

Особенности фотоэлектронной эмиссии из кластеров палладия на графите

© С.М. Соловьев¹, Н.Д. Потехина¹, С. Pettenkofer², И.И. Пронин¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Institute for Silicon Photovoltaics, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Berlin, Germany

E-mail: Soloviev@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 30 января 2013 г.)

Подпороговая фотоэлектронная эмиссия наблюдалась из нанокластеров палладия, сформированных на поверхности пиррографита при облучении поверхности фотонами в диапазоне энергий 3.1 eV–6.5 eV. Средние размеры нанокластеров палладия на поверхности пиррографита были 50–80 nm при средней высоте 2–4 nm. Помимо обычной фотоэмиссии из состояний ниже уровня Ферми, фотоэлектронная эмиссия наблюдалась при энергиях облучающих поверхность фотонов на 0.9 eV ниже работы выхода поверхности Pd. Предполагается, что эта эмиссия обусловлена прямыми переходами электронов из состояний Pd ниже уровня Ферми в незаполненные электронные поверхностные состояния, образованные в кулоновском потенциале сил изображения (Image states), и далее из этих состояний в вакуум. Предполагается, что причина этого явления обусловлена наличием контактного поля пятен, возникающего над неоднородной по работе выхода поверхностью. Это предположение подтверждается приведенными в статье расчетами.

Работа выполнена при поддержке фонда Российско-Германской лаборатории в HZB BESSY II (Берлин).

1. Введение

Нанокластеры металлов находят все большее применение в фотоэлектрохимии и гетерогенном катализе, поскольку демонстрируют новые дополнительные электрические и оптические свойства по сравнению с объемом металла и поверхностью сплошных пленок. Недавно обнаруженный эффект сильной фотоэлектронной эмиссии с островковой пленки серебра на WSe₂ [1], и подтвержденный в работе [2] для островковых пленок меди на поверхности SiO₂, вызванной фотонами с энергиями ниже, чем работа выхода поверхности (подпороговая эмиссия), заставляет рассмотреть другие системы, имеющие практический интерес. В частности, кластеры палладия, металла широко применяемого в катализе могут быть использованы в водородной энергетике для повышения эффективности конверсии солнечной энергии в водород посредством разложения воды.

Электронные свойства кластеров палладия сформированных на инертной подложке исследованы не полностью. В частности, известные [3,4], но малоизученные в экспериментальных работах электронные состояния потенциала изображения обладают уникальными свойствами, которые могут быть использованы в катализе. Электроны в этих состояниях располагаются над поверхностью металла, очень подвижны и имеют значительное время жизни.

Данная работа нацелена на экспериментальное изучение состояний потенциала изображений для малых кластеров Pd, сформированных на подложке из пиррографита. Особое внимание в работе уделяется объяснению механизма подпороговой эмиссии из неоднородной по работе выхода поверхности, содержащей нанокластеры

металлов с работой выхода сильно отличной от работы выхода подложки.

2. Методика измерений

Эксперименты при энергии фотонов $h\nu = 40$ eV были выполнены на линии TGM 7 синхротрона BESSY II. Для измерения фотоэлектронных спектров использовался спектрометр Scienta SES 50, установленный на гониометре VG ADES в положении, измеряющем энергетические спектры электронов, выходящих в направлении нормали к поверхности. Для измерений при энергиях фотонов от 3.5 до 6.2 eV использовалась ксеноновая лампа и монохроматор с отражательными дифракционными решетками. Для подавления внутренних вторичных низкоэнергетических паразитных электронов спектрометра на образец подавался отрицательный потенциал -5 V относительно входной диафрагмы спектрометра.

Остаточное давление в измерительной камере было не хуже 10^{-10} Torr. В качестве образцов использовался высоко ориентированный пиррографит (HOPG). Перед помещением в вакуумную камеру образец расщеплялся для получения свежего скола поверхности. Палладий напылялся на поверхность графита при комнатной температуре из капли Pd, нагреваемой до температуры напыления электронным ударом. Поток палладия калибровался с помощью термо-десорбционной спектроскопии.

