

02;11

Адсорбция молекул оксидов углерода и азота на поверхности системы Ni/MgO(111)

© Т.Т. Магкоев, А.М. Туриев, Н.И. Цидаева, Д.Г. Пантеев

Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова,
362025 Владикавказ, Россия
e-mail: t_magkoev@mail.ru

(Поступило в Редакцию 24 ноября 2008 г.)

Совместная адсорбция молекул оксидов углерода (CO) и азота (NO) на поверхности кластеров никеля нанометровых размеров, образованных на тонкой пленке оксида магния MgO(111), сформированной на грани Mo(110) в условиях сверхвысокого вакуума, исследована методами отражательной инфракрасной спектроскопии (ИКС) и термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Обнаружено, что адсорбция молекул NO существенно изменяет состояние первоначально адсорбированных молекул CO. На основе анализа ТДС и ИК-спектров сделан вывод о том, что адсорбция молекул NO стимулирует поверхностную миграцию молекул CO с поверхности металлических кластеров на границу раздела между кластером и оксидом, сопровождаемую уменьшением угла наклона молекулярной оси к поверхности.

PACS: 73.21.Ac, 79.60.Dp, 82.33.Nk, 82.65.+r

Введение

Большое внимание, уделяемое в последнее время изучению адсорбции атомов и молекул на поверхности металлических кластеров нанометровых размеров, сформированных на оксидных подложках, обусловлено широким практическим применением, которое находят системы металл–оксид в различных областях науки и технологии: микро- и нанoeлектронике, материаловедении, квантовой электронике, гетерогенном катализе и других направлениях [1].

За последнее десятилетие с применением методов анализа поверхности проведены довольно интенсивные исследования свойств систем, образующихся при адсорбции молекул газов (преимущественно CO и NO) на контролируемым образом формируемых металлических кластерах на поверхности оксидов с хорошо определенным составом, структурой и стехиометрией (модельных систем) [2]. Было обнаружено, что во многих случаях свойства молекул, адсорбированных на металлических кластерах, существенно отличаются от свойств, наблюдаемых при адсорбции соответствующих молекул на поверхности соответствующего массивного кристалла. Предполагается, что такое различие обусловлено, с одной стороны, особыми свойствами малых кластеров по сравнению с массивным кристаллом, с другой — влиянием межфазовой границы раздела между кластером и оксидом.

Несмотря на то что многие свойства систем рассматриваемого типа достаточно хорошо изучены, имеется необходимость проведения дальнейших исследований в силу, по крайней мере, следующих причин. Во-первых, в подавляющем большинстве выполненных к настоящему времени исследований адсорбционных свойств модельных систем рассматривается лишь один молекулярный адсорбат (например, CO или NO). В то же время

изучение совместной адсорбции может оказаться весьма полезным для углубления понимания свойств изучаемых систем. Во-вторых, практически не изученной остается полярная грань оксида магния MgO(111) в качестве подложки для формирования металлических кластеров, несмотря на то что эта грань кристалла обладает довольно уникальными особенностями по сравнению с ее неполярными гранями. Возможность контролируемого формирования структуры этой грани в тонкой пленке, сформированной на поверхности металлического кристалла, достаточно хорошо установлена [3,4]. В связи с этим целью настоящей работы является изучение совместной адсорбции молекул CO и NO на поверхности кластеров Ni, образованных на пленке MgO(111), сформированной на грани (110) кристалла молибдена. Одним из наиболее эффективных методов исследования свойств таких молекулярных адсорбционных систем является метод инфракрасной спектроскопии, сочетающий в себе высокую чувствительность и неразрушающий характер воздействия.

