

УДК 544.023.2:544.022.3:542.493:544.72:546.55

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ РФЭС И ТПД ПЛЕНОК ОКСИДА ЗОЛОТА,  
ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КИСЛОРОДА,  
АКТИВИРОВАННОГО ВЧ-РАЗРЯДОМ****А.И. Стадниченко<sup>1,2</sup>, С.В. Кощев<sup>1</sup>, А.И. Боронин<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: stad@catalysis.ru

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия**Статья поступила 4 февраля 2015 г.*

Методом низкотемпературного окисления поликристаллической поверхности массивного металлического золота кислородом, активированным высокочастотным разрядом, получены оксидные пленки, которые исследованы с помощью комбинации методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и термопрограммированной десорбции (ТПД). Оценка методом РФЭС состава и толщины оксидных пленок близка к Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и составила 6–10 нм. Анализ линий Au4f и O1s позволил выявить единственное состояние окисленного золота, характеризуемого  $E_{св}(Au4f) = 85,5$  эВ, а также два неэквивалентных состояния кислорода с  $E_{св}(O1s) = 529,3$  и  $530,3$  эВ, равномерно распределенных по всей пленке оксида и, вероятно, относящихся к неэквивалентным состояниям кислорода в структуре оксида золота. Исследование термической стабильности позволило установить, что разложение оксида золота происходит в одну стадию до металла при температуре  $T_{дес} = 530$  К. Рассчитанная из термодесорбционных данных величина энергии активации десорбции составила  $E_{дес} = 140$  кДж/моль. Проведение окисления поверхности золота при повышенных температурах позволило зафиксировать формирование в объеме золота растворенного кислорода, характеризуемого широким термодесорбционным пиком с максимумом в районе  $T_{дес} = 800$  К. Данное состояние кислорода не фиксируется методом РФЭС. Предполагается, что концентрация растворенного кислорода ниже порога чувствительности метода РФЭС по кислороду и оценивается на уровне не более 1 %.

DOI: 10.15372/JSC20150324

**Ключевые слова:** оксид золота, адсорбированный кислород, золото, поверхность, РФЭС, ТПД, плазма, оксидная пленка.**ВВЕДЕНИЕ**

В качестве активных компонентов катализаторов многих реакций парциального и полного окисления широко используются металлы подгруппы Ib (Cu, Ag) [1, 2]. Считалось, что золото подобной активностью не обладает [3]. Это было опровергнуто работами Харуты с соавторами, показавшими высокую каталитическую активность нанодисперсного золота [1, 4], и последовавшим бумом научных публикаций, посвященных золотосодержащим катализаторам [5–7].

Большинство исследований сфокусированы на системах, содержащих наночастицы золота, нанесенные на оксиды переменной валентности (TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> и др.), активных в окисли-

тельных реакциях, таких как реакция окисления СО [1, 5, 6, 8], эпокси́дирование пропи́лена [9, 10] и другие окислительные процессы [11—13]. Уникальная активность золотых катализаторов тесно связана с образованием адсорбированных форм кислорода на поверхности наночастиц золота, что активно обсуждается в литературе. Высказываются предположения о локализации кислорода на границе раздела золото—носитель [14, 15], кислорода в квазикарбонатных комплексах [16, 17] или гидроксо-группах [18] на золоте или в составе сорбированных форм на  $\text{Au}^{\delta+}$  [19]. Не исключено, что в условиях реакций окисления наночастицы золота полностью окисляются, переходя в состояние наноксидов [20].

В этой связи становятся актуальными экспериментальные и теоретические исследования структуры и природы связи кислорода с поверхностью золота как в наночастицах, так и в массивном виде. Получение данных методом РФЭС о состоянии адсорбированного кислорода на поверхности наночастиц золота практически невозможно из-за их низкой концентрации и наложения интенсивных линий кислорода от оксидных носителей. Альтернативный путь связан с исследованием адсорбированного кислорода на чистой массивной поверхности золота (фольги, монокристаллы, порошки) и наталкивается на существенное препятствие, а именно: трудность получения кислородных форм на массивном золоте вследствие высокого энергетического барьера адсорбции  $\text{O}_2$  [21, 22].

Разными авторами были предложены различные методики воздействия на поверхность золота и получения хемосорбированного кислорода на золоте: воздействие озона [23, 24] и  $\text{NO}_2$  [25], воздействие атомарного кислорода [26, 27], адсорбция кислорода при высоких давлениях и температурах [28] и др. Предлагаются и более эффективные по глубине достигаемого окисления поверхности золота подходы: электрохимическое окисление золотого электрода [29], лазерная абляция [30], магнетронное напыление [31] в атмосфере кислорода, воздействие кислорода, активированного микроволновым [32, 33] или высокочастотным [34, 35] разрядами. При использовании электрохимического окисления сложно избавиться от примесей анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и т.п.), а также затруднительно использовать метод фотоэлектронной спектроскопии, сопряженный с электрохимической ячейкой, в то время как микроволновая или высокочастотная активация может быть использована в камерах электронного спектрометра без каких-либо существенных затруднений.

Данные о термической стабильности оксидов золота представлены в ряде работ, однако в основном в них исследовались физадсорбированный кислород [36, 37], кислород в составе поверхностных оксидов [26, 38] или отдельных наночастиц оксида золота [39].

