

УДК 544.723.5

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ ВОДЫ С МОНОСЛОЙНОЙ ПЛЕНКОЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ – $Al_2 - xO_3 - y$

© 2020 г. Т. Т. Магкоев^{a, b, *}, Г. С. Григоркина^a, В. Б. Заалишвили^b,
О. Г. Бурдзиева^b, Е. Н. Козырев^b, Г. Э. Туаев^b, К. Fukutani^c

^aСеверо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ, 362025 Россия

^bРоссийская академия наук, Владикавказский научный центр, Геофизический институт,
Владикавказ, 362002 Россия

^cThe University of Tokyo, Tokyo, 153-8505 Japan

*e-mail: t_magkoev@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2019 г.

После доработки 14.12.2019 г.

Принята к публикации 17.12.2019 г.

В условиях сверхвысокого вакуума методами ультрафиолетовой фотоэлектронной и термодесорбционной спектроскопии показано, что молекулы воды на поверхности монослойной пленки оксида алюминия, сформированной на Mo(110), и поддерживаемой при низкой температуре, диссоциируют, и при последующей термостимулированной рекомбинации десорбируются в виде молекул водорода, воды и кислорода. Появление нескольких каналов рекомбинации адсорбированных частиц обусловлено полным разложением молекул воды за счет метастабильного состояния монослойной оксидной пленки, обусловленной не до конца сформированными межионными связями $Al^{(3-x)+}-O^{(2-y)-}$ и особенностями взаимодействия с ней частиц H, O, OH.

Ключевые слова: адсорбция, тонкие пленки, оксид алюминия, разложение воды, методы анализа поверхности.

DOI: 10.31857/S1028096020060138

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы адсорбции и превращения молекул воды на поверхности твердых тел привлекают большое внимание, в частности, с точки зрения катализа: вода является реагентом важнейших реакций, таких как, например, реакция водяного газа, процесс Фишера–Тропша и др. [1–5]. При этом, ключевым моментом является диссоциация молекулы H_2O при адсорбции и образование соответствующих интермедиатов. Кроме того, процессы взаимодействия воды с поверхностью адсорбентов имеют и самостоятельное значения с точки зрения активации/пассивации катализатора при протонировании/гидроксилировании или реализации процессов частичного или полного расщепления воды для получения водорода и кислорода. Реализация процессов последнего типа вызывает особые затруднения, связанные с тем, что, зачастую, несмотря даже на полное разложение воды на поверхности соответствующим образом подобранного катализатора, конечная рекомбинация продуктов расщепления (H, O, OH) происходит с образованием воды, подавляя каналы образования H_2 и O_2 [3, 4]. Главной проблемой при этом является подбор активного в

этом плане адсорбента. В связи с этим, целью работы являлось установить тип и особенности адсорбента, который был бы активен с точки зрения разложения молекул воды и образования H_2 и/или O_2 . При этом, как следует из существующего в этом направлении активного задела, наиболее перспективными являются металлооксидные системы с особыми свойствами поверхности, связанными с контролируемым введением тех или иных дефектов, чужеродных атомов, структурных неоднородностей, размерных эффектов и др. [2–5]. В качестве такового в настоящей работе использована монослойная пленка оксида алюминия, сформированная на поверхности Mo(110) в условиях сверхвысокого вакуума. Ее выбор обусловлен тем, что такая пленка обладает рядом электронных и структурных особенностей, которые не реализуются в случае массивного материала, и которые определяют ее активность для ряда превращений атомов и молекул [6, 7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проведены в модифицированной сверхвысоковакуумной системе анализа по-

