

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 539.233

ОСОБЕННОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ MgO(111) КАК ПОДЛОЖКИ  
ДЛЯ НАНЕСЕННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ Au В ПРОЦЕССАХ  
АДСОРБЦИИ И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ CO, NO, O<sub>2</sub>

© 2020 г. Т. Т. Магкоев<sup>a,b,\*</sup>, Г. С. Григоркина<sup>a</sup>, В. Б. Заалишвили<sup>b</sup>, О. Г. Бурдзиева<sup>b</sup>,  
Е. Н. Козырев<sup>b</sup>, Г. Э. Туаев<sup>b</sup>, К. Fukutani<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия

<sup>b</sup>Российская академия наук, Владикавказский научный центр, Геофизический институт, Владикавказ, Россия

<sup>c</sup>University of Tokyo, 153-8505, Tokyo, Japan

\*e-mail: t\_magkoev@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2019 г.

После доработки 13.06.2019 г.

Принята к публикации 18.06.2019 г.

Комплексом методов анализа поверхности в условиях сверхвысокого вакуума проведено сравнительное исследование процессов формирования наноразмерных кластеров золота на поверхности пленок MgO(111), с одной стороны, и MgO(100) – с другой, а также процессов адсорбции и взаимодействия молекул CO, NO, O<sub>2</sub> на поверхности соответствующих металлооксидных систем – Au/MgO(111) и Au/MgO(100). Показано, что частицы золота размером 2–3 нм, нанесенные на поверхность пленки MgO(111), приобретают эффективный положительный заряд в результате переноса электронной плотности в сторону подложки для стабилизации некомпенсированного дипольного момента полярной поверхности MgO(111). Такое состояние данной металлооксидной системы проявляется в более эффективном процессе окисления молекул CO, как кислородом, так и соадсорбированными молекулами NO, по сравнению с системой на основе неполярной поверхности MgO(100).

*Ключевые слова:* адсорбция и взаимодействие молекул, оксид углерода, оксид азота, кислород, металлооксидные системы, наноразмерные кластеры золота, оксид магния, методы анализа поверхности, сверхвысокий вакуум

DOI: 10.31857/S0044453720010203

В последнее время изучение металлооксидных систем, образованных нанесением наноразмерных кластеров металлов на поверхности оксидов, привлекает повышенный интерес благодаря особым физико-химическим свойствам таких систем, определяемых самим нанокластером металла, с одной стороны, и межфазной границей раздела металл/оксид – с другой [1, 2]. Атомная структура и электронное состояние нанесенных кластеров металлов определяется состоянием оксидной подложки. Изменяя последнее тем или иным образом, можно настраивать свойства металлического кластера, границы раздела металл/оксид и, тем самым, свойства системы в целом. Такая настройка может иметь существенную прикладную значимость, в частности, при разработке металлооксидных гетерогенных катализаторов с новыми или улучшенными свойствами [3]. С учетом этого, было бы интересным в качестве оксидной подложки выбрать объект, обладающий присущей ему особенностью, например,

оксид магния с ориентацией поверхности полярной грани – MgO(111). Данная поверхность кристалла MgO является нестабильной вследствие некомпенсированного дипольного момента и релаксирует с образованием фасеток стабильной структуры MgO(100) [4]. В виде же тонкой пленки структура MgO(111) может быть сформирована на ориентирующей подложке с близкими параметрами решетки. В качестве такой подложки может быть использована поверхность кристалла Mo(110) [4–6]. В отличие от свойств неполярных граней MgO – (100), (110), адсорбционные свойства поверхности MgO(111) остаются практически неизученными. В связи с этим, цель настоящей работы – установление характера адсорбции и взаимодействия молекул оксида углерода (CO), оксида азота (NO) и кислорода (O<sub>2</sub>) на поверхности системы, образованной нанесением наноразмерных кластеров Au на поверхность MgO(111). Для более наглядного установления особенностей, присущих MgO(111), проведено сопоставле-

ние с результатами, полученными в настоящей же работе для поверхности MgO(100).