Морфология полученной после напыления палладия поверхности исследовалась с помощью Атомного Силового Микроскопа. При напылении на подложку палладия в количестве $0.25 \text{ ML} \div 1.5 \text{ ML}$ ($1 \text{ ML} = 10^{15} \text{ at/cm}^2$) на

поверхности графита наблюдались кластеры палладия со средним размером $d \sim 50\text{--}80\text{ nm}$ и высотой $2\text{--}3\text{ nm}$.

В экспериментах измерялся фотоэлектронный спектр валентной зоны при энергии фотонов $h\nu = 40\text{ eV}$ и спектры в ультрафиолетовой области $h\nu = 4 \div 6\text{ eV}$ при разных количествах напыленного на графит палладия в диапазоне покрытий $0.25\text{ ML} \div 1.5\text{ ML}$. Определение работы выхода графитовой подложки и палладия проводилось по красной границе резкого увеличения фототока.

3. Результаты эксперимента

Палладий адсорбируется на поверхности графита в виде трехмерных островков. При покрытиях $\Theta \approx 0.25\text{--}1.5\text{ ML}$ островки имеют диаметр $D \approx 50\text{--}80\text{ nm}$ и высоту $\sim 2\text{--}3\text{ nm}$.

Спектры валентной зоны чистой подложки графита и графита с островками палладия на ней изображены на рис. 1. При малых начальных концентрациях палладия на подложке в спектрах наблюдаются особенности при энергиях связи $\sim 8\text{ eV}$, характерные для графита [5] (обозначены на рисунке стрелками). При увеличении степени покрытия подложки палладием в спектрах валентной зоны (VB) появляется широкий пик при -3.5 eV , являющийся характерным пиком d -зоны палладия [6,7] и сильно возрастает электронная эмиссия вблизи уровня Ферми, что также свидетельствует о росте количества и размеров кластеров Pd. Особенности, связанные с графитом, при этом становятся слабее, и при количестве Pd $> 5\text{ ML}$ исчезают. Поверхность графитовой подложки при этом полностью покрыта сплошной пленкой палладия. Измеренная работа выхода такой поверхности равна $e\phi_{\text{Pd}} = 5.5 \pm 0.1\text{ eV}$ и связывалась нами с поверхностью грани Pd(111) [3,8,9]. Для сравнения, работа выхода графитовой подложки без палладия составляла $e\phi_{\text{Gr}} = 4.6\text{ eV}$. Из этих измерений мы можем сделать вывод, что в согласии с работой [10] верхней гранью кластеров Pd на графите является грань (111).

Фотоэлектронные спектры (ФЭС) в направлении, перпендикулярном к поверхности, полученные при облучении поверхности фотонами с энергией от 4.6 до 6.2 eV , представлены на рис. 2, *a, b, c*. На рис. 2, *a* приведены ФЭ спектры при энергии фотонов $h\nu > 4.6\text{ eV}$ с чистой графитовой подложки. Высокоэнергичный порог спектра (обозначенный на рис. 2, *a* стрелкой), соответствующий эмиссии с уровня Ферми, смещается линейно с энергией фотонов. Учитывая то, что величина работы выхода графита равна 4.6 eV , спектры рис. 2, *a* соответствуют обычной фотоэлектронной эмиссии (ФЭЭ) из электронных состояний расположенных ниже уровня Ферми графита.

На рис. 2, *b, c* приведены ФЭС для графита с кластерами Pd, снятые при разных энергиях фотонов для концентрации палладия 0.75 eV (рис. 2, *b*) и 1.5 ML (рис. 2, *c*). Эти спектры существенным образом отличаются от спектров графита. На рис. 2, *b, c* наблюдаются