верхности VGS Escalab МП при давлении остаточных газов на уровне $(2-3) \times 10^{-10}$ Торр методами ультрафиолетовой (HeI) и рентгеновской ($AlK_{\alpha 1}$) фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС, РФЭС), электронной оже-спектроскопии (ЭОС), термодесорбционной спектроскопии (ТДС), измерения работы выхода методом Андерсона. Для фотоэлектронных измерений использован полу-сферический анализатор с использованием УФ-источника He I с энергией фотонов 20.4 эВ для УФЭС измерений и монохроматизированного рентгеновского излучения $AlK_{\alpha 1}$ с энергией фотонов 1486.6 эВ для РФЭС. Для ЭОС измерений применен этот же анализатор с использованием электронной пушки при энергии первичных электронов 3 кэВ. Термодесорбционные измерения проведены с использованием квадрупольного масс-спектрометра, электронно-оптическая ось которого ориентирована вдоль нормали к поверхности образца. Скорость роста температуры образца в процессе ТДС измерений составляла около 2 К/с. Пленка оксида алюминия на поверхности кристалла Mo(110) получалась *in-situ* термическим напылением сапфира высокой степени очистки (99.999%) с использованием ячейки Кнудсена. Скорость роста пленки, согласно степени ослабления интенсивности оже-сигнала, подложки Mo MNV и данным кварцевого микровзвешивания составляет около 0.03 ML/мин. За монослойное покрытие ($\Theta = 1$ ML) принималась поверхностная концентрация условных частиц " Al_2O_3 ", равная 1.40×10^{15} см⁻². Стабильная газовая фаза при испарении оксида алюминия состоит из частиц Al_2O и AlO , и формирование пленки на поверхности адсорбента происходит за счет их рекомбинации. Адсорбция воды на поверхность адсорбента осуществлялась посредством напуска водяного пара через высокоточный сверхвысоковакуумный клапан в камеру до давления 10^{-8} Торр. За единицу экспозиции водяного пара 1 Лэнгмюр (L) принималась величина равная произведению парциального давления H_2O 10^{-6} Торр на одну секунду: $1 L = 10^{-6}$ Торр · 1 с. Для исключения суперпозиции возможных термодесорбционных сигналов водорода, связанных с водой, с одной стороны, и остаточным газом — с другой, использовалась вода с изотопом водорода — дейтерием, D_2O (Sigma Aldrich).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Достаточно хорошим тестом на предмет установления, происходит ли диссоциация частиц оксида алюминия при их осаждении на поверхность Mo(110) является вид регистрируемого оже-спектра, поскольку низкоэнергетические линии Al LVV, соответствующие металлическому алюминию, с одной стороны, и оксиду алюминия — с

другой, существенно различаются. В данном случае при напылении оксида алюминия при всех исследованных покрытиях не зарегистрирована линия, соответствующая металлическому алюминию при энергии 68 эВ. Как видно из рис. 1а, при покрытии 0.05 ML и 2 ML в спектре наблюдается лишь межатомные переходы, соответствующие оксиду алюминия при энергии в области 55 эВ. Как показано ранее, в идентичных экспериментальных условиях пленка оксида алюминия растет в виде двумерного слоя и покрытия, близком к монослойному, полностью покрывает поверхность Mo(110) [6]. Вместе с тем, детальный анализ фото- и оже-электронных линий кислорода в субмонослойной области покрытий оксида алюминия свидетельствует о том, что электронное состояние ионов кислорода и алюминия отличается от такового, характерного для более толстых пленок или массивного оксида алюминия. Это видно, в частности, из рис. 1а, иллюстрирующего сдвиг энергии межатомного Al LVV оже-перехода в сторону больших значений кинетической энергии на 4 эВ для субмонослойной пленки (0.05 ML) по сравнению с более толстой пленкой (2 ML). Это указывает на то, что в частицах оксида алюминия, находящихся в непосредственном контакте с поверхностью Mo(110), происходит ослабление межзонной Al—O-связи за счет уменьшения степени ее поляризации от алюминия к кислороду. Такое ослабление обусловлено формированием хемосорбционных связей с подложкой за счет частичной разгибридации полярной межзонной связи Al_2O_3 . Другим фактором является то, что в случае монослойной пленки происходит нарушение трехмерной симметрии и координационного окружения ионов, характерного для массивного кристалла, что в свою очередь приводит к деформации углов связи и, соответственно, изменению электронной плотности в области анионов и катионов. На основе анализа тонкой структуры оже-спектров кислорода O KLL показано, что относительное уменьшение величины связывающего заряда в одиночных адсорбированных частицах оксида алюминия составляет порядка 30% и 15% для частиц в случае сплошной монослойной пленки, по сравнению с величиной заряда в толстой пленке ($\Theta > 2$ ML) или массивном кристалле [6]. Качественно эта тенденция просматривается и из различия энергетического положения фотоэлектронных линий O 1s кислорода для тонкой (кривая 1) и толстой (кривая 2) пленки (рис. 1б). Таким образом, монослойную пленку оксида алюминия $Al_{2-x}O_{3-y}$ можно рассматривать как метастабильное состояние, релаксирующее при ее дальнейшем росте и приобретающее свойства, близкие к свойствам массивного оксида при покрытии, превышающем 2 ML. Как таковая она представляет интерес в качестве адсорбента, потенциально обладающего новыми свой-