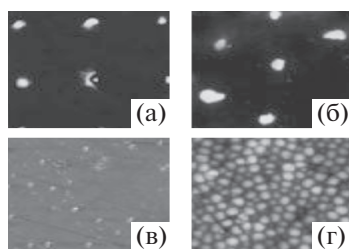
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проведены в трехуровневой сверхвысоковакуумной системе на основе установки VG Escalab MkII с использованием методов электронной оже-спектроскопии (ЭОС) на основе однокаскадного анализатора цилиндрического зеркала с коаксиальной пушкой, дифракции медленных электронов (ДМЭ) с применением стандартной четырехсуточной полусферической электронной оптики, инфракрасной фурье-спектроскопии (ИКС), термодесорбционной спектроскопии (ТДС) с применением квадрупольного масс-спектрометра НМТ Hiden Analytical, атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Omicron Nanoprobe) и метода тормозящего электронного пучка измерения работы выхода  $\phi$  (метод Андерсона). Метод ИКС на основе прибора Nicolet-Nexus 860 реализован в геометрии скользящего  $p$ -поляризованного луча (угол падения на исследуемую поверхность 85 градусов), позволяющей регистрацию колебательных мод адсорбированных молекул, обладающих ненулевым динамическим дипольным моментом вдоль нормали к поверхности. Пленки оксида магния различной поверхностной ориентации формировались на поверхности подложек Mo(110) и Mo(100) термическим напылением из ячейки Кнудсена сверхчистого оксида (99.999%). Выбор кристалла Mo в качестве ориентирующей подложки для роста оксида магния обусловлен близостью параметров их кристаллических решеток. Скорость роста пленки оксида магния определялась количеством напыляемого вещества, измеряемым кварцевым резонатором, и сопоставлением с ослаблением интенсивности оже-сигнала подложки Mo MNV. Покрытие (Θ) MgO принималось равным одному эквивалентному монослою (Θ = 1 MLE) при поверхностной концентрации частиц  $n = 1.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . По данным ДМЭ при скорости роста пленки оксида магния 0.5 MLE/мин на поверхности Mo(100), поддерживаемой при температуре 600 К, пленка приобретает структуру MgO(100) при покрытии, превышающем 2 MLE (рис. 1а). Напыление на поверхность Mo(110) при тех же условиях приводит к формированию структуры MgO(111) (рис. 1б). При этом структура поверхности MgO(111), в отличие от MgO(100), сохраняется при толщине пленки, не превышающей 6 MLE. При больших толщинах структура MgO(111) разупорядочивается вследствие ослабления ориентирующего влияния подложки с формированием фасеток более стабильной структуры MgO(100). Атомы Au наносилились на поверхность пленки оксида магния, поддерживаемой при комнатной температуре, термическим напылением из ячейки Кнудсена