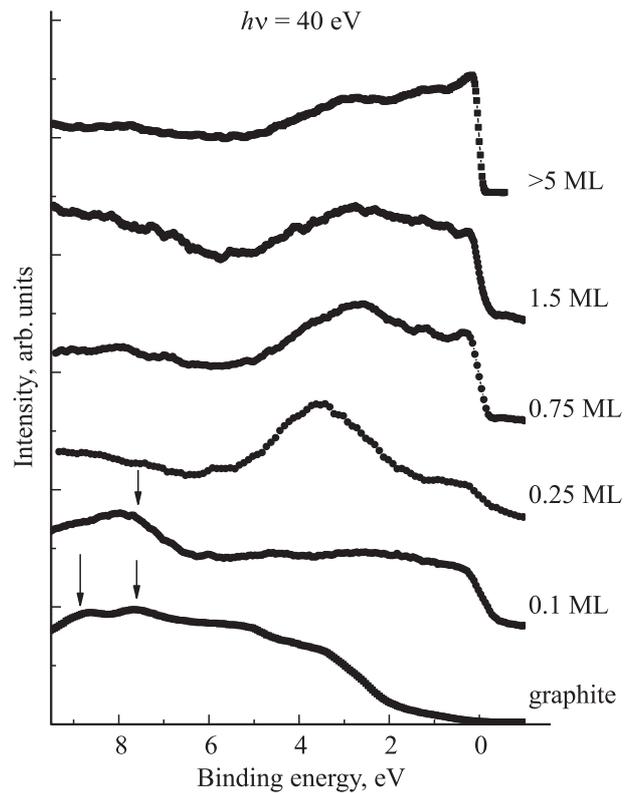


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры валентной зоны графита с кластерами палладия на ней. Концентрация Pd указана на рисунке справа. Энергия фотонов $h\nu = 40\text{ eV}$. Особенности графита указаны на рисунке стрелками.

дополнительные пики при энергиях 4.7 eV и $5.2\text{--}5.3\text{ eV}$. Основной особенностью этих пиков является то, что их энергетическое положение не зависит от энергии фотонов. В условиях слабого разрешения для выделения этих пиков из суммарного спектра для каждой кривой производилось разложение спектра по функциям Гаусса–Лоренца. На рис. 3 приведен пример для $\Theta_{\text{Pd}} = 0.75\text{ ML}$ и $h\nu = 5.8\text{ eV}$. При этом точность определения положения выделенного пика не превышала $0.1\text{--}0.15\text{ eV}$. Принимая во внимание тот факт, что вклад эмиссии с графитовой подложки в суммарный спектр для спектров рис. 2, *b* был менее 10% , а для спектров рис. 2, *c* менее 5% , основной вклад в спектр давала эмиссия с палладиевых кластеров.

Спектры рис. 2, *b, c* указывают на ФЭЭ, происходящую с уровней, расположенных выше уровня Ферми палладия, $E_{\text{F}}(\text{Pd}) = -5.5\text{ eV}$, так как энергетический порог появления этих электронов $E_1 = 4.7\text{ eV}$, $E_2 = 5.3\text{ eV}$ меньше работы выхода палладия Pd(111) $e\phi = 5.5\text{ eV}$. Из этого следует, что в данном случае мы наблюдаем так называемую подпороговую ФЭЭ [1,2], т. е. эмиссию, вызванную фотонами с энергиями, меньшими работы выхода поверхности. При энергиях фотонов больших работы выхода грани Pd(111) $h\nu > 5.5\text{ eV}$ высокоэнергетичный край спектра сдвигается линейно с увеличением энергии облучающих поверхность фотонов. Следует под-