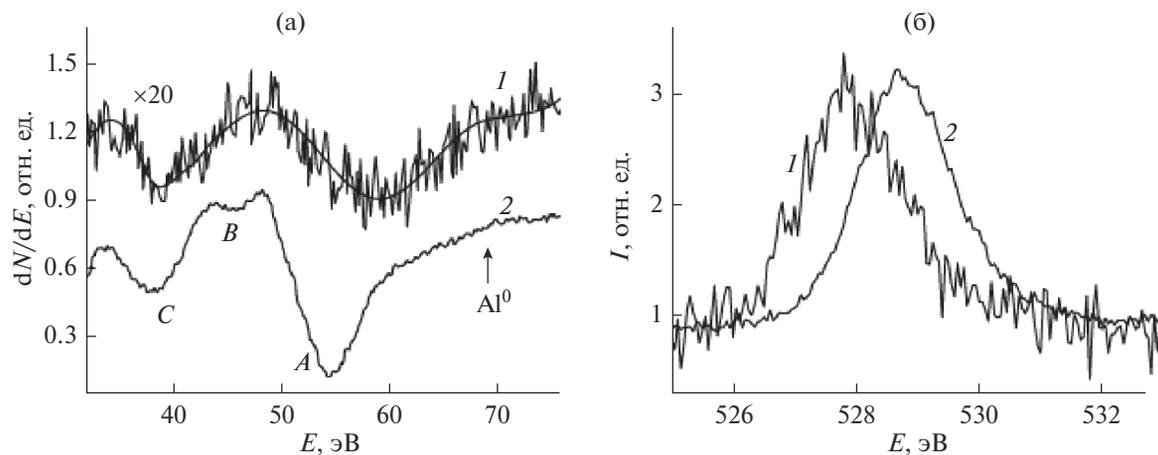


Рис. 1. Межатомные оже-переходы Al (L)—O(VV) (а) и рентгеновские фотоэлектронные линии O 1s (б) пленок оксида алюминия на поверхности Mo(110) при покрытии 0.05 ML (спектры 1) и 2 ML (спектры 2).

ствами, обусловленными особым электронным состоянием анионов и катионов, а также нарушенной симметрией объемного кристалла оксида алюминия.