Таким образом, целью данной работы являлось изучение комбинацией методов РФЭС и ТПД оксидных слоев поверхности массивного золота, полученных при комнатной или повышенной температурах с применением плазменного воздействия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на фотоэлектронном спектрометре VG ESCALAB HP производства фирмы VG Scientific (VG Scienta, Великобритания). Величина остаточного давления фоновых газов в ходе экспериментов не превышала  $1 \times 10^{-9}$  мбар. Для возбуждения фотоэлектронов использовали немонахроматизированное первичное излучение линии  $\text{AlK}_\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  эВ). Рассеиваемая мощность рентгеновского излучения в экспериментах была равна 200 Вт. Восстановление образцов воздействием рентгеновского пучка зафиксировано не было. Спектрометр был откалиброван по линиям  $\text{Au}4f$  с  $E_{\text{св}} = 84,0$  эВ и  $\text{Cu}2p_{3/2}$  с  $E_{\text{св}} = 932,7$  эВ [40]. Запись спектров РФЭС проводили в режиме постоянной энергии пропускания ( $h\nu$ ) анализатора. Обзорные спектры регистрировали с  $h\nu = 100$  эВ. Регистрацию прецизионных спектров линий  $\text{Au}4f$ ,  $\text{O}1s$  и  $\text{C}1s$  проводили с  $h\nu = 20$  эВ и с шагом по энергии 0,1 эВ. В этом случае ширина пика на полувысоте для эталонной линии  $\text{Au}4f_{7/2}$  составила 1,3 эВ. Для обработки полученных данных и анализа спектров использовали программу XPS CALC, апробированную ранее на целом ряде систем [41—43], а также стандартные графические пакеты. Разложение на компоненты проводили с аппроксимацией пиков суммой функций Лоренца и Гаусса с вычетом фона по

Ширли. Ошибка процедур вычитания фона и разложения на индивидуальные компоненты не превышала 1 %.

Исследование термической стабильности оксидных пленок меди было проведено методом термопрограммируемой десорбции (ТПД) с использованием квадрупольного масс-спектрометра Q7B (Vacuum Generators), установленного в камере анализатора в непосредственной близости от поверхности образца. Во всех ТПД экспериментах одновременно контролировались 18, 32, 28 и 44 массы. Также был использован метод РФЭС в режиме спектрокINETического варианта (метод динамической фотоэлектронной спектроскопии D-XPS). В этом варианте использовали запись интенсивностей на максимуме пиков ( $Au4f_{мет}$ ,  $Au4f_{ок}$ ,  $O1s$ ) от времени при нагреве образца с нормировкой на линию фона.

Окисление золота проводили в атмосфере чистого кислорода ( $P = 25$  Па) в радиочастотной плазме (ВЧ-разряд) в камере подготовки спектрометра. Радиочастотную активацию  $O_2$  проводили при 300, 507 и 527 К, амплитуда возбуждающего излучения составляла 600 В, частота 12,6 МГц, держатель с образцом заземляли, время плазменной обработки варьировали от 0,1 до 20 мин.

В качестве образцов использовали золотую поликристаллическую фольгу чистотой 99,99 % и толщиной 200 мкм (ЕЗ ОЦМ, Верхняя Пышма). Очистку поверхности образцов проводили при помощи последовательных циклов аргонового травления и отжига при 1023 К. Чистоту использованных в ходе экспериментов газов контролировали с помощью масс-спектрометра. В ходе проведения экспериментов на всех этапах на поверхности образца не было обнаружено примесей на уровне чувствительности метода РФЭС. Образцы размером  $8 \times 23$  мм закреплялись на держателе при помощи золотой проволоки с помощью точечной сварки. Держатель специальной конструкции обеспечивал возможность контролируемого нагрева образцов до 1100 К с точностью до 0,1 К. Нагрев образцов проводили с помощью тока, пропускаемого через образец, температуру измеряли с помощью Pt—Pt/Rh термопары, приваренной к тыльной стороне образца.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе работы было показано, что при обработке поверхности золотой фольги кислородом, активированным высокочастотным разрядом, уже при комнатной температуре происходит эффективное окисление поверхности. Использование высокочастотной активации кислорода позволяет достичь полного окисления золота на большую глубину порядка 10 нм. На рис. 1 пред-

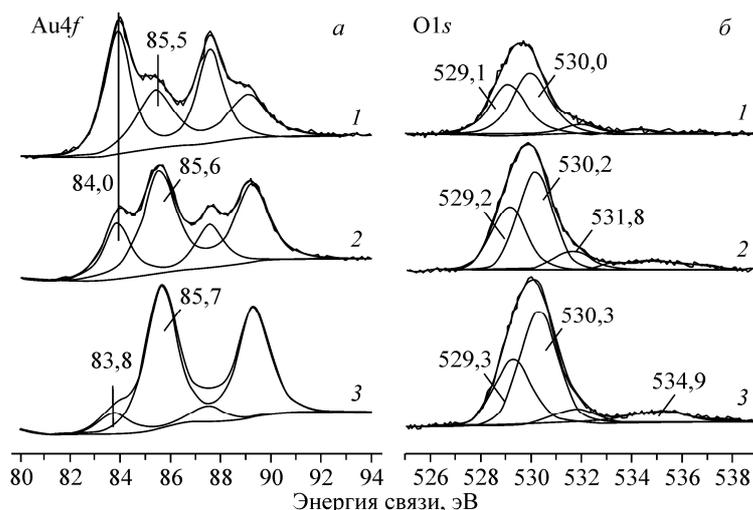


Рис. 1. Разложение на компоненты спектров  $Au4f$  (а) и  $O1s$  (б) с их разложением на компоненты поверхности оксидных пленок, полученных окислением золотой фольги в атмосфере кислорода  $P(O_2) = 25$  Па,  $T = 300$  К с использованием ВЧ-разряда в течение 1 с (1), 30 с (2) и 240 с (3)

ставлены спектры остовных уровней  $Au4f$  и  $O1s$  с их разложением на индивидуальные компоненты, полученные после окисления поверхности золота в течение 1—30—240 с.

