

УДК 544.7

РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ КЛАСТЕРОВ НИКЕЛЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2023 г. Т. Т. Магкоев^{a, b, *}, Э. Надими^c, И. В. Тваури^a, В. Б. Заалишвили^b,
О. Г. Ашхотов^d, И. Б. Ашхотова^d

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

^bГеофизический институт – филиал Владикавказского научного центра РАН, Владикавказ, 362002 Россия

^cТехнологический университет им. Насира Ад-Дина Туси, Тегеран, 16315 Иран

^dКабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, 360004 Россия

*e-mail: TT.Magkoev@nosu.ru

Поступила в редакцию 21.01.2023 г.

После доработки 27.03.2023 г.

Принята к публикации 27.03.2023 г.

Несмотря на наметившуюся в последнее время активность в области исследований свойств систем, образующихся при адсорбции атомов металлов на поверхности оксидов, многие вопросы фундаментального характера остаются открытыми. Выяснение фундаментальных особенностей поведения систем рассматриваемого типа позволит улучшить технологическую основу практической разработки и применения существующих материалов. В связи с этим, в настоящей работе в сверхвысоком вакууме с использованием методов диагностики поверхности выполнено исследование системы Ni/Al₂O₃/Mo(110). Методами рентгеновской фотоэлектронной и электронной оже-спектроскопии, спектроскопии обратного рассеяния ионов низкой энергии, инфракрасной фурье-спектроскопии показано, что электронные и адсорбционные свойства нанокластеров никеля на поверхности оксида алюминия существенно зависят от размера кластера. Свойства кластеров размером не более 2 нм определяются формированием поляризованной в сторону оксидной подложки связи на границе раздела Ni/Al₂O₃. С ростом кластера происходит деполяризация этой связи с перераспределением электронной плотности на латеральные связи между атомами Ni. Такая размерная зависимость позволяет настраивать свойства кластеров металлов и металлооксидной системы в целом, например, для достижения требуемых электронных и адсорбционно-реакционных параметров.

Ключевые слова: тонкопленочные системы, адсорбция, оксид алюминия, кластеры никеля, оксид азота, методы анализа поверхности.

DOI: 10.31857/S1028096023110122, **EDN:** WEVRFQ

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяют изучению свойств систем, образованных нанесением нанокластеров и пленок металлов на поверхности оксидов металлов и имеющих широкий спектр применений в различных областях науки, техники и технологии [1–8]. Следует отметить, что размер кластера металла зачастую имеет ключевое значение при реализации тех или иных свойств металлооксидной системы в целом. Последние определяются комбинацией электронных, структурных, морфологических, адсорбционных характеристик как самого кластера металла, так и межфазной границы раздела металл/оксид. Решающая роль в создании особых свойств металлооксидной системы принадлежит формированию связи между кластером металла и оксидом, характер которой определяют, как свойства само-

го нанокластера, так и границы раздела [3, 4]. Открытым, однако, остается вопрос о влиянии размера кластера металла на характер его связи с поверхностью оксида [1, 2, 5]. Вместе с тем, установление такой размерной зависимости позволило бы настраивать свойства металлооксидной системы для придания ей соответствующих свойств, в частности, электронных и адсорбционно-реакционных. В связи с этим, целью настоящей работы являлось установление характера изменения свойств кластеров никеля (Ni) на поверхности оксида алюминия (Al₂O₃) в зависимости от их размера при адсорбции на них молекул оксида азота (NO).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проведены в сверхвысоковакуумной системе VGS Escalab MkII (давление остаточных газов 2×10^{-10} Торр) методами рентгенов-

