Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 8

ТВЕРЬ 2016

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензент сборника:
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование статей осуществляется на основания Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2
Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
ISBN 978-5-7609-1161-2
ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2016
© Тверской государственный университет, 2016

УДК 539.196.6

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ В СИСТЕМАХ $Ag / TiO_2, Au / TiO_2, Ag / MoO_3, Au / MoO_3$

Г.С. Григоркина[1], С.А. Хубежов[1], И.В. Тваури[1], О.Г. Ашхотов[2], И.Б. Ашхотова[2], Е.Н. Козырев[3], В.Б. Заалишвили[4], M. Wilde[5], D. Sekiba[5], S. Ogura[5], K. Fukutani[5], Т.Т. Магкоев[1]

[1]*ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова»*
362025, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Ватутина, д. 44-46
[2]*ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»*
360004, КБР, Нальчик, ул. Чернышевского, д. 173
[3]*ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт»*
362021, РСО-Алания, Владикавказ, ул. Николаева, д. 44
[4]*ФГБУН «Геофизический институт ВНЦ РАН»,*
362027, РСО-Алания, Владикавказ, ул. Маркуса, д. 22
[5]*The University of Tokyo, Institute of Industrial Science, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505, Japan*
g_grigorkina101@mail.ru

Аннотация: Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской дифракции исследованы металлооксидные системы (TiO_2 и MoO_3), покрытые тонкими пленками серебра и золота в условиях сверхвысокого вакуума. Для изученных систем наблюдалось восстановление оксида на межфазной границе раздела металл/оксид. Незначительные особенности в поведении систем обусловлены различием в электронном строении Au и Ag, а также TiO_2 и MoO_3, и их трансформацией при контакте на границе металл/оксид.

Ключевые слова: поверхность, граница, межфазный, оксид, металл, вакуум, дифракция, фотоэлектронная, спектроскопия, молибден, титан, золото, серебро

Исследования процессов, протекающих на поверхностях металлооксидных систем, все больше привлекают внимание научного сообщества. Такой интерес вызван возможностью получать новые композитные материалы и создавать на их основе новые высокоэффективные приборы для различных областей науки и техники. Металлооксидные системы на основе оксида молибдена и оксида титана проявляют высокую каталитическую активность и находят все большее применение в промышленности и технике. Необычная каталитическая активность была обнаружена для систем TiO_x и MoO_x при напылении на их поверхность наночастиц золота [1,2]. При исследовании электронных свойств систем на основе оксида титана было обнаружено, что существенный вклад в изменение структуры фотоэлектронных спектров на границе раздела оксид-металл вносит размерный эффект [3]. Фундаментальная составляющая подобных исследований играет ключевую

роль в понимании процессов, разворачивающихся на поверхностях и межфазных границах раздела конденсированных сред.

В данной работе методами рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с ионным профилированием на современном спектрометре «K-Alpha» Thermo Scientific были исследованы металлооксидные системы: Ag/TiO_2, Au/TiO_2, Ag/MoO_3, Au/MoO_3. Формирование модельных систем выполнялось в два этапа: 1 – получение оксидов с их последующим отжигом; 2 – термическое напыление атомов золота и серебра в условиях высокого вакуума. Оксиды были получены методом анодного окисления титана и молибдена. В результате были получены образцы в виде тонких пластинок оксида титана со структурной модификацией рутил и игольчатые кристаллы оксида молибдена со степенью окисления VI. Структура модельных образцов была определена методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 maxima. На рис. 1 приведены дифрактограммы оксида титана и оксида молибдена, которые идентичны рутилу TiO_2 и базовой структуре MoO_3. Полученные металлооксидные подложки отжигались в условиях высокого вакуума (давление остаточных газов 10^{-5} мм рт.ст.) при температуре $480K$, затем очищались ионноплазменной пушкой с ускоряющим потенциалом $2{,}5$ кВ. Этот же источник использовался для глубинного профилирования.