Разложение на компоненты спектров  $Au4f$  (см. рис. 1, *a*) показывает, что можно различить два состояния золота: металлическое ( $E_{cb} = 84,0$  эВ) и золото в составе оксида ( $E_{cb} = 85,6$  эВ). По ходу воздействия плазмы кислорода пик с  $E_{cb} = 85,6$  эВ становится преобладающим, указывая на то, что происходит интенсивное многослойное окисление массивного золота. Тот факт, что при увеличении времени воздействия ВЧ-разряда наблюдается уменьшение полуширины линии оксида от 1,75 до 1,52 эВ, может означать происходящую структуризацию и упорядочение оксидного слоя. Это предположение основано на том, что для плохо структурированных наносистем или нанесенных частиц с мультидисперсным распределением по размеру характерно уширение фотоэлектронных линий.

По мере окисления также наблюдается постепенный сдвиг положения линии окисленного золота в сторону больших энергий связи (см. рис. 1, *a*). Начиная с минимальной степени окисления (ВЧ-разряд в течение 1 с) и заканчивая предельным окислением (ВЧ-разряд 4—5 мин), линия оксида золота  $Au4f_{ox}$  сдвигается на 0,3 эВ. Вряд ли данный сдвиг связан с изменением степени окисления золота, так как для золота известно только одно стабильное окисленное состояние, а именно  $Au^{3+}$  [29], а, кроме того, изменение степени окисления у металлов обычно приводит к существенно более значительным сдвигам остовных линий.

Следует отметить, что даже воздействие кислородом, активированным ВЧ-разрядом в течение 10 мин и более, не приводит к окончательному исчезновению из спектров  $Au4f$  металлической компоненты ( $E_{cb}(Au4f) = 84,0$  эВ). Подобный эффект наблюдали и другие авторы при интенсивном окислении золотой поверхности [30, 32].

Постоянно наблюдаемое в спектрах состояние  $Au^0$  напрямую может быть объяснено тем, что толщина оксидного слоя меньше, чем глубина анализа метода РФЭС. Можно также полагать, что наблюдаемое металлическое золото находится на поверхности пленки оксида, так как мелкие металлические кластеры на поверхности могут образовываться при разложении пленки оксида под действием рентгеновского излучения. Подобную нестабильность оксида золота под воздействием рентгеновского излучения отмечали многие авторы [32, 44]. Другой возможной причиной возникновения металла на поверхности оксида может быть его восстановление при реакции с фоновыми газами спектрометра —  $CO$  и  $H_2$ . Предположение о формировании на поверхности оксида мелких кластеров металла подтверждается сдвигом металлической компоненты  $Au4f$  в сторону меньших энергий связи вплоть до  $E_{cb} = 83,6$  эВ, характерном именно для высокодисперсного золота [45].

Однако наиболее вероятен третий вариант объяснения существования металлической компоненты в спектрах  $Au4f$  даже при самом интенсивном окислении. Этот вариант связан с оклюдированием металлического ядра внутри оболочки оксидной пленки. Данное предположение обосновывается тем, что наблюдается постоянство в спектрах этого металлического состояния при окислении поверхности с использованием ВЧ-разряда. Кроме того, данные угловых фотоэмиссионных экспериментов показывают, что металл распределяется во всем слое оксида, позволяя предположить, что мелкие вкрапления металла находятся внутри оксидной пленки. При этом размер металлических ядер минимален, так как наблюдаемый сдвиг металлической компоненты в сторону меньших энергий связи до значения  $E_{cb}(Au4f_{7/2}) = 83,6$  эВ означает переход образца от массивного состояния к кластерным формам, в которых существенно усиливается локализация электронов вследствие резкого увеличения доли поверхностных атомов в кластере [46].

Количество кислорода, получаемое на поверхности массивного золота при помощи высокочастотного разряда, во всех случаях заметно превышает монослойные покрытия. При этом ширина пика кислорода на полувысоте (FWHM) более 2 эВ. Это означает, что наблюдаемый пик кислорода имеет сложную структуру и состоит из нескольких компонент. На рис. 1, *b* представлены спектры  $O1s$  и их разложение на индивидуальные компоненты после обработок микроволновым разрядом в течение 1 с (кривая 1), 30 с (2) и 4 мин (3). Интегральный пик  $O1s$  разлагается на четыре компоненты:  $\alpha_1$  с  $E_{cb} = 529,1$ ,  $\alpha_2$  с  $E_{cb} = 530,0$ ,  $\alpha_3$  с  $E_{cb} = 531,8$ ,  $\alpha_4$  с  $E_{cb} =$

= 534,3—535,5 эВ. Первые две компоненты  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  относятся к кислороду в составе трехмерного оксида золота  $Au_2O_3$ , содержащему в своей структуре неэквивалентные по расположению атомы кислорода [47, 48]. При увеличении времени окисления поверхности наблюдается постепенный сдвиг компонент  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  в сторону больших энергий связи. В литературе такие сдвиги связывают с проявлением диэлектрических свойств выращиваемых пленок [30].

Специально проведенные эксперименты с использованием РФЭС с угловым разрешением позволили надежно установить отсутствие градиента концентраций по глубине оксидного слоя для всех форм кислорода. Это означает, что все четыре формы кислорода равномерно распределены в зоне анализа метода РФЭС, определяемого средней длиной свободного пробега электронов  $mfr$  ( $\lambda$ ). Расчет концентраций также показал, что соотношение между формами  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , кроме самых начальных этапов окисления, сохраняется практически постоянным и равно  $\alpha_1:\alpha_2 = 1:1,6$ . Отсюда можно сделать вывод о формировании на поверхности оксидной пленки, состоящей из наночастиц оксида. В этом случае объясняется присутствие формы кислорода  $\alpha_1$  по всей глубине оксидного слоя, а также постоянство соотношения форм  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ . Формирование аналогичных пленок наноструктурированных оксидов было зафиксировано ранее при окислении медной фольги [49]. Исходя из площадей соответствующих компонент, можно провести расчет средних размеров наночастиц оксида. В случае предположения о формировании сферических частиц оксида рассчитанный размер одной частицы составляет  $\sim 30\text{—}40 \text{ \AA}$  в диаметре. В предположении о формировании слоистых структур, состоящих из "чешуек" оксида, толщина "чешуйки" составляет  $\sim 13\text{—}16 \text{ \AA}$  при неопределенных линейных размерах.

