

УДК 53.043

**МЕХАНИЗМ СОПРЯЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ
НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА****А.Р. Чолач, В.М. Тапилин***Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: cholach@catalysis.ru

Статья поступила 13 января 2014 г.

Сопряженное электронное возбуждение (СЭВ) за порогами остовных уровней атомов поверхности состоит из комбинации известных электронных переходов типа shake-off и shake-up, в результате которых возбужденные электроны могут размещаться как на уровне вакуума, так и на вакантных состояниях вблизи уровня Ферми. Сателлиты СЭВ в спектрах упругоотраженных электронов представляют собой прямую экспериментальную информацию о структуре валентных состояний атомов поверхности и компонентов адсорбированного слоя. Контроль СЭВ может быть организован как дополнительная возможность стандартного оборудования для электронной спектроскопии.

DOI: 10.15372/JSC20150328

Ключевые слова: электронная спектроскопия, пороговое возбуждение, сопряженные электронные переходы, платина.

ВВЕДЕНИЕ

Получение новых фундаментальных знаний в области физической химии поверхности, как правило, доступно лишь путем применения современных дорогостоящих методов исследования, таких как спектроскопия мягкого рентгеновского поглощения/эмиссии на синхротронном излучении [1], методы фемтохимии с лазерным возбуждением/зондированием [2] и т.п. Альтернативным путем получения новых данных, на котором построена настоящая работа, является расширение возможностей известных методов.

Спектроскопия потенциалов исчезновения (СПИ) основана на последовательном пороговом возбуждении внутренних уровней атомов мишени пучком электронов возрастающей энергии [3]. В результате каждого возбуждения взаимодействующие электроны, первичный и остовный, локализуются на вакантных состояниях вблизи уровня Ферми (E_F). Спектр СПИ регистрируется как зависимость производной тока упругоотраженных электронов $dI(E_p)/dE_p$ от энергии первичного пучка E_p . При достижении E_p в ходе линейной развертки *потенциала* возбуждения остовного уровня наблюдается резкое уменьшение измеряемого тока за счет *исчезновения* части первичных электронов из тока упругоотраженных, поэтому положение пика в спектре определяется энергией остовного уровня, а форма пика $dI(E_p)/dE_p \sim dW(E)/dE$ — саморазверткой плотности вакантных состояний по уравнению:

$$W(E) = \frac{1}{E} \int_0^E f(E, \varepsilon) \sigma(E - \varepsilon) \sigma(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (1)$$

где $f(E, \varepsilon)$ — матричный элемент перехода между начальным и конечным состояниями.

Таким образом, основным результатом традиционного применения СПИ является информация о структуре плотности вакантных состояний атомов мишени вблизи E_F [3]. Характерными особенностями метода являются высокая поверхностная чувствительность (1—3 монослоя) и определяющая зависимость структуры спектров от состояния и химического окружения атомов поверхности. Как следствие, метод СПИ имеет ограниченное применение для аналитических целей, но обладает большими потенциальными возможностями для исследования электронных свойств адсорбированных состояний на молекулярном уровне, которые были нами выявлены и реализованы [5, 6]. Важно отметить, что уравнение (1) не учитывает другие возможные каналы потерь упругоотраженных электронов, такие как возбуждение плазмонов, фононов, shake-up и shake-off процессы, которые могут сопровождаться появлением спутных пиков в спектрах потенциалов исчезновения [4].

Исследование модельных адсорбционных систем на поверхности монокристалла Pt(100) методом СПИ обнаружило новый маршрут неупругого рассеяния электронов — сопряженное электронное возбуждение (СЭВ), которое включает пороговое возбуждение основного уровня атома мишени и ряд одновременных независимых электронных переходов: возбуждение доступных валентных состояний и кратное возбуждение плазмонов [5, 6]. Эффект СЭВ проявляется как один или серия характерных спутников за порогом возбуждения основного уровня, отражающих структуру валентных состояний адсорбированных частиц и атомов поверхности. Например, адсорбция H_2 (или O_2) приводит к появлению одиночного спутника, соответствующего ионизации $H1s$ (или $O2p$) уровня адсорбированных атомов. Адсорбция CO сопровождается появлением трех спутников, расположенных при потенциалах ионизации 1π , 5σ и 4σ орбиталей адсорбированных молекул CO, и т.п. В общей сложности, для шести адсорбированных частиц (H, O, N, NH_x , CO, NO) на поверхности Pt(100) обнаружено 10 спектральных спутников такого рода [6]. Систематичность появления спутников в спектрах широкого ряда адсорбционных систем в стандартных экспериментальных условиях позволила расценить СЭВ как фундаментальную закономерность взаимодействия электронов с поверхностью твердого тела. Данная работа посвящена исследованию механизма, методологии и прогнозу перспективных областей использования эффекта СЭВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ

