – P. 835-844.
25. Didier F. The van der Waals contribution to the adhesion energy at metal-oxide interfaces / F. Didier, J. Jupille // *Surface Science*. – 1994. – V. 314. – P. 37-384.
26. Stoneham A.M. Systematics of metal-insulator interfacial energies: A new rule for wetting and strong catalyst-support interactions / A.M. Stoneham // *Applications of Surface Science*. – 1983. – V. 14. – P. 249-259.
27. Naidich J.V. The wettability of solids by liquid metals / J.V. Naidich // *Progress in Surface and Membrane Science*. – 1981. – V. 14. – P. 553-584.
28. Argile C. Adsorbed layer and thin film growth modes monitored by Auger electron spectroscopy / C. Argile G.E. Rhead // *Surface Science Reports*. – 1989. – V. 10. – P. 277-356.
29. Peden C.H.F. Metal/metal-oxide interfaces: A surface science approach to the study of adhesion / C.H.F. Peden, K.B. Kidd, N.D. Shinn // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1991. – V. 9. – P. 1518-1524.
30. Nakamura J. Does CO₂ dissociatively adsorb on Cu surfaces / Nakamura, J.; Rodriguez, J. A.; Campbell, C. T. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1989. – V. 1. – P. 149-160.

31. Daw M.S. Model of metallic cohesion: The embedded-atom method / M.S. Daw // *Physical Review B*. – 1989. – V. 39. – P. 7441- 7452.
32. Onishi H. Atom-resolved observation of Na ensembles activating CO₂ adsorption on a TiO₂(110)-(1×1) surface as the genesis of basic sites / H. Onishi, Y. Iwasawa // *Catalysis Letters*. – 1996. – V. 38. –P. 89-94.
33. Onishi H., Modification of surface electronic structure on TiO₂(110) and TiO₂(441) by Na deposition / H. Onishi, T. Aruga, C. Egawa, Y. Iwasawa // *Surface Science*. – 1988. – V. 199. – P. 54-66.
34. Hayden B.E. An ellipsometric study of potassium adsorption on TiO₂(110) / B.E. Hayden, G.P. Nicholson // *Surface Science*. – 1992. – V. 274. - 277-286.
35. Hardman P.J., Electronic structure effects of potassium adsorption on TiO₂(100) / P.J Hardman, R. Casanova, K. Prabhakaran, C.A. Muryn, P.L. Wincott, G. Thornton // *Surface Science*. – 1992. – V. 269/270. – P. 677-681.
36. Prabhakaran K. Alkali-metal-to-substrate charge transfer in TiO₂(100) c(2×2)K. / K. Prabhakaran, D. Purdie, R.Casanova, C.A. Muryn, P.J. Hardman, P.L. Wincott, G. Thornton // *Physical Review B Condensed Matter*. – 1992. – V, 45. – P. 6969-6972.
37. Casanova R. Potassium adsorption on TiO₂(100) / R. Casanova, K. Prabhakaran, G. Thornton // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1991. – V. 3. – P. 91-92.
38. Purdie D. Potassium bond site in ZnO(0001) p(2×2) K / D. Purdie, C.A. Muryn, S. Crook, P.L. Wincott, G. Thornton, D.A Fischer // *Surface Science*. – 1993. – V. 290. – P. 680-684.
39. Taylor P. A. Alkali metal adsorption on ZnO (0001); anomalous behaviour of sodium / P.A. Taylor, B.J. Hopkins // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1978. – V. 11. – P. 643-646.
40. Leysen R. The interaction of cesium with clean ZnO surfaces / R. Leysen, B.J Hopkins, P. A.Taylor // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1975. – V. 8. – P. 907-916.