Форма кислорода  $\alpha_3$  с  $E_{св} = 532,0 \pm 0,2$  эВ обладает достаточно высокой энергией связи. Ее формирование наблюдается при обработках активированным кислородом любой длительности. В литературе есть предположения, что подобной энергии связи на поверхности золота должен отвечать кислород в составе ОН-групп или воды [29, 32]. Сама по себе величина  $E_{св} = 532,1$  эВ может являться указанием на существование химической связи между атомами кислорода, т.е. можно предполагать, что это формы пероксидного типа, стабильные при комнатной температуре. Схожие выводы о природе кислорода с близкой энергией связи были сделаны в работе [30], при формировании кислорода на поверхности золота с использованием лазера.

Длительные обработки кислородом, активированным микроволновым разрядом, приводят не только к эффективному окислению поверхности золота, но и к возникновению в системе принципиально нового состояния кислорода (формы  $\alpha_4$ ). Данная форма обладает аномально высокой энергией связи  $E_{св} = 534,5\text{—}535,5$  эВ, так как в литературе не описаны адсорбированные формы кислорода с таким высоким значением  $E_{св}(O1s)$ . Оказалось, что состояние  $\alpha_4$  является интегральным описанием целого набора форм в составе оксида золота. Проведенное разложение спектров на компоненты показало, что можно выделить две высокоэнергетические компоненты с  $E_{св} 534,6$  и  $535,7$  эВ. Следует отметить, что данные компоненты не возникают на начальных этапах окисления золота, а наблюдаются только при максимальных степенях окисления поверхности, поэтому следует предположить, что ее возникновение связано с образованием толстой пленки трехмерного оксида золота. Для объяснения химической природы данных форм  $\alpha_4$  можно выделить несколько гипотез.

Во-первых, рост оксидной пленки происходит при диффузии атомов золота к поверхности, поэтому не исключено, что образовавшийся оксид окклюдовал в образовавшихся пустотах молекулы кислорода, так как форма с  $E_{св} = 535,8$  эВ близка по энергии связи кислороду в газовой фазе, энергия связи которого составляет  $E_{св}(O1s) = 538,0$  эВ. (Данное значение определено также на спектрометре VG ESCALAB High Pressure и учитывает величину работы выхода материала анализатора.) При этом часть молекул кислорода может находиться в нанопорах со стенками, состоящими из оксида золота. Состояние молекул кислорода внутри этих нанопор, вероятно, близко по природе к физадсорбированному. Однако даже такое слабое взаимодействие молекул  $O_2$  со стенками нанопор способно обеспечить уменьшение энергии связи на  $1\text{—}1,5$  эВ по сравнению с газом  $O_2$ , находящимся в свободном состоянии (форма с  $E_{св} = 535,7$  эВ), за счет изменения экстраатомной релаксации [40, 50].

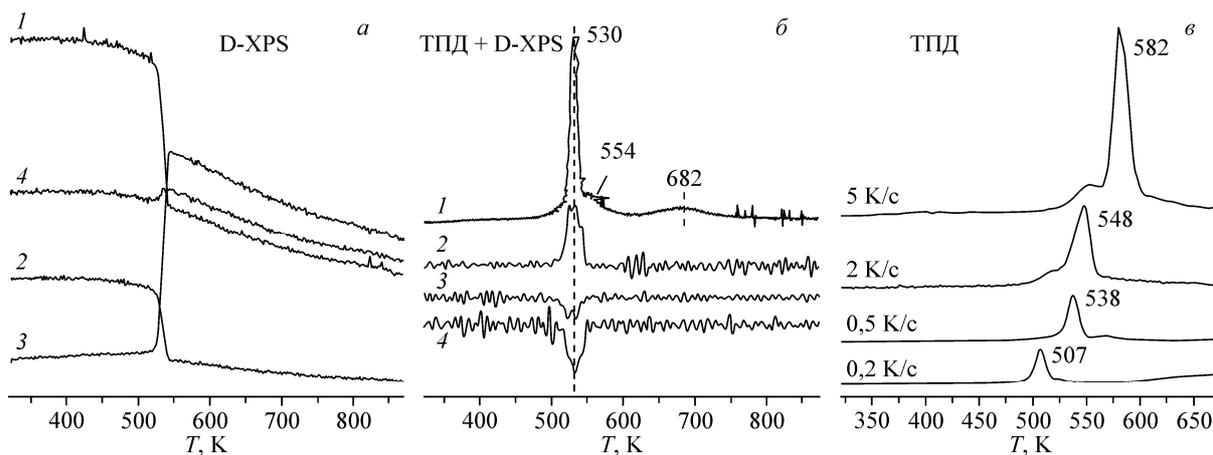


Рис. 2. Кривые D-XPS максимумов интенсивностей  $O1s = 530,0$  эВ (1),  $Au4f_{ox} = 85,5$  эВ (2),  $Au4f_{мет} = 84,0$  эВ (3), линия фона =  $508,0$  эВ (4) (а); ТПД: масс-спектр кислорода  $m/e = 32$  (1) и про дифференцированные спектрокинетические кривые металлического золота  $E_{св} (Au4f) = 84,0$  эВ (2), окисленного золота  $E_{св} (Au4f) = 85,5$  эВ (3) и кислорода  $E_{св} (O1s) = 530,0$  эВ (4) (б); спектры термопрограммированной десорбции кислорода  $m/e = 32$  с поверхности массивного золота после воздействия кислородом, активированным высокочастотным разрядом в газовой фазе ( $P_{O_2} = 25$  Па,  $T = 300$  К,  $\tau = 2$  мин) (в). Скорости нагрева равны 5, 2, 0,5 и 0,2 К/с