Экспериментальная часть

Измерения были проведены в сверхвысоковакуумной камере (давление остаточных газов — 10^{-10} Torr), оборудованной стандартным фурье-спектрометром, адаптированным для измерения колебаний молекул на поверхности при скользких углах падения и регистрации (85°) и квадрупольным масс-спектрометром для измерения спектров термодесорбции. Контроль за формированием пленки оксида магния и адсорбированных на ее поверхности кластеров Ni осуществлялся с помощью электронной оже-спектроскопии (ЭОС) с использованием двухкаскадного цилиндрического анализатора с коаксиальной электронной пушкой, и метода дифракции

медленных электронов (ДМЭ) с применением четырехрешеточной электронной оптики. Низкоэнергетическая электронная пушка ДМЭ использовалась и для контроля за изменением работы выхода при калибровке поверхностной концентрации атомов Ni.

Формирование пленки MgO(111) на поверхности Mo(110) осуществлялось посредством известного способа окисления потока термически испаряемых атомов магния в атмосфере кислорода при парциальном давлении 10^{-7} Торр при температуре подложки 900 К [3,4]. Эта нестабильная в обычных условиях полярная грань оксида магния формируется в виде тонкой пленки на поверхности Mo(110) вследствие ориентирующего влияния гексагональной атомной симметрии подложки. Максимальная толщина пленки с данной ориентацией, которой удалось достичь, составляла 5 мономолекулярных слоев MgO. Кластеры Ni формировались на поверхности пленки оксида магния термическим напылением атомов Ni при температуре подложки 600 К. Повышенная температура подложки выбрана для достижения равновесной состояния структуры и распределения островков на поверхности.

Для калибровки потока атомов Ni исследовались свойства подробно изученной системы Ni–Mo(110): сверхструктура рефлексов ДМЭ, работа выхода, концентрационная зависимость оже-сигналов подложки (Mo MNV) и адсорбата (Ni LVV) [5]. Эффективный размер кластеров Ni оценивался из концентрационной зависимости отношения оже-сигналов Ni LVV и O KLL [6]. Для перемешивающихся систем с равномерным распределением размеров островков такая оценка находится в качественном согласии с данными, получаемыми методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [1,2]. Адсорбция молекул CO и NO осуществлялась посредством напуска соответствующих очищенных газов в вакуумную камеру до парциального давления, не превышающего $5 \cdot 10^{-8}$ Торр. Температура подложки при адсорбции молекул составляла 85 К. Пониженная температура подложки необходима для того, чтобы избежать диссоциации молекулярных адсорбатов на поверхности Ni. Величина экспозиции газов измерена в лэнгмюрах ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Торр} \cdot \text{s}$).

Результаты и их обсуждение

Серия ИК-спектров поглощения, полученных при адсорбции молекул CO (кривая 1) и последующей адсорбции NO (кривые 2–7) на поверхности системы Ni–MgO(111), приведены на рис. 1. Спектр CO состоит из двух линий поглощения при значениях волнового числа (ν) 1837 и 2026 cm^{-1} . С учетом результатов исследования атомной структуры кластеров ряда переходных металлов на поверхности оксидов методами СТМ и микроскопии атомных сил, свидетельствующих о предпочтительности формирования фасеток со структурой наиболее плотноупакованной грани [2], можно