41. Murray P.W. Na adsorption sites on $\text{TiO}_2(110)-1\times 2$ and its 2×2 superlattice // P.W. Murray, N.G. Condon and G. Thornton. *Surface Science*. – 1995. – V. 323. – P. 281-286.
42. Grant A.W. Cesium adsorption on $\text{TiO}_2(110)$ / A. Grant, C.T. Campbell // *Physical Review B*. – 1997. – V. 55. – P. 1844-1851.
43. Ernst K.H. Growth model for metal films on oxide surfaces: Cu on $\text{ZnO}(0001)-\text{O}$ / K.H. Ernst, A. Ludviksson, R. Zhang, J. Yoshihara and C.T. Campbell // *Physical Review B*. – 1993. – V. 47. – P. 13782-13793.
44. Ashcroft N.W. *Solid State Physics* / N.W. Ashcroft, N.D. Mermin // Saunders College Publishing, Harcourt College Publishers. – 1976. – 826 p.
45. Zurcher P. Photoemission determination of dipole layer and VB-discontinuity formation during the MBE growth of gallium arsenide on germanium(110) / P. Zurcher, R.S. Bauer // *Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1983. – V. 1. – P. 695-700.
46. Monch W. On the physics of metal-semiconductor interfaces / W. Monch // *Reports on Progress in Physics*. – 1990. – V. 53. – P. 221-278.
47. Gopel W. Chemisorptions and charge transfer at ionic semiconductor surface / W. Gopel // *Progress in Surface Science*. – 1985. – V. 20. – P. 9-103.
48. Egelhoff W. F. Core-level binding-energy shifts at surfaces and in solids / W.F. Egelhoff // *Surface Science Reports*. – 1987. – V. 6. – P. 253-415.
49. Campbell C.T. *Bimetallic Surface Chemistry* / C.T. Campbell // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 1990. – V. 41. – P. 775-837.
50. Didziulis S.V. Chemistry of copper overlayers on zinc oxide single-crystal surfaces: model active sites for copper/zinc oxide methanol synthesis catalysts / S.V. Didziulis, K.D. Butcher, S.L. Cohen and E.I. Solomon // *Journal of the American Chemical Society*. – 1989. – V. 111. – P. 7110–7123.
51. Monch W. On the physics of metal-semiconductor interfaces / W. Monch // *Reports on Progress in Physics* – 1990 – V. 53 – P. 221.

52. Urano T. Atomic and Electronic Structure of Ultrathin Iron Film on MgO(001) Surface / T. Urano, T. Kanaji. // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1988. – V. 57. – P. 3403-4310.
53. Bauer E. A comparison of the initial growth of metal layers on Mo(110) and W(110) surfaces / E. Bauer, H. Poppa. // *Thin Solid Films* – 1984. – V. 121. – P. 159-173.
54. Yoshihara J. Cu films on a Zn-terminated ZnO(0001) surface: structure and electronic properties / J. Yoshihara, J.M. Campbell, C.T. Campbell // *Surface Science*. – 1998. – V. 406. - P. 235-245.
55. Onishi H. Photoelectron spectroscopic study of clean and CO adsorbed Ni/TiO₂ (110) interfaces / H. Onishi, T. Aruga, C. Egawa, Y. Iwasawa // *Surface Science*. – 1990. – V. 233. –P. 261-268.
56. See, A.K. Electronic properties of ultrathin Cu and Fe films on TiO₂(110) studied by photoemission and inverse photoemission / See A.K., Bartynski R.A. // *Physical Review B*. – 1994. – V. 50. – P. 12064-12072.
57. Altman E.I. A comparison of the desorption of CO from Pt and Rh particles on α -Al₂O₃(0001) / E.I. Altman R.J. Gorte // *Surface Science*. – 1988. – V. 195. – P. 392-402.
58. Freund H.-J. Adsorption and reaction of molecules on surfaces of metal—metal oxide systems / H.-J. Freund, B. Dillmann, D. Ehrlich, M. HaBel, R.M. Jaeger, H. Kuhlenbeck, C.A. Ventrice, F. Winkelmann, S. Wohlrab, C. Xu // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1993, - V. 82. – P. 143-169.
59. Baumer M. The Growth and Properties of Pd and Pt on Al₂O₃/NiAl(110) / M, Baumer J. Libuda, A. Sandell, H.-J. Freund, G. Graw, T. Bertrams, H. Neddermeyer // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. – 1995. – V. 99. – P. 1381.
60. Хубежов С.А. Способ получения пленок и пластинок оксида титана IV TiO₂ –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.