Второе предположение связано с тем, что данное состояние кислорода может быть отнесено к кислороду в составе супероксидных групп, локализованных на поверхности оксида. В работе [51] указывается на образование таких супероксидных групп на поверхности никеля с энергиями связи  $E_{св}(O1s) = 536—537$  эВ. И, наконец, нельзя исключать, что происхождение высокоэнергетических пиков связано с процессом фотоионизации вследствие упругих потерь электронов по типу "электронной встряски" и появления в спектрах *shake up* спутников. В связи с таким подходом не исключается то, что за происхождение спутниковых линий в интервале  $534—537$  эВ ответственен молекулярный кислород, находящийся в системе (формы  $\alpha_2$ ) и возникновение в спектрах  $O1s$  *shake up* спутника обусловлено электронной структурой занятых и вакантных орбиталей непосредственно связи  $O—O$ .

Для оценки термостабильности полученных форм кислорода была проведена термопрограммированная десорбция (ТПД). Одновременно проводили запись интенсивности пика кислорода ( $m/e = 32$ ) в масс-спектре и интенсивности фотоэлектронных линий в спектрокинетическом варианте РФЭС ( $Au4f_{мет} - E_{св} = 84,0$ ,  $Au4f_{ox} - E_{св} = 85,5$ ,  $O1s - E_{св} = 530,0$  и линия фона —  $E_{св} = 508,0$  эВ) (рис. 2, а). Спектрокинетические кривые были отнормированы по линии фона и про дифференцированы для более точного определения температуры, при которой происходили основные изменения интенсивностей (см. рис. 2, б). Как видно из данных спектрокинетического исследования, разложение оксида золота ( $Au_{ox}$  85,5 эВ) и увеличение количества металлического золота ( $Au_{мет}$  84,0 эВ) совпадает с десорбцией кислорода с поверхности ( $E_{св}(O1s) = 530,0$  эВ). При этой же температуре зафиксировано выделение  $O_2$  в ТПД спектрах. Из спектрокинетических кривых также видно, что разложение оксида  $Au_2O_3$  происходит одностадийно без образования каких-либо промежуточных соединений. Таким образом, оксид золота  $Au_2O_3$  ( $E_{св}(Au4f_{7/2}) = 85,5$  и  $E_{св}(O1s) = 530,0$  эВ) устойчив при температурах ниже 500 К и разлагается при  $T = 530$  К.

В ТПД спектрах проявляются еще два термодесорбционных пика кислорода, не находящих своего отображения в спектрокинетических кривых РФЭС (см. рис. 2, б, кр. 1). И если пик с  $T_{max} = 554$  К можно связать с десорбцией кислорода оксидной пленки смеси двумерного и трехмерного оксидов, то пик с  $T_{max} = 682$  К, скорее всего, связан с промежуточным образованием кислорода "subsurface", образование которого активно обсуждается в литературе для разных металлов [52, 53]. Следует отметить, что близкую температуру десорбции  $T = 654$  К со-

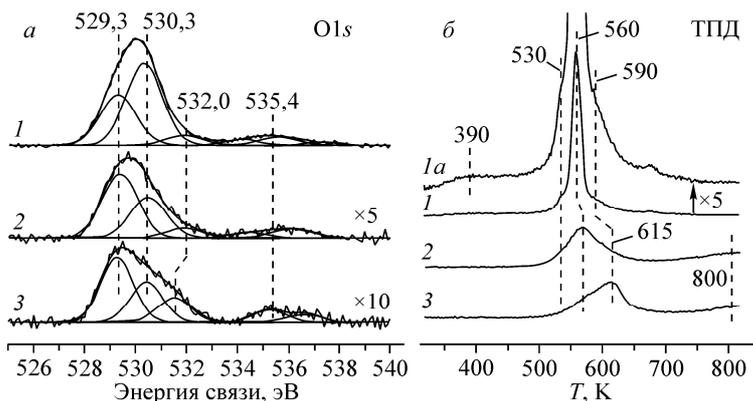


Рис. 3. Спектры O1s с их разложением на компоненты (а) и ТПД спектры кислорода (б) поверхности массивного золота после воздействия кислородом, активированным микроволновым разрядом в газовой фазе ( $P_{O_2} = 25$  Па,  $\tau = 10$  мин) при температурах  $T$  300 (1), 503 (2, O1s спектр увеличен в 5 раз), 523 К (3, спектр O1s увеличен в 10 раз)

общал Мэдикс в работе [26], а также Готфрид и соавторы [54] при использовании ионно-имплантационной методики образования адсорбированного кислорода на поверхности золота. Высокотемпературное состояние кислорода, адсорбированного на поверхности золота, появляется тогда, когда происходят процессы реструктуризации, массопереноса или глубокого окисления, или имплантации кислорода на много слоев, указывая на то, что в процессе последующего термического восстановления разрыхленной поверхности золота может происходить процесс окклюдирования части атомов и молекул кислорода, а также мелких кластеров двумерного и трехмерного оксида.