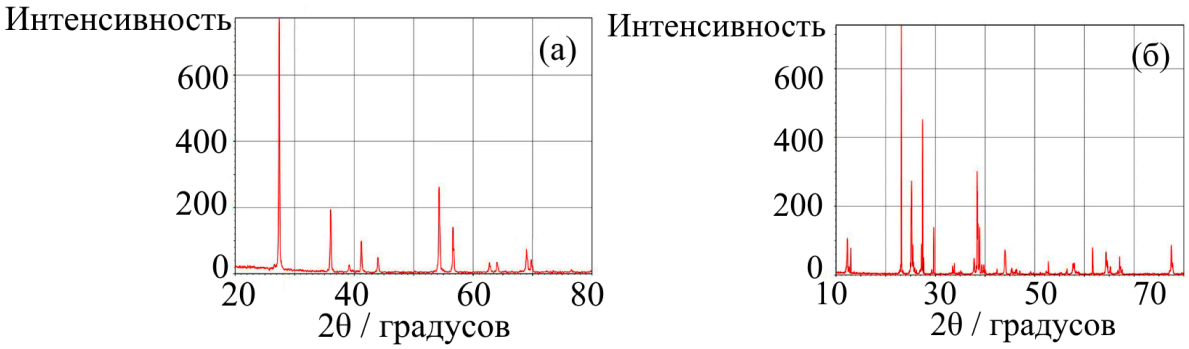

Рис. 1. Дифрактограммы TiO_2 (а) и MoO_3 (б).

Для определения химического состояния поверхности и межфазной границы полученных модельных образцов использовался метод ионного профилирования с шагом травления в $0{,}5$ нм. На рис. 2 представлены глубинные профили $Ti\ \ 2p$ для систем Ag/TiO_2 и Au/TiO_2. Из РФЭ-профиля, приведенного на рис. 2 а для системы Ag/TiO_2 видно, что по мере уменьшения толщины пленки серебра, вплоть до межфазной границы, фотоэлектронная линия $Ti\ \ 2p$ заметно меняется. Изменения проявляются как в смещении энергий связи дублетного пика $Ti\ \ 2p$ в сторону меньшей

энергии, так и в изменении формы и соотношения интенсивностей соответствующих компонент. Для этой межфазной границы спектр $Ti\ \ 2p$ состоит из нескольких компонент, отвечающих различным степеням окисления Ti с преобладанием восстановленных ионов Ti^{3+}, Ti^{2+} (см. рис. 3).

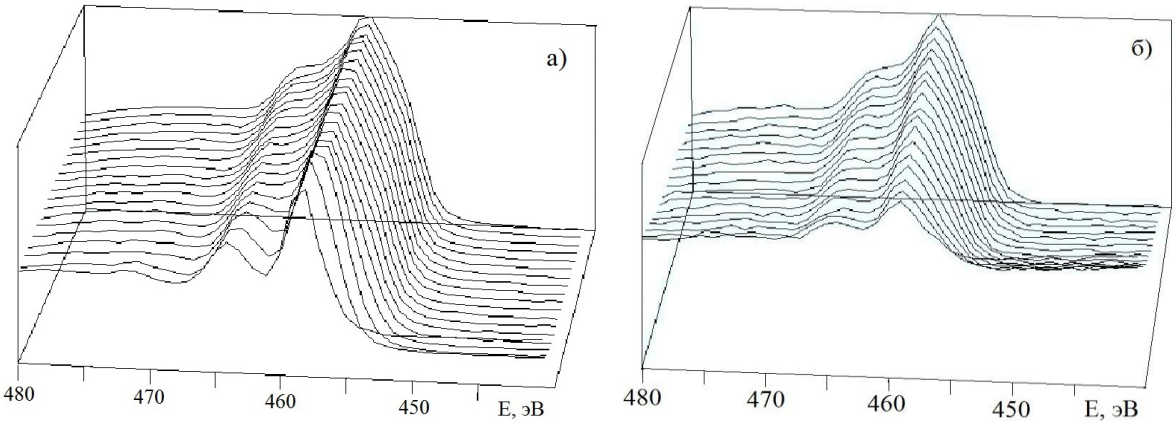

Рис. 2. Изменения фотоэлектронной линии $Ti\ \ 2p$ в процессе ионного травления с шагом $0,5$ нм: а) Ag/TiO_2; б) Au/TiO_2.