(чистота навески Au: 99.9999%). Поверхностная концентрация атомов Au определялась кварцевым резонатором и контролировалась по ослаблению оже-линии подложки, O KVV. Поверхностная концентрация  $1.45 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  принималась равной одному эквивалентному монослою 1 MLE Au. Как видно из результатов АСМ-измерений (рис. 1в, 1г), эффективный размер кластеров Au при покрытии 0.07 MLE составляет 2–3 нм (в), а при покрытии 30 MLE – 90–100 нм (г). Формирование трехмерных островков Au на поверхности пленок MgO толщиной в 6 монослоев и выше согласуется с литературными данными. Согласно обобщениям, приведенным в обзоре Нилиуса [7], общепринята следующая точка зрения: для массивных оксидов или их пленок толщиной более 2–3 монослоев, сформированных на металлических подложках, преимущественным механизмом роста служит формирование трехмерных металлических кластеров, начиная с самых малых покрытий. Для пленок же толщиной 2–3 монослоя первоначально формируются двумерные металлические кластеры, что обусловлено эффективным переносом заряда из металлической подложки на металлический кластер посредством туннелирования сквозь тонкую оксидную прослойку. Образующиеся таким образом отрицательные ионы, например, Au<sup>-</sup> на поверхности MgO/Ag(100), более эффективно взаимодействуют с подложкой, что приводит к преимущественному формированию двумерных кластеров. В целом, считается, что толщина оксидной прослойки играет одну из ключевых ролей в настройке морфологии нанесенных кластеров металлов и каталитической активности металлооксидных систем [8]. Для изучения адсорбции оксида углерода (CO), оксида азота (NO) и кислорода (O<sub>2</sub>) на поверхности формируемых металлооксидных систем соответствующие газы высокой степени чистоты напускались в сверхвысоковакуумную камеру через высокоточные вакуумные натекатели. Время выдержки в атмосфере газа при парциальном давлении 10<sup>-6</sup> Торр в течение 1 с принималось равным экспозиции газа 1 Ленгмюр: 1L = = 10<sup>-6</sup> Торр с. Держатель образцов, на котором смонтированы кристаллы Mo(110) и Mo(100), позволял их охлаждение до температуры 90 К и прогрев до 2700 К.

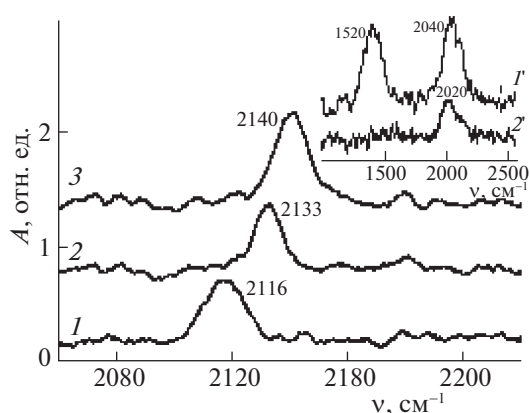
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Морфология пленок Au на поверхности MgO(100) и MgO(111) при указанных покрытиях Au качественно подобна. Вместе с тем, несмотря на это подобие, электронные состояния кластеров Au, нанесенных на MgO(111) и MgO(100), заметно отличаются. Это наиболее заметно для кластеров малых размеров, о чем свидетельствует поведение колебательных свойств адсорбированных молекул



**Рис. 1.** Картины ДМЭ для пленок MgO толщиной 2 MLE, сформированных на поверхности Mo(100) (а) и Mo(110) (б), поддерживаемых при температуре 600 К. АСМ-изображения пленок Au, нанесенных на поверхность MgO(111), поддерживаемой при комнатной температуре при покрытии Au 0.07 MLE (в) (размер раstra  $24 \times 24$  нм) и 3 MLE (г) (размер раstra  $2100 \times 2100$  нм).