Эксперименты проводили в сверхвысоковакуумной установке УСУ-4 с давлением остаточных газов $< 2 \cdot 10^{-8}$ Па, оснащенной методами ДМЭ, ОЭС, масс-спектрометром МХ-7304, ионной пушкой для очистки поверхности бомбардировкой Ag^+ . Фильтр упругоотраженных электронов организован на базе 3-сеточной оптики ДМЭ. Источником электронов служил W катод, на который подавали ускоряющее напряжение. Монокристалл Pt(100) с чистотой 99,999 % и точностью ориентации 1° использовали в качестве образца, на который подавалась модуляция $\sim 0,5$ В, ~ 2 кГц. Методики подготовки и проведения экспериментов более подробно представлены в работах [5, 6].

Для возбуждения электрона с $Pt4d_{5/2}$ уровня на уровень Ферми требуется первичный электрон с энергией $E_p = 314,8 \pm 0,5$ эВ [7]. Исследованию этой области энергии уделено основное внимание, поскольку она характеризуется наибольшим соотношением сигнал/дифракционный фон по сравнению с энергией возбуждения других уровней. Адсорбцию газов проводили при 300 К на чистую поверхность Pt(100)-(1×1), приготовленную по методике [8]; экспозиция на рисунках указана в Ленгмюрах ($1 L = 1,33 \cdot 10^{-4}$ Па·с).

Расчеты локальной плотности состояний проведены методом теории функционала плотности в рамках пакета программ Quantum Espresso с экспериментальными параметрами решетки [7]. Электроны внутренних оболочек были представлены ультрамягкими псевдопотенциалами Perdew—Burke—Ernzerhof [9], в качестве базисных функций использовались плоские волны, кинетическая энергия которых не превосходила 40 Ry. Численное интегрирование по зоне Бриллюэна проводили на сетке $12 \times 12 \times 12$. Условия проведения расчетов позволили получать более точные распределения плотности вакантных состояний по сравнению с прежними дан-

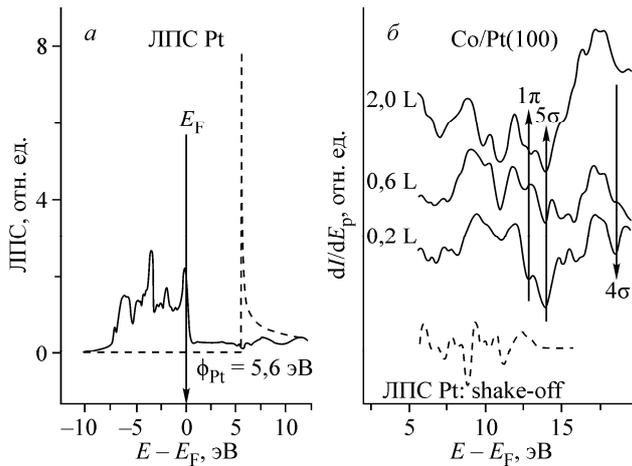


Рис. 1. Расчетная ЛПС объемной платины (сплошная кривая) и вакантных состояний (пунктирная кривая) (а); разностные спектры СПИ после адсорбции СО (сплошные кривые) и теоретический спектр СЭВ валентных состояний Pt (пунктирные кривые) с локализацией электронов на уровне вакуума (переход типа shake-off) (б)

ными [10]. Падающие на поверхность первичные электроны описывались плоскими волнами с компонентой волнового вектора электрона, параллельной поверхности $k_{\parallel} = 0$.

СОПРЯЖЕННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ТИПА SHAKE-OFF

Сателлиты СЭВ адсорбированных частиц соответствуют резонансной ионизации валентных состояний, что предполагает участие вакантных состояний на уровне вакуума в размещении возбужденных электронов. В нерелятивистском случае СЭВ сечение рассеяния электронов в единичный телесный угол $ds/d\Omega$ происходит лишь на малые углы в соответствии с формулой Резерфорда [11]:

$$\frac{ds}{d\Omega} = \left(\frac{e^2}{2mv^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta / 2}, \quad (2)$$

где e , m и v — заряд, масса и относительная скорость электронов соответственно; θ — угол рассеяния.

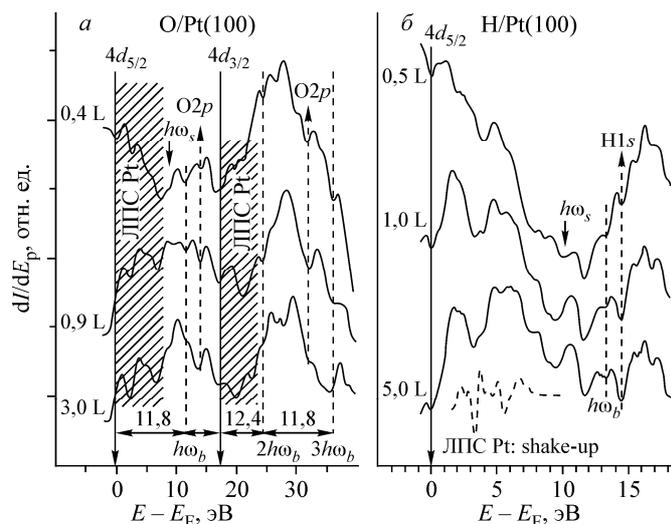
Фактически уравнение (2) предопределяет использование в уравнении (1) вместо полной локальной плотности состояний (ЛПС) ее одномерной составляющей, которая выше уровня вакуума пропорциональна $1/\sqrt{E - E_F - \phi}$, а ниже уровня вакуума равна нулю (рис. 1, а) [12]. Именно эта особенность с теоретически бесконечным значением плотности вакантных состояний на уровне вакуума отвечает за резонансный характер сателлитов СЭВ, которые представляют собой прямую экспериментальную информацию о структуре валентных состояний компонентов адсорбированного слоя.

Теоретический спектр СПИ сопряженного возбуждения валентных состояний Pt на рис. 1, б был построен путем последовательных процедур обращения, дифференцирования и смещения на величину работы выхода расчетной ЛПС платины [6]. Формирование адсорбированного слоя может оказывать существенное влияние на ЛПС платины. Неожиданно хорошее согласие на рис. 1, б расчетного спектра в соответствующей области энергии с экспериментальными спектрами, полученными после адсорбции СО, однозначно указывает на участие валентных состояний платины в сопряженном возбуждении. Аналогичное согласие в структуре спектров наблюдается и для других адсорбированных слоев [6].

СОПРЯЖЕННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ТИПА SHAKE-UP

Интенсивность сателлитов $O2p$ и $H1s$ на рис. 2, отвечающая СЭВ валентных состояний адсорбированных атомов, увеличивается с ростом экспозиции (покрытия). Кроме того, сателлиты СЭВ другого рода, соответствующие кратному возбуждению поверхностного $h\omega_s$ и объемного $h\omega_b$ плазмонов, обнаружены при близких энергиях в разных адсорбционных системах на рис. 2. В отличие от $O2p$ и $H1s$, интенсивность плазмонов уменьшается с ростом покрытия вследствие

Рис. 2. Спектры СПИ после адсорбции O₂ (а) и H₂ (б); заштрихованы (а) спектральные области, отвечающие СЭВ валентных состояний платины на E_F (переходы типа shake-up); пунктиром (б) показан расчетный спектр такого перехода за порогом Pt4d_{5/2}



экранирующего эффекта адсорбированного слоя. Важной особенностью рис. 2, а является репликация спутника O2p за порогом возбуждения обоих — Pt4d_{5/2} и Pt4d_{3/2} — основных уровней. Это согласуется с принципом электронной теории о равнозначности внутренних уровней атомов в отношении их порогового возбуждения и предполагает аналогичную репликацию структуры валентных состояний адсорбированных частиц за порогом возбуждения каждого внутреннего уровня атома поверхности, с которым химически связана данная частица.