На рис. 2 приведены УФЭ спектры при адсорбции воды (экспозиция 3 L) на поверхности монослойной пленки оксида алюминия (кривая 1), пленке оксида алюминия при толщине, соответствующей покрытию 3 ML (кривая 2), поддерживаемых при температуре 95 K, а также спектр монослойной пленки оксида алюминия до адсорбции воды (кривая 3). Для более наглядного проявления особенностей, связанных с водой, приведены соответствующие спектры (кривые 1' и 2') после вычитания спектров подложек, зарегистрированных до адсорбции воды. Видно, что состояние адсорбированных молекул на поверхности монослойной ($\Theta = 1$ ML) и трехслойной ($\Theta = 3$ ML) пленок кардинально различаются. В первом случае спектр можно рассматривать как состоящий из трех компонент при величине энергий связи 8.5, 9.8 и 14.5 эВ, в то время как во втором — в основном из одной особенности при 0.9 эВ. Наблюдаемые компоненты в спектре 2' соответствуют молекулярным орбиталям воды $D_2O - 1b_1, 3a_1, b_1b_2$, а линия в спектре 1' — молекулярной орбитали 3σ гидроксильной группы OD. Это является указанием на то, что на поверхности монослойной пленки оксида алюминия происходит диссоциация молекул воды, в то время как на поверхности более толстой пленки ($\Theta = 3$ ML) имеет место преимущественно молекулярная, недиссоциативная адсорбция. Движущей силой процесса диссоциации следует считать стремление к релаксации метастабильной монослойной пленки, которая происходит вследствие протонирования и/или гидроксирования поверхности. Не до конца сформированные межслойные связи $Al^{(3-x)+}-O^{(2-y)-}$

стремятся к релаксации ($x, y \rightarrow 0$) за счет переноса заряда от D к иону кислорода и от OD к иону алюминия для компенсации недостатков зарядов x и y . Немаловажную роль играет и туннелирование электронов из металлической подложки сквозь сверхтонкую пленку оксида на незаполненные разрыхляющие орбитали молекулы D_2O . Заметную роль в этом процессе должны играть и неизбежно присутствующие дефекты поверхности, в частности, дефекты двумерной структуры и анионные вакансии, например, F^- -центры.

Термодесорбционные спектры адсорбционной системы вода/монослойная пленка $Al_{2-x}O_{3-y}$ приведены на рис. 3. Квадрупольный масс-спектрометр настроен на одновременную регистрацию в газовой фазе частиц с величинами $m/z = 4$ (D_2); 20 (D_2O); 32 (O_2). Видно, что наиболее интенсивный сигнал соответствует молекулярному водороду при температуре десорбции порядка 164 K (кривая 1). Менее интенсивный десорбционный сигнал наблюдается для D_2O при $T = 209$ K (кривая 2). Наименьшим по интенсивности является сигнал, соответствующий молекулярному кислороду при $T = 271$ K (кривая 3). Наличие нескольких типов десорбирующихся молекул свидетельствует о том, что имеет место несколько каналов рекомбинации адсорбированных частиц, преобладающим из которых является $D + D \rightarrow D_2$. Как установлено в литературе, атомы водорода, кислорода и группы OH могут при определенных условиях иметь свои индивидуальные каналы поверхностной диффузии вдоль поверхности оксидных подложек [4]. Тот факт, что преобладающим десорбционным сигналам является D_2 , указывает на наибольшую активность поверхностной диффузии протонов вдоль поверхности пленки оксида алюминия. Это, наряду с рекомбинативной десорбцией D_2 , приводит, хотя и в меньшей