61. 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.

62. Tvauri I.V. Fundamental background of improving the design and performance of Au/TiO₂ 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.

63. Silaev I.V. Photoinduced conversion of carbon dioxide and water molecules to methanol on the surface of molybdenum oxide MoO_x ($x < 2$) / 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.

64. Григоркина Г.С. Исследование межфазных границ в системах Ag/TiO₂, Au/TiO₂, Ag/MoO₃, Au/MoO₃ / 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. Магкоев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2016. – № 8. – С. 100-104.

65. 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.

66. 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.

67. Magkoev T.T. Adsorption of MgO on Mo(110) / T.T. Magkoev, G.G. Vladimirov // *Physica Status Solidi (a) – Applications and Materials Science*. – 1994. – V. 142. – P. 51-60.
68. Магокев Т.Т. Формирование и свойства плёночных систем диэлектрик/металл / Т.Т. Магокев, Г.Г. Владимиров, Г.А. Румп // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 1988. – № 12. – С. 88-92.
69. Magkoev T.T. Alumina vapour condensation on Mo(110) surface and adsorption of copper and gold atoms on the formed oxide layer / T.T. Magkoev, K. Christmann, A.M.C. Moutinho, Y. Murata // *Surface Science*. – 2002. – V. 515. – P. 538–552.
70. Somorjai G.A. Centenary Lecture. Molecular ingredients of heterogeneous catalysis / G.A. Somorjai // *Journal Chemical Society Reviews*. – 1984. – V. 13. – P. 321-327.
71. Allen G.C. High resolution 1 mm auger electron spectra of some first row transition elements / G.C. Allen, P.M. Tucker, R.K. Wild // *Surface Science*. – 1977. – V. 68. – P. 469-478.
72. Chen J.G. Significant N-O Bond Strengthening upon the Interaction of NO with Coadsorbed Oxygen on Ni(111) / J.G. Chen, W. Erley, H. Ibach // *Vacuum*. – 1990. – V. 41. – P. 74-75.
73. Blyholder G. Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide / G. Blyholder. // *Journal of Physical Chemistry*. – 1964. – V. 68. – P. 2772-2778.
74. Doyen G. Theory of carbon monoxide chemisorption on transition metals / G. Doyen, G. Ertl. // *Surface Science*. – 1974. – V. 43. – P. 197-229.
75. Wimmer E. Catalytic promotion and poisoning: all-electron local-density-functional theory of CO on Ni(001) surfaces coadsorbed with K or S / E. Wimmer, C.L. Fu, A.J. Freeman. // *Physical Review Letters*. – 1985. - V. 55. – P. 2618-2621.
76. Magkoev T.T. Variation of adatom to substrate charge transfer value along the first-row transition metal series on Mo(110) / T.T. Magkoev, K. Christmann, P.

Lecante, A.M.C. Moutinho // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – V. 14. – P. 273-279.

77. 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, Т.Т. Магкоев // *Журнал физической химии*. – 2016. – Т. 90. – С. 1115-1118.

78. Peremans A. CO and CO⁺ photodesorption from Pt(001) at 193 nm / A. Peremans, K. Fukutani, K. Mase, Y. Murata // *Physical Review B*. – 1993. – V. 47. – P. 4135-4138.

79. Fukutani K. Adsorption and desorption of no and CO on a Pt(111) - Ge surface alloy / K. Fukutani, Т.Т. Магкоев, Y. Murata, K. Terakura. // *Surface Science*. – 1996. – V. 363. – P. 185-194.

80. Buntin S.A. State resolved evidence for hot carrier driven surface reactions: Laserinduced desorption of NO from Pt (111) / S.A. Buntin, L.J. Richter, R.R. Cavanagh, D.S. King // *The Journal of Chemical Physics*. – 1989. – V. 91 – P. 6429-6446.