На рис. 2, б приведен расчетный спектр СПИ, который соответствует СЭВ валентных состояний платины на E_F. Согласованность в структуре теоретического и экспериментальных спектров указывает на полноценность вакантных состояний на уровне Ферми как мест локализации возбужденных электронов.

ОБЩАЯ СХЕМА СОПРЯЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

На рис. 3 на примере адсорбции водорода приведена схема сопряженных электронных переходов за порогом Pt4d_{5/2}. В частности, локализованные валентные состояния адсорбированных частиц переходят на уровень вакуума и проявляются как один или серия узких спектральных спутников. Менее локализованные валентные состояния платины (в основном Pt5d [6]) возбуждаются как на уровень вакуума, так и на E_F, и проявляются в виде характерных структур, разделенных работой выхода платины.

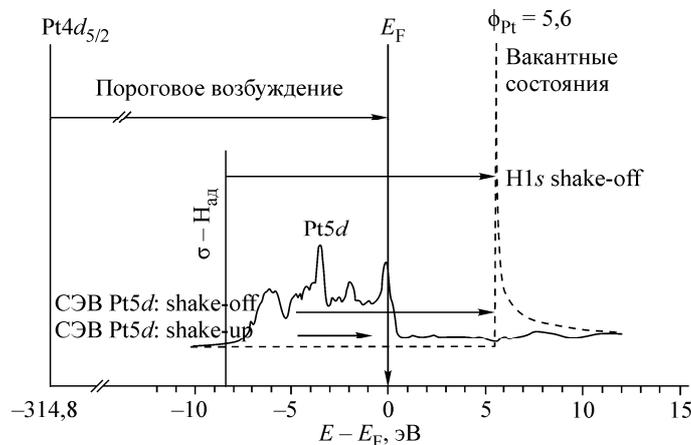


Рис. 3. Схема сопряженных переходов за порогом Pt4d_{5/2}; пунктиром показана расчетная одномерная ЛПС вблизи уровня вакуума

Базовым процессом СЭВ является пороговое возбуждение остоного электрона на вакантные состояния вблизи E_F , поэтому структура каждого сателлита СЭВ, очевидно, должна воспроизводить структуру этих вакантных состояний. В случае платины структура вакантных состояний на E_F узкая и "гладкая" (см. рис. 1), поэтому форма сателлитов отражает действительную структуру валентных состояний платины и адчастиц.

Явление СЭВ качественно аналогично shake-off эффекту, а сателлиты СЭВ — shake-off сателлитам в РФЭ и ОЭ спектрах [4, 13, 14]. В последнем случае электрон внутреннего уровня атома мишени, покидающий поверхность после возбуждения внешним источником — электронами или рентгеновским излучением, теряет часть своей энергии на эмиссию "соседнего" электрона. В результате такого процесса в спектрах появляются shake-off-сателлиты, отстоящие от основного пика на величину потенциала ионизации валентного состояния возбуждаемого атома. С другой стороны, сопоставимая по эффективности ионизация валентных состояний атомов поверхности и адсорбированных частиц под воздействием внешнего излучения является основой метода УФЭС [15]. Таким образом, СЭВ состоит из комбинации электронных переходов, установленных методами ОЭС, РФЭС и УФЭС, и сочетает переход остоного электрона атома поверхности на вакантное состояние над уровнем Ферми с эмиссией валентного электрона адсорбированной частицы, химически связанной с возбуждаемым атомом.