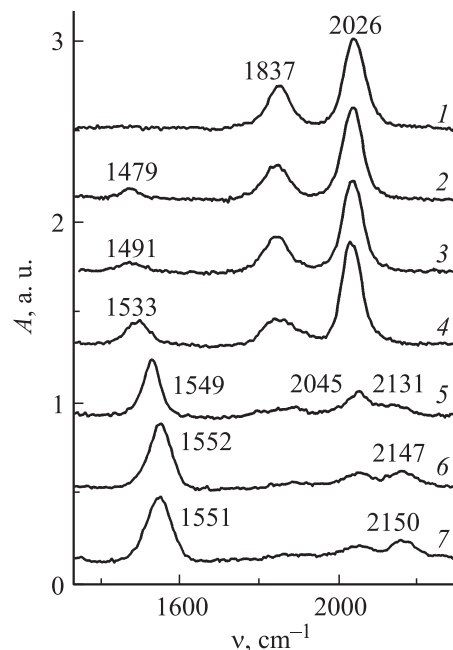


Рис. 1. Инфракрасные спектры при повышении поверхностной концентрации молекул оксида азота на поверхности системы Ni–MgO(111)–Mo(110) с преадсорбированными молекулами оксида углерода при экспозиции 2L. Экспозиция NO (L): 1 — 0; 2 — 0.5; 3 — 1.0; 4 — 1.5; 5 — 2.0; 6 — 2.5; 7 — 3.0. Толщина пленки оксида магния составляет приблизительно 20 Å. Средний размер (d) кластеров Ni — 120 Å. Температура подложки при адсорбции молекул NO и CO — 8.5 K.

предположить, что указанные линии поглощения соответствуют адсорбции CO на кластерах с атомной структурой Ni(111). При адсорбции NO на поверхности Ni–MgO(111) с преадсорбированными молекулами CO в спектре инфракрасной спектроскопии (ИКС) появляется новая линия поглощения при 1479 cm^{-1} , которая с увеличением экспозиции NO возрастает по интенсивности, смещаясь в сторону больших значений ν (кривые 2–7). Такое поведение качественно подобно тому, которое наблюдается при адсорбции NO на поверхности массивного кристалла Ni(111) [7].

Как видно из рис. 1, при экспозиции NO, не превышающей 2L, колебательные линии CO не претерпевают существенных изменений: наблюдается лишь незначительный рост интенсивности высокочастотной и соответствующий спад интенсивности низкочастотной линии поглощения без заметного изменения значения волнового числа (кривые 2–4). Кардинальное изменение колебательных линий CO происходит при достижении экспозиции NO в 2L (кривая 5). Интенсивность обеих линий поглощения существенно уменьшается, сопровождаясь их сдвигом в сторону больших значений ν и появлением новой линии поглощения при 2131 cm^{-1} . Дальнейшее увеличение покрытия NO приводит к увеличению интенсивности этой линии и росту ее волнового числа до 2150 cm^{-1} . Одновременно с этим уменьшается

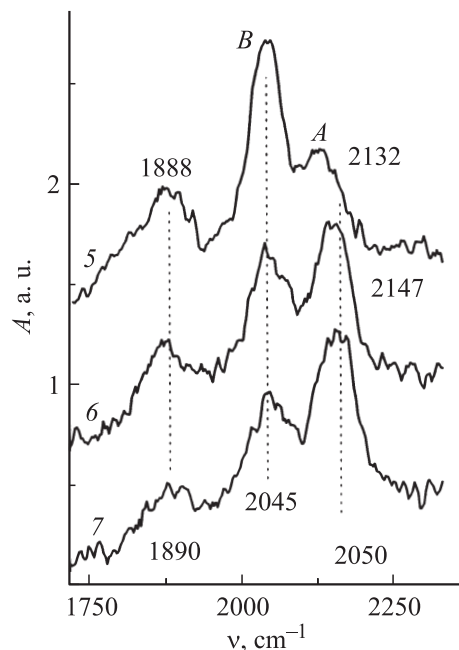


Рис. 2. Инфракрасные спектры, соответствующие кривым 5, 6 и 7 рис. 1, в высокочастотной области, более наглядно иллюстрирующие динамику интенсивности и частоты колебательной особенности „А“.

интенсивность линии поглощения („B“), первоначально расположенной при 2045 cm^{-1} , что более наглядно иллюстрируется на рис. 2.