81. Gadzuk J.W. Laser-excited hot-electron induced desorption: a theoretical model applied to NO/Pt (111) / J.W. Gadzuk, L.J. Richter, S.A. Buntin, D.S. King, R.R. Cavanagh // *Surface Science*. – 1990. – V. 235. – P. 317-333.

82. Hasselbrink E. Coupling of the rotational and translational degrees of freedom in molecular DIET: A classical trajectory study / E. Hasselbrink // *Chemical Physics Letters*. – 1990. – V. 170. – P. 329.

83. Menzel, D. Desorption from metal surfaces by low-energy electrons / D. Menzel, R. Gomer // *Journal of Chemical Physics*. – 1964. – V. 11. – P. 3311.

84. Redhead P.A. Interaction of slow electrons with chemisorbed oxygen / P.A. Redhead // *Canadian Journal of Physics*. – 1964. – V. 42. – P. 886-905.

85. Murata Y. Bending vibration of NO on Pt(111) at the intermediate-excited state in photostimulated desorption / Y. Murata, K. Fukutani // *Journal of Molecular Structure*. – 1995. – V. 352/353. – P. 519-523.

86. Magkoev T.T. Interaction of ultraviolet photons with NONi(111) / T.T. Magkoev, K. Fukutani, Y. Murata, K. Terakura // *Surface Science*. – 1996. – V. 363. – P. 281-288.

87. Силаев И.В. Фотоиндуцированное преобразование молекул углекислого газа и воды в метанол на поверхности оксида молибдена MoO_x ($x < 2$) / 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. Магкоев // *Письма в Журнал технической физики*. – 2016. – Т. 42. – С. 96-101.

88. Lyle M.J. Molecular adsorption and methanol synthesis on the oxidized Cu/ZnO(0001) surface / M.J. Lyle, O. Warschkow, B. Delley, C. Stampfl // *Surface Science*. – 2015. – V. 641. – P. 97-104.

89. Burghaus U. Surface chemistry of CO_2 – Adsorption of carbon dioxide on clean surfaces at ultrahigh vacuum / U. Burghaus // *Progress in Surface Science*. – 2014. – V. 89. – P. 161-217.

90. Radican K. Studies of the periodic faceting of epitaxial molybdenum oxide grown on Mo(110) / K. Radican, N. Berdunov, I.V. Shvets // *Physical Review B*. – 2008. – V. 77. – P. 85-417.

91. Ge Q. *New and Future Developments in Catalysis*. / Ed. S.L. Suib. Amsterdam: Elsevier. – 2013. – 659 p.

92. Ray M. Comparative study of water reactivity with Mo_2O_y^- and W_2O_y^- clusters: A combined experimental and theoretical investigation / M. Ray, S.E. Waller, A. Saha, K. Raghavachari, C.C. Jarrold // *Journal of Chemical Physics*. – 2014. – V. 141. – P. 104-310.

93. 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. Магкоев // *Кинетика и катализ*. – 2016. – Т. 57. – С. 800-806.

94. Haruta M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold / M. Haruta // *Catalysis Today*. – 1997. – V. 36. – P. 153-166.