Кроме того, начиная с  $T = 380$  К, в ТПД спектрах наблюдается (рис. 3, б, кривая 1а) некоторое увеличение давления кислорода, не выраженное в виде пика. Это увеличение хорошо описывается предположением о медленной десорбции легкосвязанных форм кислорода с поверхности оксидной пленки. Тот факт, что плато в ТПД спектрах не исчезает и длится от 380 до 500 К, говорит о том, что происходит постоянная десорбция с поверхности, а значит, восполнение данной формы за счет диффузии кислорода от иных форм, и, скорее всего, процесс диффузии является лимитирующим.

Термодесорбционные эксперименты проводились с различными скоростями нагрева образца (см. рис. 2, в). Увеличение скорости нагрева приводит к увеличению интенсивности ТПД пика, а также к сдвигу его в сторону больших температур (см. рис. 2, в). Таким образом, проведение ТПД экспериментов при минимальных скоростях нагрева дает наиболее правильные данные об истинной термостабильности адсорбционного слоя. Следует отметить, что приведенные в литературе исследования термостабильности проводились при больших скоростях нагрева — 8,5 в работе Койля [38] и 21,5 К/с в работе Мэдикса [26].

Используя так называемый метод вариации скорости нагрева, может быть рассчитана величина  $E_d$ :

$$\ln(T_p^2/\beta) = E_d/R * 1/T_p + \ln(E_d/v_1R),$$

где  $T_p$  — абсолютная температура максимума пика термодесорбции, К;  $\beta$  — скорость нагрева образца, К;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Построение графика  $\ln(T_p^2/\beta)$  от  $1/T_p$  позволяет определить энергию активации десорбции  $E_d$  из угла наклона прямой:

$$\text{tg}(\alpha) = 12125,499 = E_{\text{дес}}/R, \text{ откуда } E_{\text{дес}} \approx 101 \text{ кДж/моль.}$$

Полученное значение энергии активации десорбции представляется разумным, а также близким к величинам, определенным различными авторами в литературе: 140 кДж/моль в ста-

тье Готфрида [ 55 ], 162 кДж/моль в работе Мэдикса [ 26 ]. Тем не менее следует признать, что полученная величина энергии активации десорбции методом вариации скорости нагрева может отличаться от реальной, так как процесс десорбции кислорода из адсорбционного слоя кислорода, полученного с помощью ВЧ-разряда, не является элементарным, а включает в себя наряду с чисто химической стадией рекомбинации атомарного кислорода стадии фазовых переходов, в частности, вероятный переход фазы трехмерного оксида в двумерный.

При активации кислорода в газовой фазе высокочастотным разрядом окисление поверхности происходит весьма эффективно уже при комнатных температурах. Проведение обработок кислородом, активированным ВЧ-разрядом при температурах образца, близких к температуре разложения оксида золота  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , позволяет избежать формирования толстых оксидных пленок на поверхности (см. рис. 3). Однако даже при температуре 523 К наблюдается возникновение малых количеств оксида, о чем можно судить по появлению в спектрах  $\text{Au}4f$  слабоинтенсивного пика с  $E_{\text{св}} = 85,8$  эВ. Сравнение спектров  $\text{O}1s$ , полученных после обработок при высоких температурах и при комнатной температуре (см. рис. 3, а), показывает, что повышение температуры приводит к исчезновению высокоэнергетических форм кислорода  $\alpha_4$  ( $E_{\text{св}}(\text{O}1s) \sim 535$  эВ). В спектрах  $\text{O}1s$ , полученных после высокотемпературной плазменной обработки данная компонента была введена в процедуру разложения, однако следует учесть, что реальная интенсивность пиков, относящихся к форме  $\alpha_4$ , весьма незначительна. Не исключено, что представленные в разложении компоненты  $\alpha_4$  на самом деле являются изменениями формы фона или шумовыми проявлениями.

Повышение температуры образца при взаимодействии кислородной плазмы приводит к заметному уменьшению интенсивности сигнала  $\text{O}1s$  от адсорбированных форм кислорода. При этом важно отметить, что существенно изменяется форма и положение термодесорбционных кривых (см. рис. 3, б). Никаких узких пиков, свидетельствующих о разложении двумерного или трехмерного оксида, не наблюдается. Наблюдается сдвиг максимума ТПД пика в сторону больших температур (см. рис. 3, б, 3). Эти ТПД данные однозначно указывают на то, что при повышенных температурах плазменного воздействия на поликристаллической фольге образуются не оксидные, а другие, причем более стабильные, формы кислорода. Однако сопоставление спектров  $\text{O}1s$ , приведенное на рис. 3, а, показывает, что положение в спектре компонент  $\alpha_1\text{-O}$  ( $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 529,3$  эВ) и  $\alpha_2\text{-O}$  ( $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 530,3$  эВ) форм кислорода не меняется и не зависит от температуры плазменного воздействия; можно отметить только относительное изменение их количеств. Учитывая совокупность этих данных, можно полагать, что природа этих высокотемпературных форм кислорода обусловлена их приповерхностной локализацией в результате реструктурирования поверхности при образовании-разложении оксидов золота. По существу, наблюдаемые высокотемпературные формы кислорода — это локализованные в приповерхностной области остатки оксидных частиц, окклюдируемые пленкой металла, образующейся при быстром разложении оксидной пленки.

Подтверждением данных соображений о локализации оксидных нанокластеров внутри приповерхностной области золота могут служить данные ТПД, приведенные на рис. 3, б. Из этого рисунка видно, что после воздействия на поверхность золота кислородом, активированным ВЧ-разрядом при повышенных температурах, в ТПД спектрах наблюдается плавное увеличение десорбции кислорода с поверхности при повышении температуры выше 770 К. Отсутствие четко выраженного максимума, а также тот факт, что выделение кислорода продолжается некоторое время после окончания нагрева, позволяет утверждать, что в системе присутствует диффузионный (растворенный в объеме металла) кислород. Образование диффузионного (растворенного) кислорода в объеме золота можно объяснить за счет процессов образования-разложения частиц оксида золота.