Вместе с тем поведение линий поглощения NO с ростом покрытия молекул NO практически не чувствительно к наличию на поверхности преадсорбированных молекул CO. Качественно такое поведение близко к наблюдаемому при адсорбции NO на поверхности чистого кристалла Ni(111). Указанное различие в поведении колебательных линий NO и CO позволяет предположить, что степень взаимного влияния соадсорбированных молекул NO и CO друг на друга различна. Колебательные свойства молекул CO существенно трансформируются, в то время как свойства NO не проявляют заметной чувствительности к наличию молекул CO. Для того чтобы выяснить происхождение линии, обозначенной символом „А“ (см. рис. 2), колебательные спектры измерены с использованием молекул CO с изотопом ^{13}C . Было обнаружено, что все линии поглощения, приведенные на рис. 2, систематически смещаются на 35 cm^{-1} в сторону меньших значений волновых чисел. Такое поведение свидетельствует о том, что линия „А“ обусловлена молекулами CO, а не другими частицами, которые могли бы образоваться на поверхности. При этом представляется несколько необычным, что волновое число линии „А“ превышает соответствующее значение для молекул CO в газовой фазе — 2140 cm^{-1} .

Для более однозначной интерпретации полученных результатов проведены дополнительные исследования методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС).

Термодесорбционные спектры для систем, соответствующих ИК-спектрам, приведенным на рис. 1 (кривые 1 и 7), изображены на рис. 3 (кривые 1 и 2 соответственно). Видно, что несмотря на то что интенсивность ИК-линии поглощения существенно уменьшается после адсорбции NO (кривые 1 и 7 на рис. 1), количество адсорбированных молекул, как следует из сопоставимых интенсивностей линий ТДС (рис. 3, кривые 1 и 2), заметно не уменьшается. В то же время форма ТДС-спектра заметно трансформируется при переходе от системы, содержащей только адсорбированные молекулы CO, к системе, в которой добавлены молекулы NO. Это проявляется в уменьшении интенсивности высокотемпературного пика „B“ при 480 K и, главным образом, в появлении новой десорбционной линии „А“ при температуре 380 K.

Из сопоставления ТДС- и ИК-спектров можно предположить, что один и тот же тип частиц ответствен за появление как колебательных, так и десорбционных особенностей, обозначенных символом „А“. Сопоставимость значений интенсивности десорбционных линий ^{13}CO до и после адсорбции NO указывает на то, что наблюдаемое при этом кардинальное уменьшение интенсивности ИК-линии поглощения CO при адсорбции NO обусловлено не уменьшением поверхностной концентрации CO (например, десорбцией), а трансформацией свойств молекул на поверхности. Можно предположить, по крайней мере, две причины, ответственные за наблюдаемое уменьшение интенсивности ИК-линии

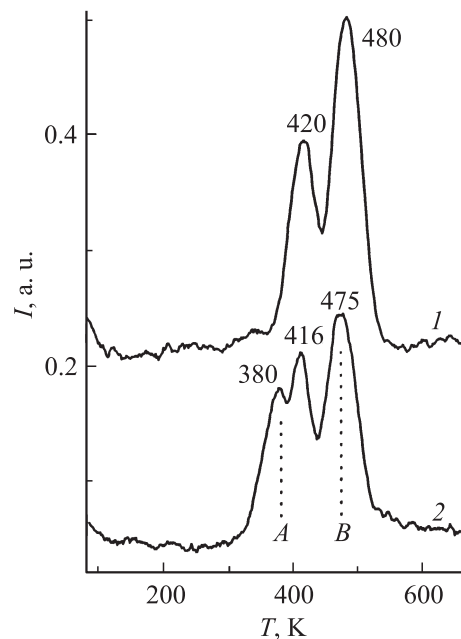


Рис. 3. Термодесорбционные спектры ^{13}CO для системы $^{13}\text{CO-Ni-MgO(111)}$ при экспозиции ^{13}CO в 2 L до (кривая 1) и после адсорбции NO при экспозиции в 3 L (кривая 2). Толщина пленки оксида магния составляет приблизительно 20 \AA . Средний размер $\langle d \rangle$ кластеров Ni — 120 \AA . Температура подложки при адсорбции молекул NO и CO — 85 K.

поглощения CO при адсорбции NO: 1) уменьшение динамических дипольных моментов молекул, имеющих нормальные поверхности составляющие (метод ИКС в использованной конфигурации чувствителен только к этим компонентам); 2) изменение центра и/или геометрии адсорбции молекул CO.