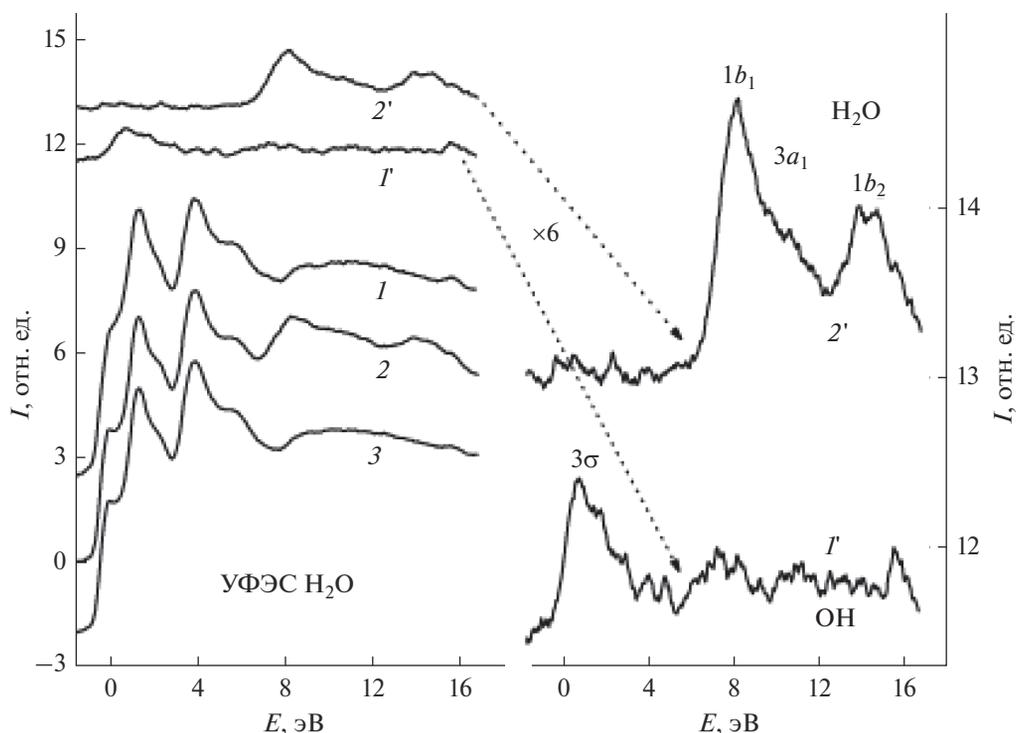


Рис. 2. Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры при адсорбции воды (экспозиция 3 L) на поверхности монослойной пленки оксида алюминия (спектр 1), пленке оксида алюминия при $\Theta = 3$ ML, поддерживаемых при температуре 95 K, спектр монослойной пленки оксида алюминия до адсорбции воды (спектр 3). Спектры 1' и 2' в правой части рисунка соответствуют спектрам 1, 2 в левой части после вычитания спектров соответствующих подложек, зарегистрированных до адсорбции воды.

степени, и к рекомбинации D и OD, и десорбции воды. Наличие молекулярного кислорода в десорбционном сигнале может быть обусловлено разложением гидроксильной группы OD на O и D с последующей рекомбинацией части атомов кислорода друг с другом. Как указано выше, группа OD с наибольшей вероятностью взаимодействует с недоокисленным ионом $Al^{(3-x)+}$. Это приводит к уменьшению расстояния между гидроксильной группой и подложкой вследствие притяжения связывающей электронной 3σ -орбитали OD к положительному иону алюминия. Данное обстоятельство, в свою очередь, повышает вероятность заполнения разрыхляющей $1\pi^*$ -орбитали OD за счет обратного переноса делокализованного отрицательного заряда анионной вакансии оксидной пленки (F^- -центра) и/или электрона металлической подложки в результате туннелирования сквозь тонкую пленку. В пользу такого переноса заряда свидетельствует зарегистрированное повышение работы выхода на 0.23 эВ при адсорбции воды (экспозиция — 3 L) на поверхности монослойной пленки оксида алюминия. Это приводит к диссоциации гидроксильной группы и последующей поверхностной диффузии продуктов диссоциации по различным каналам, приводящей к рекомбинации атомарного кислорода не только с

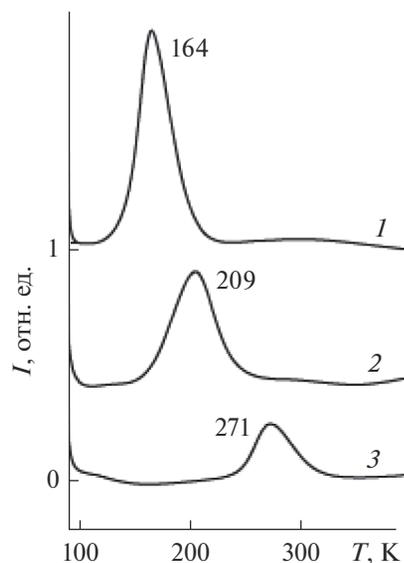


Рис. 3. Термодесорбционные спектры водорода D_2 (спектр 1), воды D_2O (спектр 2) и кислорода O_2 (спектр 3) системы, полученной при адсорбции воды D_2O (экспозиция 3 L) на поверхности монослойной пленки оксида алюминия, поддерживаемой при температуре 95 K. Скорость роста температуры подложки в процессе регистрации ТДС спектров — 2 K/с.