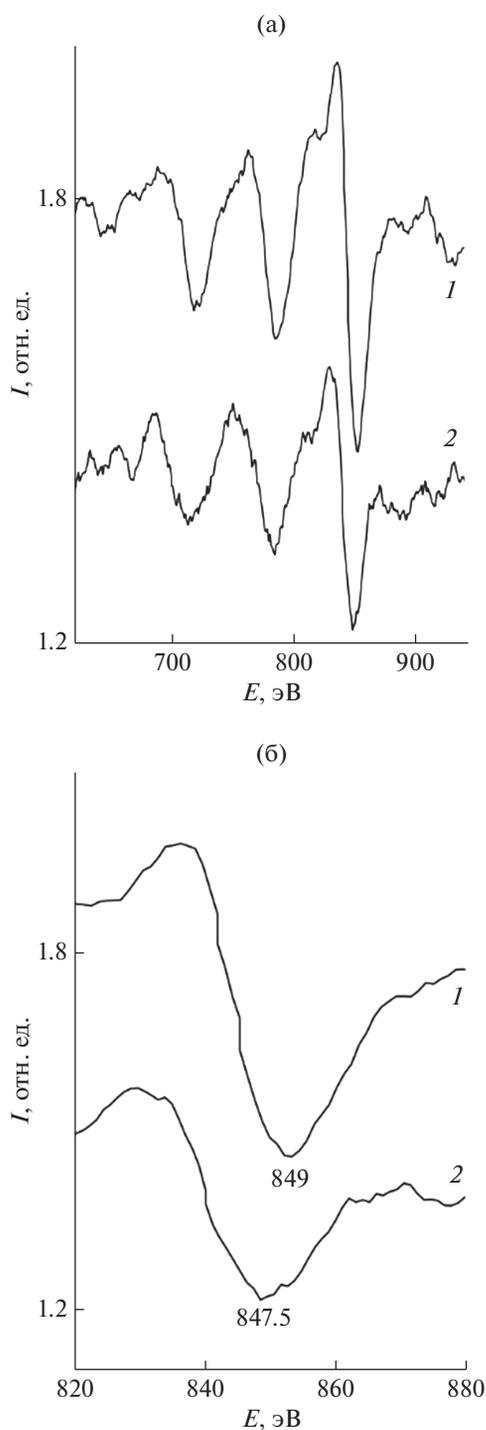


Рис. 1. Оже-спектры Ni LVV от двумерной пленки Ni на Mo(110) (1) и трехмерных кластеров Ni на Al₂O₃/Mo(110) (2). Показано (б) смещение по энергии оже-пииков Ni LVV на 1.5 eV при переходе от Ni/Mo(110) к Ni/Al₂O₃/Mo(110).

ской фотоэлектронной (РФЭС) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС) [9], спектроскопии обратного рассеяния ионов низкой энергии (СОРИНЭ) [10], инфракрасной фурье-спектро-

скопии (ИКС) [11]. Спектры РФЭС и СОРИНЭ регистрировали с помощью полусферического 150-градусного анализатора Escalab, спектры ИКС – с использованием инфракрасного фурье-спектрометра Nicolet Nexus 870, адаптированного для измерения колебательных мод адсорбированных молекул в нормальном к плоскости поверхности адсорбента направлении. Для этого инфракрасный луч, поляризованный в плоскости падения, направляли на исследуемую поверхность под скользящим углом падения, наиболее чувствительным к колебательным свойствам адсорбционных систем рассматриваемого типа [12]. Пленка оксида алюминия со структурой α -Al₂O₃(1000) толщиной порядка 5 нм формировалась *in situ* на поверхности Mo(110) окислением во время напыления атомов Al. После охлаждения пленки оксида алюминия до температуры 85 К на ее поверхность термическим напылением из ячейки Кнудсена наносили атомы Ni. Скорость осаждения Ni порядка 0.005 монослоя/мин калибровали на основе анализа методами ЭОС и СОРИНЭ роста пленки Ni на поверхности Mo(110) на контрольном образце. Было принято, что толщина покрытия Q в один монослой на изучаемом образце достигнута, когда происходит заполнение первого монослоя пленки из атомов Ni на поверхности Mo(110) на контрольном образце. После нанесения на поверхность пленки оксида алюминия атомов Ni, соответствующих толщине 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12 и 0.40 монослоя, системы помещали в сверхвысоковакуумную камеру, куда напускали молекулы NO до парциального давления 5×10^{-8} Торр. Во всех случаях достигаемая экспозиция в потоке NO составляла 10 Л, что соответствует монослойному покрытию адсорбированных на поверхности Ni/Al₂O₃ молекул. В отличие от поверхности Mo(110), на которой при напылении формируется двумерная пленка Ni, на поверхности оксида алюминия происходит образование трехмерных кластеров. Это можно проиллюстрировать сопоставлением соответствующих Ni LVV оже-линий [13], приведенных на рис. 1а. Видно, что при одинаковом покрытии Ni (толщиной 0.08 монослоя) интенсивность оже-сигнала ниже в случае Al₂O₃/Mo(110) (спектр 2). Помимо наблюдаемого снижения интенсивности, происходит и уменьшение энергии оже-электронов Ni LVV на 1.5 эВ при переходе от Mo(110) к Al₂O₃ (рис. 1б). Последнее обстоятельство, которое можно связать с уменьшением влияния эффектов конечного состояния (уменьшение энергии сверхатомной релаксации двукратно ионизованного атома), в случае кластеров Ni на поверхности Al₂O₃, указывает на диэлектрический характер формируемой пленки оксида алюминия. Эффективный размер кластеров Ni на поверхности пленки оксида алюминия оценивали посред-