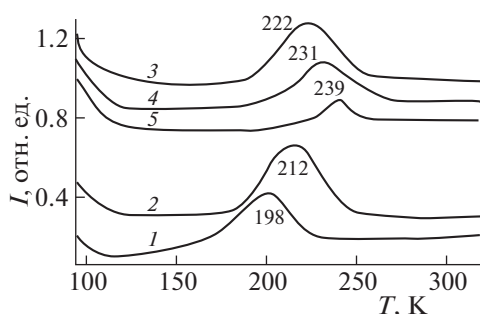
СО, выступающих в роли пробных частиц. В качестве примера на рис. 2 приведены ИК-спектры при адсорбции молекул СО на поверхности кластеров Au при покрытии 0.07 MLE на MgO(111) (спектр 2) и MgO(100) (спектр 1), поддерживаемых при температуре 90 К и экспозиции СО 50 L. Как видно, значения волновых чисел СО на поверхности Au/MgO(100) (кривая 1) и Au/MgO(111) (кривая 2) заметно различаются. В последнем случае наблюдается фиолетовый сдвиг на  $17 \text{ см}^{-1}$ . Принимая во внимание модель Блухолдера [9] хемосорбции СО на поверхности металлов, можно считать, что обратный перенос заряда от металла на разрыхляющую  $2\pi^*$ -орбиталь молекулы СО для системы Au/MgO(111) меньше, чем для Au/MgO(100). Это может быть обусловлено меньшей плотностью валентного заряда Au, связанного с MgO(111). Причиной такого понижения величины валентного заряда Au может быть его перенос в сторону MgO(111) как способ стабилизации некомпенсированного дипольного момента этой полярной грани [10]. Это приводит к тому, что кластеры Au малых размеров (2–3 нм) на поверхности MgO(111) приобретают эффективный положительный заряд. Подобная ситуация наблюдается и в ряде работ, рассмотренных в обзоре Нилиуса [7]. Например, кластеры Au на поверхности полярной грани пленки FeO(111) приобретают положительный заряд в результате электронного переноса с Au  $6s$ -уровня в подложку. Это является, как указывает автор, наиболее эффективным способом стабилизации полярной поверхности оксида. В случае же неполярных подложек, например, MgO(100) или  $\text{Al}_2\text{O}_3(1000)$ , кластеры Au приобретают отрицательный заряд вследствие соответствующего перераспределения электронной плотности между анионом кислорода и металлом при образовании хемосорбционной связи [7, 8]. Ситуация, подобная последней, реализуется и для кластеров Au на поверхности



**Рис. 2.** Инфракрасные фурье-спектры в области внутримолекулярных колебаний молекул СО, адсорбированных на поверхности систем Au/MgO(100) (1), Au/MgO(111) (2) и после адсорбции кислорода на поверхность системы СО/Au/MgO(111) (3). Во всех случаях адсорбция молекул газов осуществлялась при температуре подложки 90 К. Экспозиция СО и  $\text{O}_2$  составляет 50 и 100 L соответственно. На вставке приведены ИК-спектры, соответствующие экспозиции СО на предварительно выдержанной в атмосфере NO до экспозиции 100 L системе Au/MgO(111) (спектр 1') при 90 К. Спектр 2' соответствует этой же системе после ее отжига до температуры 300 К.

MgO(100) с высокой плотностью анионных вакансий (F-центров) [11]. Внутримолекулярная колебательная частота молекул СО, адсорбированных на поверхности такой системы смещена в красную область по сравнению со случаем, когда в качестве оксидной подложки использована поверхность бездефектного кристалла MgO(100). Такое красное смещение, как указывают авторы [11], свидетельствует о более эффективном заполнении разрыхляющей  $2\pi^*$ -орбитали СО отрицательно заряженным кластером Au, связанным с F-центром.

Для изучения возможных проявлений состояния кластеров Au на полярной поверхности MgO(111), с точки зрения реализации тех или иных превращений адсорбированных молекул, системы СО/Au/MgO подвергались воздействию кислорода посредством контролируемого заполнения СВВ-камеры до парциального давления не выше  $10^{-6}$  Торр. На рис. 2 приведен ИК-спектр, соответствующий насыщающей экспозиции кислорода 100 L на поверхности системы СО/Au/MgO(111), поддерживаемой при температуре 90 К (спектр 3). Очевидной особенностью при этом является сдвиг колебательного волнового числа СО от 2133 до  $2140 \text{ см}^{-1}$ . Такой фиолетовый сдвиг величины  $\lambda$  свидетельствует о том, что соадсорбция кислорода приводит к дальнейшему понижению электронной плотности на разрыхляющей орбитали  $2\pi^*$  СО. Для объяснения такого