Для системы Au/TiO_2 (см. рис. 2 б) наблюдается другая картина: фотоэлектронная линия $Ti\ \ 2p$ практически не изменяется, что можно связать с особенностями электронной структуры атомов золота.

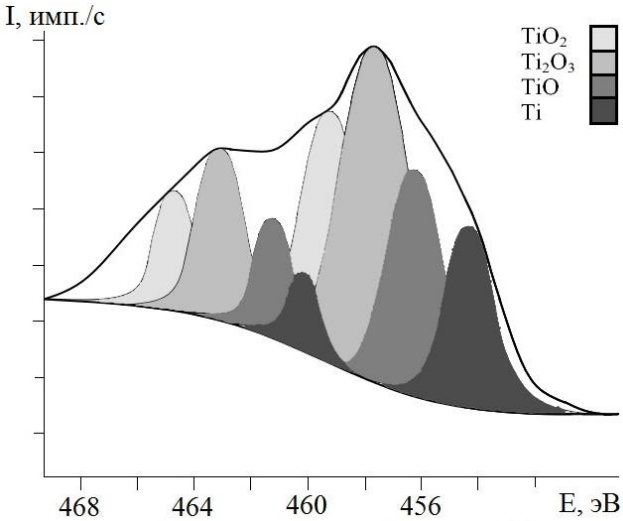

Рис. 3. Компоненты РФЭ-спектра $Ti\ \ 2p$ для Ag/TiO_2.

Из рис. 4 а, на котором приведены результаты, полученные для Ag/MoO_3 видно, что РФЭ-профили $Mo\ \ 3d$ претерпевают заметные изменения, как по энергиям связи, так и по соотношению пиков отдельных компонент. Данный факт напоминает результат, полученный для образца

на основе оксида титана (см. рис. 2 а), что предполагает похожую природу взаимодействия серебра с подложками оксидов MoO_3. В случае же Au/MoO_3 наблюдалась картина, отличающаяся от Au/TiO_2. Несмотря на нейтральный характер золота, $3d$-фотоэлектронные линии металлооксидной подложки MoO_3 претерпевают значительные изменения (см. рис. 4 б). РФЭ-линия $Mo\ 3d$ для системы Au/MoO_3 на границе раздела оксид-металл также многокомпонентная: наблюдаются компоненты с различными степенями окисления $Mo - Mo^{4+}$, Mo^{6+}.