Следует принять во внимание, что эффект СЭВ установлен для обычных адсорбированных систем в стандартных экспериментальных условиях. На примере $Pt4d_{5/2}$ и $Pt4d_{3/2}$ показано (см. рис. 2), что СЭВ сопровождает возбуждение разных внутренних уровней атома подложки. Перечисленные особенности указывают на универсальность СЭВ и свидетельствуют о глубокой взаимосвязи электронной структуры поверхности и адсорбированных частиц как о неотъемлемом свойстве произвольной адсорбционной системы. По аналогии с созданием известных методов электронной спектроскопии [16], эффект СЭВ может служить основой нового метода исследования поверхности, который в сочетании с адекватными теоретическими расчетами охватывает следующие области применения.

- Идентификация химической природы произвольной адсорбированной частицы путем установления структуры ее валентных состояний, поскольку эта структура строго индивидуальна для каждой молекулы и именно она ответственна за распределение сателлитов в спектре СПИ.

- Сателлиты СЭВ сопутствуют пороговому возбуждению того компонента поверхности, с которым она химически связана. Это позволяет однозначно определять локализацию адсорбированной частицы на многокомпонентной поверхности. Действительно, каждый элемент характеризуется своим известным набором остовных уровней. Среди этого набора внутренних уровней компонентов поверхности всегда можно найти пару таких, которые достаточно "разнесены" по энергии, и установить наличие или отсутствие сопутствующих сателлитов СЭВ.

- Известно, что адсорбция H_2 не может контролироваться методами ОЭС и РФЭС в силу принципа их действия. Важным достоинством СЭВ является возможность регистрации и установления локализации адсорбированных атомов водорода как узких интенсивных $H1s$ сателлитов (см. рис. 2), что имеет решающее значение, например, при исследовании спилловера $H_{ад}$.

- Высокая чувствительность структуры ЛПС и протяженных спектров СПИ к состоянию и химическому окружению поверхностных атомов не вызывает сомнений. Поэтому очевидно, что материалам с особыми свойствами должны сопутствовать и выраженные особенности электронных свойств их поверхности, такие как резкое изменение структуры плотности состояний и/или появление новых резонансных состояний, что должно отчетливо проявляться в протяженных спектрах СПИ.

- Перспективные области применения эффекта СЭВ распространяются на исследование устойчивых интермедиатов поверхностных реакций — при условии времени их жизни, достаточном для регистрации спектров [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ СОПРЯЖЕННОГО ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

Типичный Оже-спектр высокого разрешения состоит из большого числа пиков, отвечающих комбинации различных конечных состояний, серии shake-up и shake-off процессов, включая возбуждение фоонов, плазмонов, резонансные поверхностные состояния, внутри- и межзонные переходы [17]. Поэтому применение ОЭС для контроля СЭВ представляется затруднительной.

Регистрация плазмонов (shake-up процесс, потеря части энергии электрона основного пика) в РФЭ спектрах — обычное явление, которое часто используется как свидетельство проводящего (металлического) состояния атомов образца [18]. Высокая вероятность такого процесса определяется достаточно большой глубиной зондирования ($\sim 50 \text{ \AA}$), которая "насыщена" свободными электронами. Сравнительно низкая вероятность регистрации структуры валентных состояний в виде спутников СЭВ (shake-off процессы) за порогами возбуждения внутренних уровней определяется малым временем контакта электрона ($\sim 1 \cdot 10^{-15} \text{ с}$), "выбитого" с остоного уровня, при характерной энергии $\sim 1000 \text{ эВ}$, с адсорбированным слоем толщиной $\sim 2 \text{ \AA}$ для осуществления СЭВ. В этой связи определяющее значение имеет пороговый (резонансный) характер возбуждения остоного уровня, реализованный в СПИ, когда первичный электрон становится "своим" в электронной структуре адсорбционной системы, обладающей неограниченным временем релаксации избыточной энергии на shake-up и shake-off процессы.

Близкие по сути данные о структуре валентных состояний могут быть получены путем регистрации спектров мягкого рентгеновского излучения (СМРИ), которое возникает при заполнении вакансии на остоном уровне валентными состояниями. Ниже перечислены основные различия двух экспериментальных подходов.

- Сопряженное возбуждение регистрирует момент создания "дырки" на остоном уровне, тогда как СМРИ отслеживает ее заполнение, осложненное, по меньшей мере, кулоновским взаимодействием.