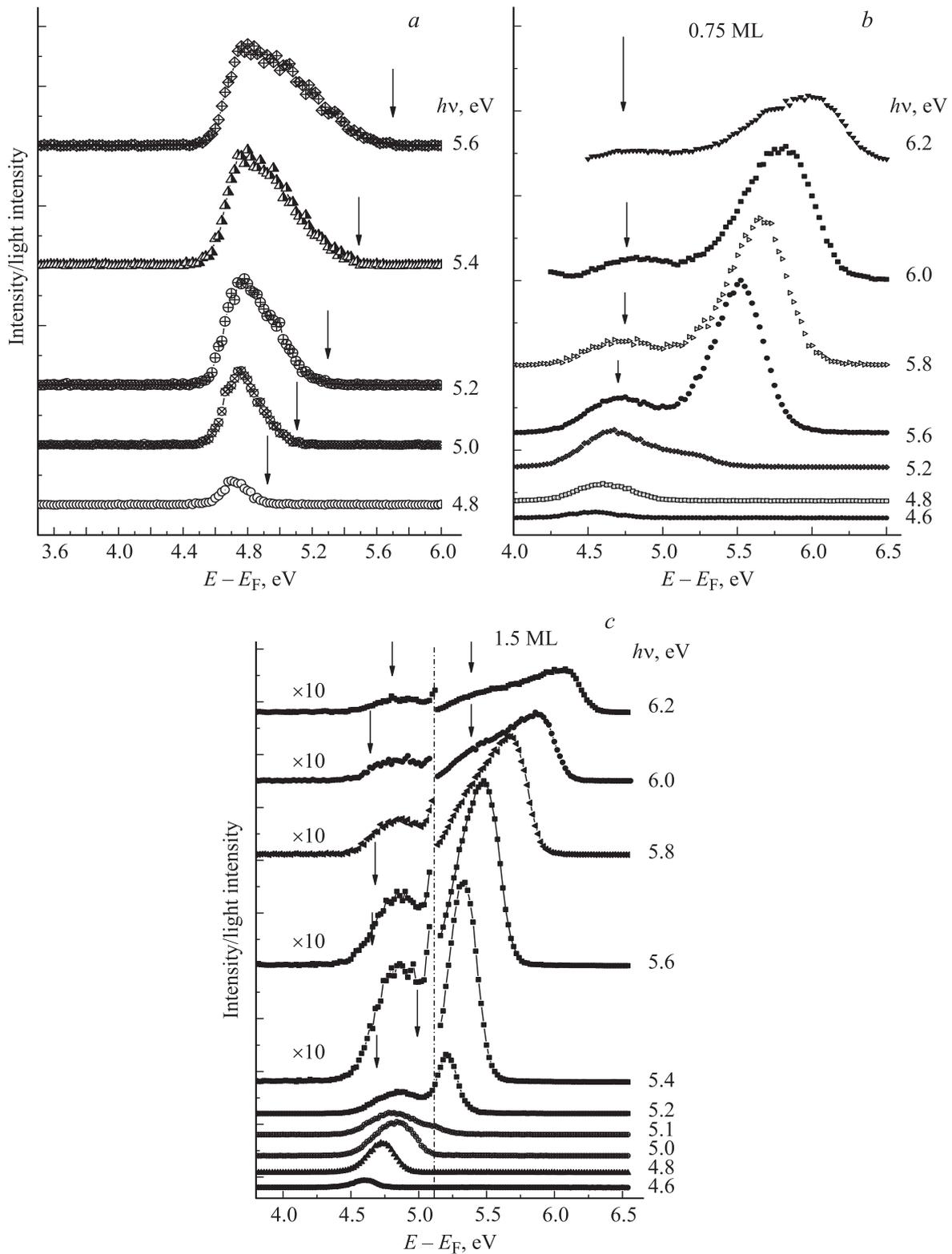


Рис. 2. *a* — фотоэлектронные спектры чистой графитовой подложки в направлении перпендикулярном поверхности. Энергии фотонов указаны на рисунке справа. Положение высокоэнергетичного порога обозначено стрелками. *b, c* — УФ фотоэлектронные спектры графита с кластерами Pd на нем в направлении, перпендикулярном поверхности. Энергия фотонов указана для каждой кривой справа. Концентрация Pd для для рисунка (*b*) 0.75 ML для рисунка (*c*) 1.5 ML. Положение пиков 1 и 2 обозначено стрелками.

черкнуть, что для сплошных пленок Pd, при концентрациях палладия более 5ML, характер спектра меняется, и особенности при энергиях 4.7 и 5.3 eV исчезают из спектра. В этом случае эмиссия электронов наблюдается только при энергиях фотонов, начиная с $h\nu > 5.5$ eV (рис. 1).