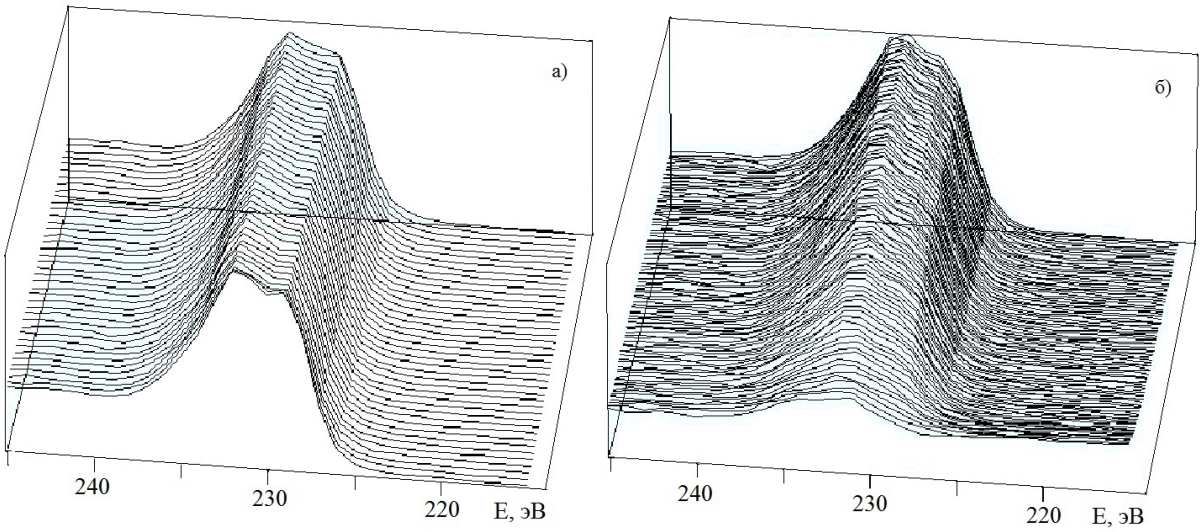

Рис. 4. Изменения фотоэлектронной линии $Mo\ 3d$ в процессе ионного травления с шагом $0,5$ нм: а) Ag/MoO_3; б) Au/MoO_3.

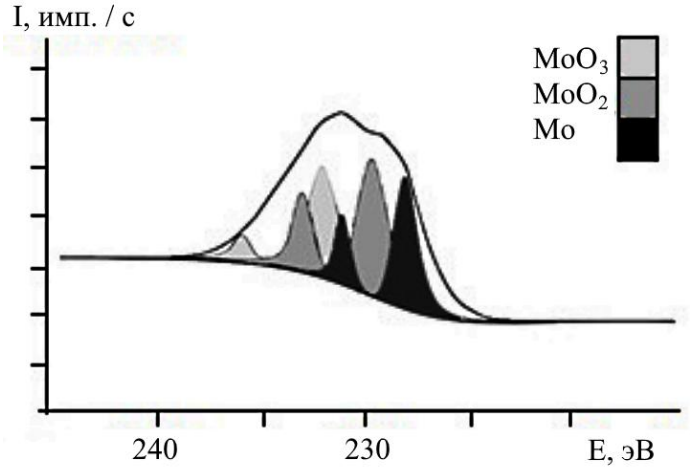

Рис. 5. РФЭ-спектр $Mo\ 3d$ и его компоненты.

Различие в поведении металлооксидных систем на TiO_2 и MoO_3 можно связать с разным характером степени заполненности d-орбиталей.

Большего разнообразия особенностей следует ожидать в пограничном случае полузаселенной d-оболочки характерной для Mo $4d$. В этом случае «балансировка» на грани донорных и акцепторных свойств молибдена приводят к более разнообразному набору степеней окисления.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП СОГУ «Физика и технологии наноструктур» при финансовой поддержки РФФИ в рамках проектов № 16-02-00138-а, 17-52-50010-Яф-а, 16-32-00711-м, а также проекта ФЦП СКГМИ (ГТУ), ПНИЭР № RFMEFI57715X0196.

Библиографический список:

1. **Tvauri, I.V.** Fundamental background of improving the design and performance of Au/TiO_2 supported catalyst / I.V. Tvauri, N.I. Tsidaeva, A.M. Turiev et al. // Nanotech: Materials of 15-th Annual Conference (June 18-24, 2012), Santa Clara, SA. – 2012. – V. 1. – P. 522-524.
2. **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 и др. // Письма в Журнал технической физики. – 2016. – Т. 42. № 5. – С. 96–101.
3. **Хубежов, С.А.** Взаимодействие атомов серебра с поверхностью оксида титана: взаимная химическая трансформация на границе раздела адсорбентподложка / С.А. Хубежов, И.В. Силаев, И.В. Тваури и др. // Интеграция мировой науки и техники: императивы развития: IV Всероссийская научно-практическая конференция (24 марта 2015): материалы конференции в 2-х ч. – Ростов-на-Дону: ООО «ПРИОРИТЕТ», 2015. – Ч. 1. – С. 95-99.