- СМРИ регистрирует только внутриатомные переходы, тогда как СЭВ в дополнение к этому — взаимодействие электронов разных атомов.

- СМРИ и спектроскопия СЭВ не сопоставимы по стоимости. Если СМРИ требует тонкого аналитического оборудования и синхротронного излучения регулируемой энергии, то контроль упругоотраженных электронов может быть легко организован на базе стандартного анализатора как его дополнительная функция.

Можно ожидать, что методы РФЭС и, в большей степени, СМРИ при малых углах первичного излучения позволят наблюдать структуру валентных состояний адчастиц за порогами возбуждения остоных уровней атомов подложки. Важное отличие указанных методов от СПИ состоит в большей глубине зондирования фотонами и, соответственно, в меньшем вкладе адсорбированного слоя в структуру спектра.

ВЫВОДЫ

1. Сопряженное электронное возбуждение за порогами остоных уровней состоит из комбинации электронных переходов, достоверно установленных методами Оже-электронной, ультрафиолетовой и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

2. Эффект СЭВ — потенциальная основа нового метода исследования поверхности и адсорбированных состояний на атомно-молекулярном уровне, который может быть реализован как дополнительная функция стандартного оборудования для электронной спектроскопии.

3. Методы, основанные на возбуждении остоного уровня рентгеновским излучением, вероятно, позволят регистрировать сопряженное электронное возбуждение разного рода при малых углах первичного излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-00285).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lange K.M., Könnicke R., Ghadimi S. et al.* // Chem. Phys. – 2010. – **377**. – P. 1.
2. *Zewail A.H.* // J. Phys. Chem. – 2000. – **104**. – P. 5660.
3. *Kirschner J.* Electron-excited core level spectroscopies. – Berlin: Springer, 1977.
4. *Carlson T.A.* Photoelectron and Auger spectroscopy. – NY: Plenum Press, 1975.
5. *Cholach A.R., Tapilin V.M.* // Appl. Surf. Sci. – 2001. – **180**. – P. 173.
6. *Cholach A., Tapilin V.* // J. Chem. Phys. – 2013. – **138**. – P. 104201.
7. *Handbook of Chemistry and Physics* / Ed. D.R. Lide – Boca Raton: CRC Press, 85th Ed., 2004. – P. 4-165; 10-1 – 10-214.
8. *Zemlyanov D.Yu., Smirnov M.Yu., Gorodetskii V.V.* // Surf. Sci. – 1997. – **391**. – P. 37.
9. *Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al.* // J. Phys.: Condensed Matter. – 2009. – **21**. – P. 395502.
10. *Handke G., Tarantelli F., Cederbaum L.S.* // Chem. Phys. Lett. – 1996. – **251**. – P. 26.
11. *Берестецкий В.Б., Луфшиц Е.М., Путаевский Л.П.* Квантовая электродинамика / Ред. Л.П. Питаевский – М.: Физматлит, 2001. Гл. IX. Взаимодействие электронов. – С. 360 – 399.
12. *van Zeghbroeck B.* Principles of Semiconductor Devices, Chapter 2 (Internet version, 2011) / B. van Zeghbroeck. – Colorado: Colorado University, 2007. <http://ece-www.colorado.edu/~bart/book/>.
13. *Moddeman W.E., Carlson T.A., Krause M.O., Pullen B.P., Bull W.E., Schweitzer G.K.* // J. Chem. Phys. – 1971. – **55**. – P. 2317.
14. *Kawai J.* // Anal. Sci. – 2005. – **21**. – P. 733.
15. *Woodruff D.P., Delchar T.A.* Modern Techniques of Surface Science. – UK, Cambridge: Cambridge University Press, 1986.
16. *Lander J.J.* // Phys. Rev. – 1953. – **91**. – P. 1382.
17. *Taioli S., Simonucci S., Calliari L., Dapora M.* // Phys. Reports. – 2010. – **493**. – P. 237.
18. *Biesinger M.C., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.S.C.* // Appl. Surf. Sci. – 2010. – **257**. – P. 887.