Результаты экспериментов, изложенных выше, обобщены на рис. 4. На этом рисунке графически представлены зависимости положения максимума пиков при энергиях 4.7 eV и 5.3 eV от энергии облучающих поверхность фотонов. Максимум пика при энергии 4.7 eV обозначен кружками, максимум пика при энергии 5.3 eV треугольниками, а начало резкого подъема фотоэмиссионного тока с уровня Ферми для Pd 4d — квадратами. Из рис. 4 видно, что в то время, как высокоэнергетичный фронт

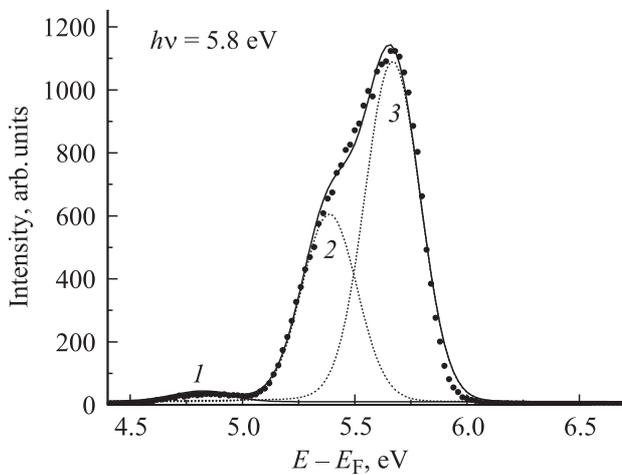


Рис. 3. Разложение спектра на рис. 2, *b* по функциям Гаусса–Лоренца. Пик 3 соответствует ФЭЭ из состояний ниже уровня Ферми.

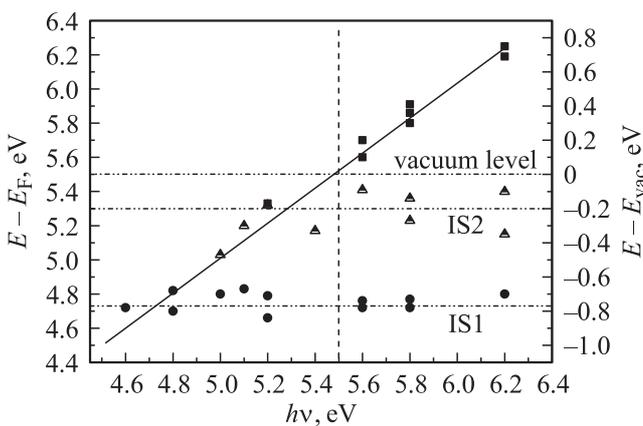


Рис. 4. Положение пиков, обозначенных на рис. 3, *a, b* стрелками от энергии фотонов для пленок Pd 0.75 ML и 1.5 ML. Положение пика 1 указано кружками, положение пика 2 указано треугольниками. Прямая линия выше $E = E_F + e\Phi$ указывает положение фотоэлектронов с уровня E_F в случае обычной фотоэмиссии. Положение края зоны Pd4d у уровня Ферми указано квадратами. Работа выхода поверхности Pd(111) равна 5.5 eV.