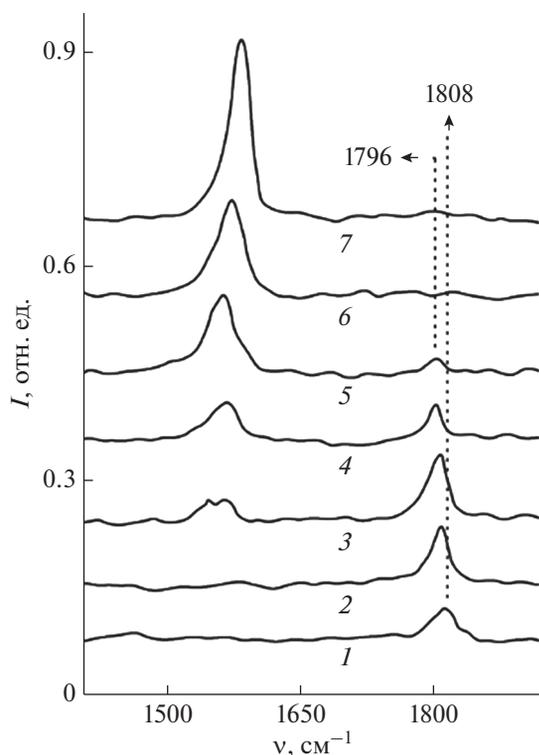


Рис. 2. Инфракрасные спектры молекул NO, адсорбированных на поверхности системы Ni/Al₂O₃ при толщине покрытий никелем 0.02 (1); 0.04 (2); 0.06 (3); 0.08 (4); 0.10 (5); 0.20 (6); 0.40 (7) монослоев.

ством сопоставления отношения интенсивностей оже-линий Ni *L*VV и кислорода O *K*LL, а также интенсивности линий СОРИНЭ. Экспериментальные особенности проведения исследований более подробно приведены в работе [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Инфракрасные спектры молекул NO, адсорбированных на поверхности системы Ni/Al₂O₃ при разной толщине покрытия из Ni, приведены на рис. 2. При толщине покрытия 0.02 монослоя спектр состоит из одной линии при значении волнового числа 1808 см⁻¹ (спектр 1). При росте покрытия до 0.04 монослоя интенсивность этой колебательной линии увеличивается без заметного сдвига по волновому числу (спектр 2). Дальнейшее увеличение степеней покрытия Ni (0.06 монослоя) приводит к появлению двух линий при 1550 и 1570 см⁻¹ (спектр 3). По данным ЭОС и СОРИНЭ эффективный размер кластера Ni в этом случае составляет порядка 2 нм. Дальнейший рост покрытия Ni приводит к исчезновению высокочастотной линии и росту интенсивности низкочастотной линии с одновременным уменьшением ее ширины (спектры 4–7). При покрытии тол-

щиной 0.4 монослоя спектр состоит из одной достаточно интенсивной линии при 1585 см⁻¹ (спектр 7).

Для интерпретации наблюдаемых спектральных особенностей можно привлечь результаты исследований методом инфракрасной спектроскопии процесса адсорбции молекул NO на поверхности массивного кристалла Ni(111) и модифицированного никелем графена [12, 15, 16]. В этом случае по мере увеличения поверхностной концентрации молекул NO до точки насыщения (экспозиция 3 Л) происходит последовательный фиолетовый сдвиг колебательной линии в пределах 1490–1600 см⁻¹, сопровождаемый ростом ее интенсивности. При адсорбции NO на поверхности Ni(111) с преадсорбированными атомами кислорода или же на поверхности оксида никеля появляется дополнительная колебательная особенность в более высокочастотной области (1860–1880 см⁻¹) [12]. Принято считать, что она обусловлена хемосорбционной связью NO с атомом никеля, электронная структура которого модифицирована кислородом [12]. В связи с этим, наличие такой высокочастотной линии в колебательном спектре NO/Ni можно рассматривать как указание на формирование связи между атомом никеля и кислородом. С учетом этого, наличие наблюдаемых особенностей в области 1800 см⁻¹ для системы NO/Ni/Al₂O₃ до величины покрытия, не превышающего 0.1 монослоя (спектры 1–5 на рис.2), указывает на то, что соответствующие кластеры Ni связаны с поверхностью оксида алюминия посредством кислородной подрешетки α-Al₂O₃(1000). Эта связь является преобладающей при малых размерах кластеров никеля ($\Theta < 0.1$ монослоя).