**Рис. 3.** Термодесорбционные спектры  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ), соответствующие системам ( $\text{O}_2 + \text{CO}$ ) на поверхности  $\text{MgO}(100)$  (1) и  $\text{MgO}(111)$  (2), зарегистрированные при поддержании парциального давления кислорода на уровне  $10^{-6}$  Торр и скорости роста температуры образца 2 К/с; а также термодесорбционные спектры  $\text{CO}_2$ , соответствующие системам, образованным адсорбцией 100 L CO на предварительно выдержанных в атмосфере NO до экспозиции 100 L системам Au/MgO(111) (3) и Au/MgO(100) (4), поддерживаемым при температуре 90 K. Спектр 5 соответствует  $m/z = 28$  (CO), сопровождающему сигнал  $\text{CO}_2$  для системы Au/MgO(111) (спектр 3).

сдвига волнового числа можно предположить, что происходит диссоциативная адсорбция кислорода, так что электронная плотность с орбитали  $2\pi^*$  смещается в сторону более электроотрицательного уровня O  $2p$  по механизму, предложенному в работе [12].

Термодесорбционные спектры, соответствующие величине  $m/z = 44$  ( $\text{CO}_2$ ) для соадсорбированной системы ( $\text{O}_2 + \text{CO}$ )/Au на поверхности  $\text{MgO}(100)$  (спектр 1) и  $\text{MgO}(111)$  (спектр 2), зарегистрированные при парциальном давлении кислорода  $10^{-6}$  Торр и при скорости роста температуры 2 К/с, приведены на рис. 3. Как видно, наноразмерные кластеры золота, нанесенные на обе подложки, активны в плане окисления молекул CO, хотя эффективность системы с участием  $\text{MgO}(111)$  существенно выше. Это обусловлено особыми свойствами, которые частицы Au приобретают на поверхности полярной подложки, в частности, их эффективным положительным зарядом. Последнее, по данным [13, 14], приводит к более эффективному притяжению молекулярной орбитали CO  $4\sigma$  к положительно заряженной частице Au. Это, наряду с довольно интенсивным взаимодействием адсорбированной молекулы CO с кислородом, проявляемым в сдвиге волнового числа CO при соадсорбции с  $\text{O}_2$  (рис. 2, спектр 3), приводит к образованию интермедиа, преобразующегося в  $\text{CO}_2$  при дальнейшей термической активации.

Особенности, отличающие наноразмерные кластеры Au на поверхности  $\text{MgO}(111)$  от массивных металлических адсорбентов, проявляются и

при совместной адсорбции молекул CO и NO. ИК-спектр, соответствующий системе, образованной адсорбцией CO на предварительно выдержанной в атмосфере NO до экспозиции 100 L системе Au/MgO(111), приведен на рис. 2 (вставка, спектр 1). Наблюдаются две основные линии поглощения в спектральных областях, соответствующих внутримолекулярным колебаниям NO ( $1520 \text{ см}^{-1}$ ) и CO ( $2040 \text{ см}^{-1}$ ), причем для CO наблюдается фиолетовый сдвиг по сравнению с величиной, характерной для адсорбции на поверхности кристаллов золота различной атомной структуры [15, 16]. Последнее может быть связано с указанным выше эффективным положительным зарядом нанесенных на  $\text{MgO}(111)$  наноразмерных кластеров золота, снижающим эффект заполнения разрыхляющей молекулярной  $2\pi^*$ -орбитали. Для NO, наоборот, частота молекулярных колебаний, хотя и в меньшей степени, но смещена в красную область.