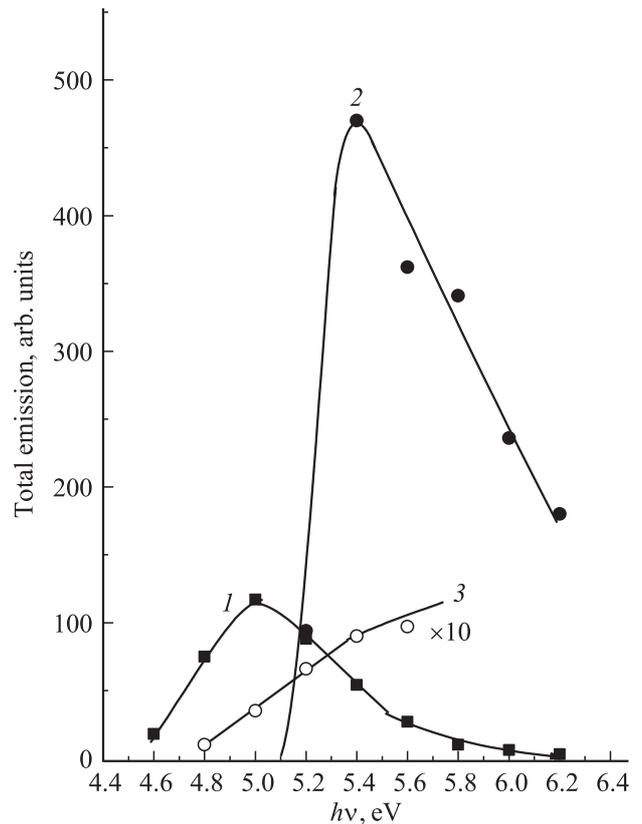


Рис. 5. Электронная эмиссия, полученная для 1.5 ML Pd на графите в пике 1 (кривая 1), в пике 2 (кривая 2) рис. 2, *c* и с чистой поверхности графитовой подложки (кривая 3) рис. 2, *a*.

спектра для Pd 4d сдвигается линейно с увеличением энергии фотонов, энергетическое положение пиков при 4.7 eV и 5.3 eV остается неизменным.

Полная фотоэмиссия электронов (ФЭЭ) с уровней 4.7 eV и 5.3 eV, вычисленная как площадь под каждым из пиков на рис. 3, а также ФЭЭ с чистой графитовой подложки в зависимости от энергии фотонов представлена на рис. 5.

Как видно на рисунке, характер этих зависимостей различен. Фотоэлектронная эмиссия с кластеров Pd имеет максимумы вблизи энергии фотонов 4.9 eV и 5.4 eV в то время, как ФЭЭ с чистой подложки монотонно возрастает с энергией фотонов и ФЭ с нее на порядок меньше.

Различные значения $h\nu$ для максимумов ФЭС рис. 2, *c* и полной ФЭЭ рис. 5 не является противоречием, так как, обычно, максимальное количество фотоэлектронов, эмитируемых с некоторого уровня приходится на энергию возбуждения, более высокую, чем положение этого уровня в спектре.

4. Обсуждение результатов эксперимента

Поверхностные состояния чистой грани Pd(111) изучены в экспериментальных [4,11] и теоретичес-

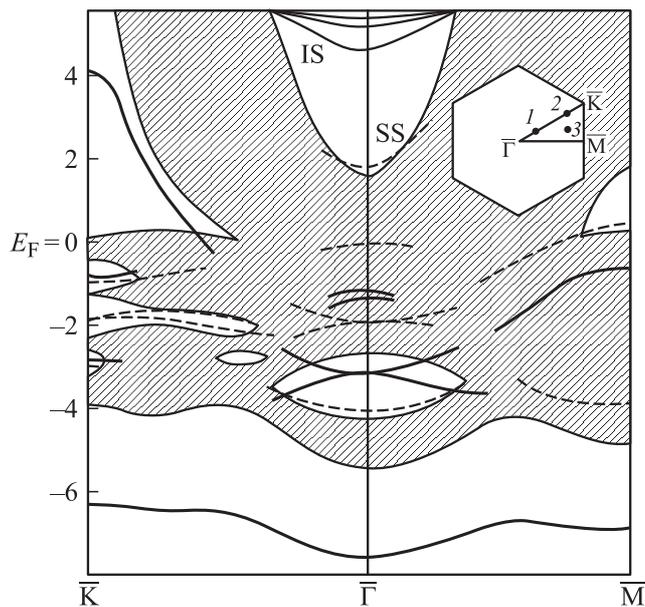


Рис. 6. Поверхностные состояния и резонансы для чистой поверхности Pd(111) (пунктирные линии), локализованные состояния — жирные линии [14]. Тонкими линиями обозначены состояния потенциала сил изображения. Двумерная зона Бриллюэна показана во вставке.