По мере увеличения толщины пленки кластеры приобретают металлический характер проводимости, о чем свидетельствует близость соответствующей колебательной особенности NO на поверхности Ni/Al₂O₃ (спектры 5–7) к величине, характерной для массивного кристалла Ni(111) [12, 16]. Для интерпретации наблюдаемых различий колебательных спектров и, следовательно, состояний кластеров Ni на поверхности оксида алюминия при различных размерах кластеров можно привлечь известную электронную модель Блайхолдера (Blyholder) [17–19] хемосорбционной связи молекул (в частности, NO и CO) с поверхностью металлов. Такая связь обусловлена процессом переноса заряда с 4σ-молекулярной орбитали NO в зону проводимости металла и обратным переносом заряда из *d*-зоны металла на антисвязывающую 2π*-орбиталь молекулы. Исходя из этого и сопоставляя низко- и высокочастотные колебательные линии (рис. 3), можно заключить следующее. В случае больших кластеров Ni величина переноса заряда из металла на антисвязывающую 2π*-орбиталь существенно боль-

ше, чем в случае малых кластеров. Известно, что чем выше степень заполнения антисвязывающей орбитали, тем слабее внутримолекулярная связь и, соответственно, меньше частота внутримолекулярных колебаний. Следовательно, малые кластеры Ni имеют пониженную электронную плотность по сравнению с большими. Помимо появления низкочастотной колебательной линии, об этом свидетельствует и тенденция красного смещения высокочастотной особенности от 1808 до 1776 см⁻¹ по мере роста размера кластера Ni (рис. 3, спектры 1–5). В соответствии с моделью Блайхолдера, это указывает на возрастание электронной плотности, локализованной в пределах металлического кластера по мере его роста.

Наиболее вероятной причиной этого следует считать то, что в случае малого кластера Ni на поверхности оксида алюминия его свойства определяются формированием связи Ni–O с поляризацией заряда в сторону электроотрицательного кислорода в соответствии с результатами расчетов [20, 21]. Это приводит к снижению эффективной электронной плотности, локализованной в пределах малых кластера Ni, что и обуславливает меньшую степень переноса заряда из кластера на антисвязывающую 2p*-орбиталь молекулы NO и, следовательно, высокое значение колебательного волнового числа соответствующей линии спектра (1820 см⁻¹). По мере роста размера кластера Ni происходит деполяризация связи Ni–O за счет формирования новых латеральных связей между нарастающим количеством атомов Ni таким образом, что кластер приобретает металлический характер. Последнее подтверждается близостью волновых чисел NO на поверхности Ni/Al₂O₃, с одной стороны, и Ni(111) – с другой. Формирование и перераспределение связей между кластером и оксидной подложкой при изменении размера кластера приводит к изменению свойств не только самого кластера, но и границы раздела металл/оксид. Именно эти два обстоятельства – модификация свойств кластера при его контакте с оксидом и формирование межфазной границы раздела – и определяют особые свойства и широкую научную и практическую значимость металлооксидных систем. Изменение же размера кластера позволяет контролируемо настраивать свойства металлооксидной системы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния Северо-Осетинского государственного университета с использованием оборудования лабораторий физики адсорбционных явлений и физики поверхности и катализа в рамках госзадания Минобрнауки РФ (код научной темы FEFN-2021-0005).