Обработки в плазме  $\text{O}_2$  при повышенных температурах приводят как к формированию оксида золота, так и немедленному его разложению с фиксацией части оксидных нанокластеров внутри металлической пленки золота. В этом случае создаются хорошие предпосылки при нагреве образца для выделения кислорода как в газовую фазу, так и в объем металла. Относи-

тельно диффузионного кислорода следует сказать, что данный кислород не находит отображения в спектрах РФЭС, а значит растворен в глубине массива металлической фольги.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования было показано, что при обработке поверхности золотой фольги кислородом, активированным высокочастотным разрядом, происходит эффективное окисление поверхности. Изменение времени обработки поверхности показало, что существует возможность варьирования толщины оксидной пленки. Полученные данные позволяют утверждать, что при использованном методе обработки поверхности поликристаллического золота рост оксидной пленки происходит сравнительно быстро с преимущественным формированием трехмерных частиц состава  $\text{Au}_2\text{O}_3$ . Исходя из анализа спектров  $\text{Au}4f$ , полученных после длительных обработок ВЧ-разрядом, рассчитана толщина получаемой оксидной пленки. Расчеты показывают, что формируемая пленка оксида в зависимости от условий эксперимента имеет толщину от 10 до 60 Å. В составе оксидной пленки методом РФЭС выявлены одно состояние окисленного золота  $\text{Au}^{3+}$  с  $E_{\text{св}}(\text{Au}4f) = 85,5\text{эВ}$  и два основных состояния кислорода:  $\alpha_1\text{-O}$  ( $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 529,1\text{эВ}$ ) и  $\alpha_2\text{-O}$  ( $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 530,0\text{эВ}$ ). Исследование термической стабильности полученных оксидных пленок показало, что разложение происходит одностадийно в металл при температуре  $T_{\text{дес}} = 530\text{ К}$ . Оценка энергии активации десорбции кислорода методом вариации скорости нагрева дала величину  $E_{\text{дес}} = 101\text{ кДж/моль}$ . Плазменное окисление поверхности золота при повышенных температурах стимулирует формирование оксидных форм золота, окклюзированных в приповерхностных слоях поликристаллического золота, что приводит к кажущемуся увеличению термостабильности до 610 К. Зафиксировано образование кислорода, растворенного в объеме золотой фольги, характеризуемого широким десорбционным пиком в районе  $T_{\text{дес}} = 800\text{ К}$ .

Работа была выполнена при частичной поддержке программой стипендий Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-2585.2015.1.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haruta M., Daté M. // Appl. Catal., A. – 2001. – **222**. – P. 427 – 437.
2. Boccuzzi F., Chiorino A., Manzoli M., Andreeva D., Tabakova T., Ilieva L., Iadakov V. // Cat. Today. – 2002. – **75**. – P. 169 – 175.
3. Hammer B., Norskov J.K. // Nature. – 1995. – **376**. – P. 238 – 240.
4. Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S. // J. Catal. – 1989. – **115**. – P. 301.
5. Hashmi A.K., Hutchings G.J. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – **45**. – P. 7896 – 7936.
6. Meyer R., Lemire C., Shaikhutdinov S.K., Freund H.-J. // Gold Bull. – 2004. – **37**. – P. 72 – 124.
7. Bond G.C., Thompson D.T. // Catal. Rev. Sci. Eng. – 1999. – **41**. – P. 319 – 388.
8. Lian H., Jia M., Pan W., Li Y., Zhang W., Jiang D. // Catal. Commun. – 2005. – **6**. – P. 47 – 51.
9. Hayashi T., Tanaka K., Haruta M. // J. Catal. – 1998. – **575**. – P. 566 – 575.
10. Ryabenkova Y., He Q., Miedziak P.J., Dummer N.F., Taylor S.H., Carley A.F. et al. // Catal. Today. – 2013. – **203**. – P. 139 – 145.
11. Andreeva D., Nedialkova R., Ilieva L., Abrashev V. // Appl. Catal. A. – 2003. – **246**. – P. 29 – 38.
12. Ilieva L., Pantaleo G., Ivanov I., Zanella R., Sobczak J.W., Lisowski W. et al. // Catal. Today. – 2011. – **175**. – P. 411 – 419.
13. Turner M., Vaughan O.P.H., Lambert R.M. // Chem. Commun. (Camb). – 2008. – P. 2316 – 2318.
14. Schubert M.M., Hackenberg S., van Veen A.C., Muhler M., Plzak V., Behm R.J. // J. Catal. – 2001. – **197**. – P. 113 – 122.
15. Okumura M., Coronado J.M., Soria J., Haruta M., Conesa J.C. // J. Catal. – 2001. – **203**. – P. 168 – 174.
16. Kim C.H., Thompson L.T. // J. Catal. – 2005. – **230**. – P. 66 – 74.
17. Schubert M.M., Venugopal A., Kahlich M.J., Plzak V., Behm R.J. // J. Catal. – 2004. – **222**. – P. 32 – 40.
18. Debeila M.A., Wells R.P.K., Anderson J.A. // J. Catal. – 2006. – **239**. – P. 162 – 172.
19. Minico S., Scire S., Crisafulli C., Visco A.M., Galvagno S. // Catal. Lett. – 1997. – **47**. – P. 273 – 276.
20. Dong Chan Lim, Ignacio Lopez-Salido, Rainer Dietsche, Moritz Bubek, Yong Lok Kim // Surf. Sci. – 2006. – **600**. – P. 507 – 513.