95. Xu C. Characterization of metal clusters (Pd and Au) supported on various metal oxide surfaces (MgO and TiO₂) / C. Xu, W.S. Oh, G. Liu, D.Y. Kim, D.W. Goodman // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1997. – V. 15. – P. 1261-1268.
96. Fujishima A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena / A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk // *Surface Science Reports*. – 2008. – V. 63. – P. 515-582.
97. Zhao Z. Au/TiO₂/Ru(0001) model catalysts and their interaction with CO / Z. Zhao, T. Diemant, D. Rosenthal, K. Christmann, J. Bansmann, H. Rauscher, R.J. Behm // *Surface Science*. – 2006. – V. 600. – P. 4992-5003.
98. Honkala K. Tailoring oxide properties: An impact on adsorption characteristics of molecules and metals / K. Honkala // *Surface Science Reports*. – 2014. – V. 69. – P. 366-388.
99. Woll C. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces / C. Woll // *Progress in Surface Science*. – 2007. – V. 82. – P. 55-120.
100. Freund H.J. Metal-supported ultrathin oxide film systems as designable catalysts and catalyst supports / H.J. Freund // *Surface Science Perspectives*. – 2007. – V. 601. – P. 1438-1142.
101. Ammendola P. Alumina contribution to CO oxidation: A TPR and IR study / P. Ammendola, P.S. Barbatto, L. Lisi, G. Ruoppolo, G. Russo // *Surface Science*. – 2011. – V. 605. – P. 1812-1817.
102. Giordano L. CO adsorption on Rh, Pd and Ag atoms deposited on the MgO surface: a comparative ab initio study / L. Giordano, A.D. Vitto, G. Pacchioni, A.M. Ferrari // *Surface Science*. – 2003. – V. 540. – P. 63-75.
103. Magkoev T.T. Interaction of carbon monoxide and oxygen at the surface of inverse titania/Au model catalyst / T.T. Magkoev // *Surface Science*. – 2007. – V. 601. – P. 3143-3148.
104. 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. – С. 59-65.

105. Магкосв Т.Т. Формирование и эмиссионные свойства плёночных систем диэлектрик/металл / Т.Т. Магкосв, Г.Г. Владимиров, Г.А. Румп // Известия Академия Наук СССР, серия физическая. – 1988. – Т. 52. – С. 1476-1480.

106. Kolaczkiwicz J. Thermal desorption spectroscopy of Ni, Cu, Ag and Au from W(110) / J. Kolaczkiwicz, E. Bauer // Surface Science. – 1986. – V. 175. – P. 508-519.

107. Roberts J.G. Surface structural analysis of LiF(100) thin films grown on Pt(111) / J.G. Roberts, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai // Surface Science. – 2002. – V. 518. – P. 49-56.

108. Roy G. The electron energy loss spectra of some alkali halides in the band gap region / G. Roy, G. Singh, T.E. Gallon // Surface Science – 1985. – V. 152/153. – P. 1042-1050.

109. Golek F. Electron beam induced alteration of LiF thin films monitored by EELS / F. Golek, W.J. Sobolewski // Solid State Communications. – 1999. – V. 110. – P. 143-146.

110. Singh G. The electron energy loss spectrum of LiF in the band gap region / G. Singh, T.E. Gallon // Solid State Communications. – 1984. – V. 51. – P. 281-284.

111. Lord D.G. Auger emission and colour centres in lithium fluoride / D.G. Lord, T.E. Gallon // Surface Science. – 1973. – V. 36. – P. 606-621.

112. Lubezky A. IR spectral shifts and adsorption potentials of CO and N₂ adsorbed on LiF and LiCl / A. Lubezky, Y. Kozirovski, M. Folman // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1998. – V. 95. – P. 37-44.

113. Causa M. Regular adsorption of CO molecules on LiF(001) / M. Causa, R. Dovesi, F. Ricca // Surface Science. – 1993. – V. 280. – P. 1-13.

114. Chabal Y.J. Surface infrared spectroscopy / Y.J. Chabal // Surface Science Reports. – 1988. – V. 8. – P. 211–357.

115. Hoffmann F.M. Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules / F.M. Hoffmann // Surface Science Reports. – 1983. – V. 3. – P. 107– 192.

116. Somorjai G.A. Major Successes of Theory-and-Experiment-Combined Studies in Surface Chemistry and Heterogeneous Catalysis / G.A. Somorjai, Y.M. Li // Topics in Catalysis. – 2010. – V. 53. – P. 311-325.

117. Калинин А.В. Исследование методом РФЭС окисления золота диоксидом азота в модельных образцах Au/C / А.В. Калинин, М.Ю. Смирнов, А.В. Бухтияров, В.И. Бухтияров // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56. – С. 785-790.

118. Demidov D.V. Model Ag/HOPG catalysts: preparation and STM/XPS study / D.V. Demidov, I.P. Prosvirin, A.M. Sorokin, V.I. Bukhtiyarov // Catalysis Science & Technology. – 2011. – V. 1. – P. 1432-1439.