D, но и друг с другом с образованием O_2 . Нередко образующийся при диссоциации воды на поверхности металлического или оксидного адсорбента атомарный кислород не десорбируется рекомбинативно, а окисляет/доокисляет подложку [3–5]. В данном случае такой процесс (доокисление метастабильной монослойной пленки оксида алюминия) не является предпочтительным вследствие отсутствия центров встраивания атомарного кислорода в двумерную решетку оксида. Для формирования полноценной объемной структуры кристалла оксида алюминия должны быть сформированы тетраэдрические или октаэдрические анионные решетки, что нереализуемо в случае двумерной монослойной пленки, связанной достаточно прочными хемосорбционными связями с металлической подложкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенностью монослойной пленки оксида алюминия на поверхности Mo(110) является то, что на ее поверхности происходит диссоциативная адсорбция молекул воды, сопровождаемая последующей термоактивированной рекомбинативной десорбцией водорода, воды и кислорода. Это связано с особенностями ее электронного строения, обусловленного промежуточным зарядовым состоянием хемосорбированных ионов кислорода $O^{(2-y)-}$ и алюминия $Al^{(3-x)+}$ и пониженной размерностью, что меняет характер взаи-

модействия на поверхности сверхтонкой пленки оксида по сравнению с массивным материалом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект СОГУ № 3.9281.2018) и РФФ, проект № 19-47-02010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ghosh T.K., Nair N.N. // Surf. Sci. 2015. V. 632. P. 20. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.09.009>
2. Wu Z., Zou Z., Huang J., Gao F. // J. Catal. 2018. V. 358. P. 243. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.12.020>
3. A. Hodgson A., Haq S. // Surf. Sci. Reports. 2009. V. 64. P. 381. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2009.07.001>
4. Henderson M.A. // Surf. Sci. Reports. 2002. V. 46. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(01\)00020-6](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(01)00020-6)
5. Chen Y.-W., Chu I.-H., Wang Y., Hai-Ping Cheng H.-P. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 155444. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.155444>
6. Magkoev T.T., Christmann K., Moutinho A.M.C., Murata Y. // Surf. Sci. 2002. V. 515. P. 538. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01972-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01972-6)
7. Valero C.M., Raybaud P., Sautet P. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 045427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.045427>

Interaction of Water Molecules with Aluminum Oxide Monolayer Film – $Al_{2-x}O_{3-y}$

T. T. Magkoev^{1,2,*}, G. S. Grigorkina¹, V. B. Zaalishvili²,
O. G. Burdzieva², E. N. Kozyrev², G. E. Tuae², K. Fukutani³

¹North Ossetian State University named after K.L. Khetagurov, Vladikavkaz, 362025 Russia

²Russian Academy of Sciences, Vladikavkaz Scientific Center, Geophysical Institute, Vladikavkaz, 362002 Russia

³The University of Tokyo, Tokyo, 153-8505 Japan

*e-mail: t_magkoev@mail.ru

By means of ultraviolet photoelectron spectroscopy and thermal desorption spectroscopy in ultra-high vacuum it is shown that water molecules dissociate at low temperature on the surface of aluminum oxide monolayer film formed on Mo(110) substrate, and after subsequent thermostimulated recombination desorb in the form of hydrogen, water and oxygen molecules. Several recombination channels are due to total splitting of water molecule as an effect induced by metastable aluminum oxide monolayer film featuring uncompleted interionic $Al^{(3-x)+}-O^{(2-y)-}$ bonds and to specific interaction of H, O, OH particles with this type of film.

Keywords: adsorption, thin films, aluminum oxide, water splitting, surface analysis techniques.