21. *Zhi-Pan Liu, Hu P., Ali Alavi* // J. Amer. Chem. Soc. – 2002. – **124**. – P. 14770 – 14779.
22. *Wallace W.T., Wyrwas R.B., Whetten R.L., Mitric R., Bonačić-Koutecky V.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2003. – **125**. – P. 8408 – 8414.
23. *Klyushin A.Y., Rocha T.C.R., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – **16**. – P. 7881 – 7896.
24. *Kim J., Samano E., Koel B.E.* // Surf. Sci. – 2006. – **600**. – P. 4622 – 4632.
25. *Wickham D.T., Banse B.A., Koel B.E.* // Catal. Lett. – 1990. – **6**. – P. 163 – 172.
26. *Canning N.D.S., Outka D., Madix R.J.* // Surf. Sci. – 1984. – **141**. – P. 240.
27. *Linsmeier C., Wanner J.* // Surf. Sci. – 2000. – **305**. – P. 454 – 456.
28. *Chevrier J., Huang L., Zeppenfeld P., Comsa G.* // Surf. Sci. – 1996. – **355**. – P. 1 – 12.
29. *Juodkazias K., Juodkazyte J., Jasulaitiene V., Lukinskas A., Sebek B.* // Electrochem. Comm. – 2000. – **2**, N 7. – P. 503 – 507.
30. *Irissou E., Denis M.C., Chaker M., Guay D.* // Thin Solid Films. – 2005. – **472**. – P. 49 – 57.
31. *Matolin V., Cabala M., Matolinová I., Škoda M., Libra J., Václavů M. et al.* // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2009. – **42**. – P. 115301 – 115308.
32. *Kosłowski B., Boyen H.-G., Wilderott C., Kastle G., Ziemann P., Wahrenburg R., Oelhafen P.* // Surf. Sci. – 2001. – **475**. – P. 1 – 10.
33. *McClure S.M., Kim T.S., Stiehl J.D., Tanaka P.L., Mullins C.B.* // J. Phys. Chem. B. – 2004. – **108**. – P. 17952 – 17958.
34. *Fuchs P.* // Appl. Surf. Sci. – 2009. – **256**. – P. 1382 – 1390.
35. *Stadnichenko A.I., Koshcheev S.V., Boronin A.I.* // Moscow Univ. Chem. Bull. – 2007. – **62**. – P. 343 – 349.
36. *Kim J., Dohnalek Z., Kay B.D.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2005. – **127**. – P. 14592 – 14593.
37. *Gottfried J.M., Schmidt K.J., Schroeder S.L.M., Christmann K.* // Surf. Sci. – 2003. – **525**. – P. 184 – 196.
38. *Saliba N., Parker D.H., Koel B.E.* // Surf. Sci. – 1998. – **410**. – P. 270 – 282.
39. *Lim D.C., Lopez-Salido I., Dietsche R., Bubek M., Kim Y.D.* // Surf. Sci. – 2006. – **600**. – P. 507 – 513.
40. *Анализ поверхности методами Оже и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.* / Под ред. Д. Бриггса, М. Сиха – М.: Мир, 1987.
41. *Svintsitskiy D.A., Stadnichenko A.I., Demidov D.V., Koscheev S.V., Boronin A.I.* // Appl. Surf. Sci. – 2011. – **257**. – P. 8542 – 8549.
42. *Kibis L.S., Stadnichenko A.I., Koscheev S.V., Zaikovskii V.I., Boronin A.I.* // J. Phys. Chem. C. – 2012. – **116** (36). – P. 19342 – 19348.
43. *Podyacheva O.Yu., Stadnichenko A.I., Yashnik S.A., Stonkus O.A., Slavinskaya E.M., Boronin A.I., Puzyrin A.V., Ismagilov Z.R.* // Chin. J. Catal. – 2014. – **35**. – P. 960 – 969.
44. *Tsai H., Hu E., Perng K., Chen M., Wu J.-C., Chang Y.-S.* // Surf. Sci. Lett. – 2003. – **537**. – P. L447 – L450.
45. *Egelhoff W.F.* // Surf. Sci. Rep. – 1987. – **6**. – P. 253 – 415.
46. *Van Hardeveld R., Hartog F.* // Surf. Sci. – 1969. – **15**. – P. 189 – 230.
47. *Jones B.Y.P.G., Rumpel H., Schwarzmann E., Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. Sect. B. – 1979. – **35**. – P. 1435 – 1437.
48. *Shi H., Asahi R., Stampfl C.* // Phys. Rev. B – 2007. – **75**. – P. 205125 – 205133.
49. *Стадниченко А.И., Сорокин А.М., Боронин А.И.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 2. – С. 341 – 347.
50. *Citrin P.H., Wertheim G.K., Baer Y.* // Phys. Rev. Lett. – 1978. – **41**. – P. 1425.
51. *Kim C.M., Jeong H.S., Kim E.H.* // Surf. Sci. – 2000. – **459**, N 1-2. – P. L457 – L461.
52. *Titkov A.I., Salanov A.N., Koscheev S.V., Boronin A.I.* // Reac. Kin. Catal. Lett. – 2005. – **86**, N 2. – P. 371 – 379.
53. *McMillan N., Lele T., Snively C., Lauterbach J.* // Catal. Today. – 2005. – **105**. – P. 244 – 253.
54. *Gottfried J.M., Elghobashi N., Schroeder S.L.M., Christmann K.* // Surf. Sci. – 2003. – **523**. – P. 89 – 102.
55. *Gottfried J.M., Schmidt K.J., Schroeder S.L.M., Christmann K.* // Surf. Sci. – 2003. – **525**. – P. 184 – 196.