Ослабление эффективности ИК-поглощения может быть обусловлено тем, что молекулы CO, первоначально ориентированные перпендикулярно поверхности, после адсорбции NO приобретают наклонную геометрию адсорбции. Такое изменение, однако, как видно из рис. 1 (кривая 5), происходит только при достижении определенной поверхностной концентрации NO, соответствующей экспозиции 2L. Наряду с этим в спектре появляется новая колебательная особенность „А“ (кривые 5–7). До величины экспозиции 1.5L колебательные особенности CO не претерпевают заметных изменений (рис. 1, кривые 1–4). Такая стабильность спектров CO наряду с указанной выше стабильностью колебательных особенностей NO к наличию преадсорбированных молекул CO свидетельствует о том, что до экспозиции 1.5L взаимное влияние CO и NO незначительно.

Адсорбция NO не приводит к изменению центра или геометрии адсорбции CO, что в противном случае привело бы к значительному изменению волнового числа ИК-линий поглощения CO. Существующее в такой системе диполь-дипольное взаимодействие приводит лишь, как видно из рис. 1, к изменению на 4 см^{-1} волнового числа CO и изменению интенсивности линий на 7%. Яркое выраженное изменение ИК-спектров при экспозиции NO в 2L и выше является свидетельством кардинальных изменений свойств адсорбированных молекул CO. Уменьшение интенсивности линии „B“ приблизительно на порядок (рис. 1, кривая 5) можно отнести за счет того, что при больших покрытиях, когда происходит уплотнение адсорбированного слоя NO, молекулярная ось CO приобретает наклонную к плоскости поверхности геометрию адсорбции за счет возросшего диполь-дипольного отталкивания. Подобный эффект, хотя и в менее ярко выраженной форме, по-видимому, имеет место и для молекул NO, поскольку стационарное значение $\nu(\text{NO}) = 1551\text{ см}^{-1}$ при насыщающей экспозиции (3L) (рис. 1, кривая 7) несколько меньше соответствующего значения ν на поверхности чистого кристалла никеля [7].

Появление новой высокочастотной линии поглощения „А“ (см. рис. 1, 2) может быть результатом изменения частью молекул CO центра адсорбции, вызванного последующей адсорбцией NO. Принимая во внимание то, что волновое число этой линии (2150 см^{-1}) выше соответствующего значения ν для CO не только на поверхности граней металлического Ni, но и молекул CO в газовой фазе, можно предположить, что она обусловлена молекулами CO, адсорбированными на границе раздела между кластерами Ni и оксидом магния. В пользу данного предположения свидетельствуют и измеренные зависимости отношения R интенсивностей линий „А“ и „B“ ($R = I_A/I_B$) в ТДС- и ИК-спектрах

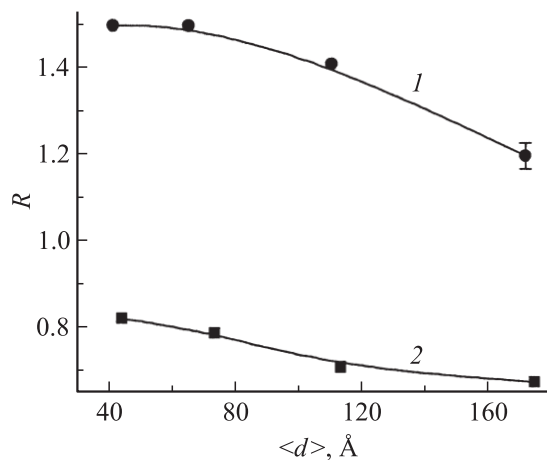


Рис. 4. Зависимость величины R отношения интенсивности линии „А“ к линии „B“ для ИК (кривая 1) и ТДС (кривая 2) спектров от эффективного размера кластеров Ni $\langle d \rangle$.

в зависимости от эффективного размера кластера $\langle d \rangle$. Соответствующие зависимости приведены на рис. 4.