Конфликт интересов: авторы утверждают, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee S.W., Lee H., Park Y., Kim H., Somorjai G.A., Park J.Y. // Surf. Sci. Rep. 2021. V. 76. Iss. 3. P. 100532. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2021.100532>
2. Vedrine J.C. Metal // Oxides in Heterogeneous Catalysis. Elsevier, 2018. P. 618.
3. Hirai T., Hasegawa K., Ota S., Suzuki M., Koyama T., Chiba D. // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. P. 134401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.134401>
4. Holden K.E.K., Qi Y., Conley J.F.Jr. // J. Appl. Phys. 2021. V. 129. P. 144502. <https://doi.org/10.1063/5.0045721>
5. Picone A., Riva M., Brambilla A., Calloni A., Bussetti G., Finazzi M., Ciccacci F., Duo L. // Surf. Sci. Rep. 2016. V. 71. Iss. 1. P. 32. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.01.003>
6. Ashkhotov O.G., Ashkhotova I.B., Magkoev T.T., Sotnikov V.A. // Rus. Phys. J. 2022. V. 65. № 2. P. 260. <https://doi.org/10.1007/s11182-022-02630-4>
7. Magkoev T.T., Mustafaeva D.G., Zaalishvili V.B., Ashkhotov O.G., Sozaev Z.T. // Rus. Phys. J. 2022. V. 65. № 3. P. 481. <https://doi.org/10.1007/s11182-022-02658-6>
8. Magkoev T.T., Silaev I.V., Ashkhotov O.G., Zaalishvili V.B., Sozaev Z.T. // Materials. 2022. V. 15. № 6. P. 2245. <https://doi.org/10.3390/ma15062245>
9. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 564 с.
10. Niehus W., Heiland W., Taglauer E. // Surf. Sci. Rep. 1993. V. 17. Iss. 4–5. P. 213. [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(93\)90024-J](https://doi.org/10.1016/0167-5729(93)90024-J)
11. Venables J.A. Introduction to surface and thin films processes. Cambridge: Univ. Press, 2000. 372 p.
12. Chen J.G., Erley W., Ibach H. // Surf. Sci. 1989. V. 224. Iss. 1–3. P. 215. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(89\)90911-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90911-4)
13. Holloway S., Richardson N.V. Handbook of surface science. Elsevier, 2000. 1038 p.
14. Magkoev T.T. // Vacuum. 2021. V. 189. P. 110220. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110220>
15. Demir S., Fellah M.F. // Surf. Sci. 2020. V. 701. P. 121689. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2020.121689>
16. Beniya A., Isomura N., Hirata H., Watanabe Y. // Surf. Sci. 2013. V. 613. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.03.001>
17. Blyholder G. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 10. P. 2772. <https://doi.org/10.1021/j100792a006>
18. Aizawa H., Tsuneyuki S. // Surf. Sci. 1998. V. 399. Iss. 2–3. P. L364. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00042-9](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00042-9)
19. Wimmer E., Fu C.L., Freeman A.J. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 2618. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.2618>
20. Jennison D.R., Verdozzi C., Schultz P.A., Sears M.P. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 15605. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.R15605>
21. Mattsson A.E., Jennison D.R. // Surf. Sci. 2002. V. 520. Iss. 1–2. P. L611. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)02209-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)02209-4)

The Size Dependence of the Adsorption Properties of Nickel Clusters on the Surface of Aluminum Oxide

T. T. Magkoev^{1,2,*}, E. Nadimi³, I. V. Tvauroi¹, V. B. Zaalishvili², O. G. Ashkhotov⁴, and I. B. Ashkhotova⁴

¹*Khetagurov North Ossetian State University, Vladikavkaz, 362025 Russia*

²*Geophysical Institute-The Affiliate of Vladikavkaz Scientific Centre of the RAS, Vladikavkaz, 362002 Russia*

³*K.N. Toosi University of Technology, Tehran, 16315 Iran*

⁴*Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, 360004 Russia*

*e-mail: TT.Magkoev@nosu.ru

Despite the recent activity in the field of research on the properties of systems formed by the adsorption of metal atoms on the surface of oxides, many fundamental issues remain open. Finding out the fundamental features of the behavior of systems of the type under consideration will improve the technological basis for the practical development and application of existing materials. In this regard, in this work, studies of the Ni/Al₂O₃/Mo(110) system were carried out in ultrahigh vacuum using surface diagnostics methods. Using X-ray photoelectron and electron Auger spectroscopy, low-energy ion backscattering spectroscopy, and infrared Fourier spectroscopy, it is shown that electronic and adsorption properties of nanoscale nickel clusters on the surface of aluminum oxide significantly depend on the size of the cluster. The properties of clusters no larger than 2 nm are determined by the formation of a bond polarized towards the oxide substrate at the Ni/Al₂O₃ interface. With the growth of the cluster, depolarization of this connection occurs with the redistribution of electron density to lateral bonds between Ni atoms. Such a dimensional dependence makes it possible to program the properties of metal clusters and the metal oxide system as a whole, in particular, to achieve the required electronic and adsorption-reaction parameters.

Keywords: thin-film systems, adsorption, aluminum oxide, nickel clusters, nitrogen oxide, surface analysis methods.