Такое различие может быть связано с различием кратности связи в молекулах CO и NO и ее трансформацией при хемосорбции [17]. Прогрев системы усиливает данную тенденцию, приводя к дальнейшему красному сдвигу частоты колебаний NO, сопровождающему процесс ослабления внутримолекулярной связи и, в конечном итоге, диссоциацию молекулы. Выделяющийся при этом кислород, как и в описанном выше случае ( $\text{CO} + \text{O}_2$ ), приводит к окислению соадсорбированных молекул CO. Об этом свидетельствует соответствующий термодесорбционный спектр, основной сигнал которого –  $m/z = 44$  ( $\text{CO}_2$ ) (рис. 3, спектр 3). Такая же ситуация имеет место и для кластеров Au близкой морфологии на поверхности  $\text{MgO}(100)$ , однако в этом случае, как видно из соответствующего термодесорбционного спектра (рис. 3, спектр 4), эффективность окисления заметно меньше. Такое различие может быть связано с разным состоянием частиц Au на поверхности  $\text{MgO}(111)$  и  $\text{MgO}(100)$ , а также с более эффективным процессом диссоциации NO за счет более активной аккомодации образующихся атомов N как реализации механизма стабилизации полярной поверхности  $\text{MgO}(111)$ . Последнее, в свою очередь, может приводить к изменению состояния частиц Au на поверхности и, как следствие, к снижению эффективности процесса окисления CO за счет молекул NO. Об этом свидетельствуют, в частности, довольно заметные сигналы CO в термодесорбционном (рис. 3, спектр 5) и инфракрасном (рис. 2, вставка, спектр 2) спектрах, сохраняющиеся после реализации процесса взаимодействия ( $\text{NO} + \text{CO}$ ).

Таким образом, частицы золота размером 2–3 нм, нанесенные на поверхность пленки  $\text{MgO}(111)$ , приобретают эффективный положительный заряд в результате переноса электронной

плотности в сторону подложки для стабилизации некомпенсированного дипольного момента полярной поверхности MgO(111). Такое состояние данной металлооксидной системы проявляется в более эффективном процессе окисления молекул СО как кислородом, так и соадсорбированными молекулами NO, по сравнению с системой с участием неполярной поверхности MgO(100).

Работа выполнена при поддержке госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект СОГУ № 3.9281.2018) и Российского научного фонда в рамках проекта № 19-47-02010.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J., Medlin J.W. // Surf. Sci. Rep. 2018. V. 73. № 4. P. 117.
2. Picone A., Riva M., Brambilla A. et al. // Surf. Sci. Rep. 2016. V. 71. № 1. P. 32.
3. Nilius N., Cörper A., Bozdech G. et al. // Progr. Surf. Sci. 2011. V. 67. № 1. P. 99.
4. Xue M., Guo Q. // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. № 8. P. 054705.
5. He J.-W., Estrada C.A., Corneille J.S. et al. // Surf. Sci. 1992. V. 261 № 1. P. 164.
6. Grigorkina G.S., Ramonova A.G., Kibizov D.D. et al. // Solid State Commun. 2017. V. 257. № 1. P. 16.
7. Nilius N. // Surf. Sci. Rep. 2009. V. 64. № 12. P. 595.
8. Giordano L., Pacchioni G. // Accounts Chem. Res. 2011. V. 44. № 11. P. 1244.
9. Blyholder G. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 1. P. 277.
10. Goniakowski J., Noguera C. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. № 7. P. 16120.
11. Woon B., Hakkinen H., Landman U. et al. // Science. 2005. V. 307. P. 403.
12. Doyen G., Ertl G. // Surf. Sci. 1974. V. 43. № 1. P. 197.
13. Ferullo R.M., Fuente S.A., Belelli P.G. et al. // Surf. Sci. 2009. V. 603. № 4. P. 1262.
14. L. Giordano L., Vitto A.D., Pacchioni G., Ferrari A.M. // Surf. Sci. 2003. V. 540 № 1. P. 63.
15. Carabineiro S.A.C., Nieuwenhuys B.E. // Gold Bulletin. 2009. V. 42. № 1. P. 288.
16. Hoffmann F.M. // Surf. Sci. Rep. 1983. V. 3. № 2–3. P. 107.
17. Zhdanov V.P., Kasemo B. // Surf. Sci. Rep. 1997. V. 29. № 2. P. 31.