Видно, что в обоих случаях значения R увеличиваются с уменьшением размеров кластеров. Общий периметр межфазовой границы кластер–оксид возрастает с уменьшением эффективного размера кластеров, приводя таким образом к увеличению относительной заселенности этой области адсорбированными молекулами CO, что и приводит к наблюдаемому росту значения R . Такому эффекту поверхностной диффузии молекул CO с поверхности металлического кластера на межфазовую границу раздела может способствовать довольно сильное локальное электрическое поле, которое существует на границе раздела кластером и полярной поверхностью оксида [8].

Смещенные на границу раздела молекулы CO связаны с атомами Ni, которые находятся в непосредственном контакте с поверхностью оксида. Для таких атомов, согласно результатам экспериментальных исследований [9,10] и теоретических расчетов [11,12], заряд валентной электронной оболочки заметно поляризуется в сторону оксида, в ряде случаев приводя к ионизации адатома. Можно предположить, что подобная ситуация имеет место и в данном случае, поскольку волновое число линии „А“ близко к соответствующему значению для молекул CO, адсорбированных на поверхности NiO — 2154 см^{-1} [13]. Такое соответствие является дополнительным подтверждением сделанного предположения об индуцированной адсорбцией NO смещении части молекул CO с поверхности металлических кластеров Ni на границу в раздела металл–оксид. При сопоставлении приведенных данных с результатами предыдущего исследования совместной адсорбции молекул NO и CO на поверхности массивного кристалла Ni(111) [14], очевидно, что в последнем случае вызванное адсорбцией NO изменение колебательных свойств CO не столь значительно, как в данном случае. Такое различие является еще одним свидетельством в пользу уникальности свойств

металлических кластеров нанометровых размеров по сравнению со свойствами соответствующих массивных металлов [1,2].

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы“ (государственный контракт № 02.552.11.7035 с Федеральным агентством по науке и инновациям).

Список литературы

- [1] *Henry C.R.* // Surf. Sci. Rep. 1998. Vol. 31. N 1. P. 231–325.
- [2] *Freund H.-J.* // Surf. Sci. 2002. Vol. 500. N 1–3. P. 271–299.
- [3] *Wu M.-C., Corneille J.S., Estrada C.A., He J.-E., Goodman D.W.* // Chem. Phys. Lett. 1991. Vol. 182. N 5. P. 472–478.
- [4] *Magkoev T.T., Vladimirov G.G., Remar D., Moutinho A.M.C.* // Solid State Commun. 2002. Vol. 122. N 2. P. 341–346.
- [5] *Kolaczkiwicz J., Bauer E.* // Surf. Sci. 1984. Vol. 144. N 2. P. 495–512.
- [6] *Ossicini S., Memeo R., Ciccacci F.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1985. Vol. 3. N 1. P. 387–392.
- [7] *Brown W.A., King D.A.* // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. N 7. P. 2578–2595.
- [8] *Goniakowski J., Noguera C.* // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60. N 23. P. 16 120–16 128.
- [9] *Magkoev T.T., Christmann K., Moutinho A.M.C., Murata Y.* // Surf. Sci. 2002. Vol. 515. N 2. P. 538–552.
- [10] *Magkoev T.T., Murata Y.* // Phys. Stat. Sol. (b). 2001. Vol. 223. P. R3–R5.
- [11] *Mattsson A.E., Jennison D.R.* // Surf. Sci. 2002. Vol. 520. N 3. P. L611–L618.
- [12] *Lodziana Z., Norskov J.K.* // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115. N 24. P. 11 261–11 267.
- [13] *Bandara A., Dobashi S., Kubota J., Onda K., Wada A., Domen K., Hirose C., Kano S.* // Surf. Sci. 1997. Vol. 387. N 1–2. P. 312–319.
- [14] *Chen J.C., Erley W., Ibach H.* // Surf. Sci. 1989. Vol. 224. N 1. P. 215–221.