ких [3,12–14] работах. На рис. 6 представлена проекция объемной электронной зонной структуры Pd(111) на поверхностную зону Бриллюэна по результатам работы [13]. Двумерная зона Бриллюэна изображена на вставке. На рисунке пунктирными линиями изображены поверхностные зоны и резонансы, а тонкими линиями вблизи уровня вакуума — состояния потенциала сил изображения. Направление, перпендикулярное поверхности Pd(111), указано вертикальной линией Г. Как следует из рисунка, в этом направлении существуют четыре внутренних поверхностных состояния, локализованных при 2 eV, -0.2 eV, -2 eV и -4.1 eV. Большинство из этих уровней представляет собой поверхностные состояния d -типа [12] и локализованы преимущественно на атомах поверхности. Исключение составляет поверхностное состояние на уровне 2 eV выше уровня Ферми, которое является $s-p$ гибридизацией волновых функций Pd и поэтому проникают далеко в объем кристалла и в вакуум [12]. Поскольку это состояние располагается выше уровня Ферми, оно является не заполненным электронами $s-p$ состоянием Шокли. Ридберговская серия незанятых состояний потенциала сил изображения (показанная на рисунке тонкими линиями) лежит в запрещенной зоне и локализована вблизи вакуумного уровня. В направлении Г их энергетические уровни находятся при энергии -0.58 eV, -0.18 eV и -0.07 – 0.08 eV относительно уровня вакуума [4].

Будем использовать эту схему при интерпретации наших результатов. При сравнении энергетического положения пиков 1 и 2, полученных в нашем эксперименте

(рис. 4), с зонной структурой поверхности Pd(111) вдоль направления нормали к поверхности ($\kappa_{\parallel} = 0$), изображенной на рис. 6, наблюдается хорошее соответствие положения этих пиков с уровнями потенциала сил изображения (IS) палладия при $n = 1$ и $n = 2$, полученное в работах [3,4].

Принимая во внимание, что в этой области энергий не существует других уровней поверхностных состояний и резонансов, положение пиков ФЭС при $h\nu = 4.7$ eV и $h\nu = 5.3$ eV на рис. 4 мы связываем с подпороговой эмиссией электронов с уровней IS палладия (рис. 6). Полученные нами уровни IS равны $E_{IS1} \approx -(0.7 \pm 0.1)$ eV и $E_{IS2} \approx -(0.2 \pm 0.1)$ eV и находятся в хорошем соответствии с уровнями потенциала сил изображения палладия при $n = 1$ и $n = 2$ [4,11]: $E_{IS1} \approx -0.58$ eV и $E_{IS2} \approx -0.18$ eV.

Дополнительным аргументом того, что указанные пики связаны с уровнями IS, является независимость положения пиков 1 и 2 ФЭС на рис. 2 от энергии фотонов, как следствие эмиссии электронов с уровней IS.

Различие в энергетическом положении этих состояний с литературными данными [4] можно объяснить следующим. Энергии связи состояний поверхности и IS известны приблизительно ввиду сложностей в их экспериментальном наблюдении.

Энергия связи состояний потенциала изображения зависит от выбора положения плоскости изображения. Так как электронная плотность вблизи поверхности чувствительна к потенциалу поверхности, то не представляется возможным рассчитать положение этой плоскости из общих принципов. А следовательно, и определить точное положение уровней IS [11]. Кроме того, как было упомянуто выше, наш метод наблюдения состояний потенциала изображения возможен только на неоднородных поверхностях с небольшими металлическими кластерами [1,2]. Как только кластеры на поверхности сливаются в сплошную пленку, особенности, связанные с IS пропадают в ФЭ-спектрах. Следовательно, положение уровней IS в нашем случае соответствует уровням в кластерах, а не в сплошном кристалле Pd(111) и возможно зависит от размера кластеров. То, что наблюдаемые нами особенности в ФЭ-спектрах связаны именно с уровнями IS, подтверждается и тем, что максимумы ФЭЭ с уровнями IS1 и IS2 на рис. 5 наблюдаются при энергиях фотонов несколько больших энергии первого и второго уровня потенциала сил изображения.

Возникает вопрос: в результате какого процесса возможен выход в вакуум электронов при облучении поверхности Pd(111) фотонами с энергиями, меньшими работы выхода поверхности. В работе [2] была высказана гипотеза о решающем влиянии на подпороговую эмиссию контактного поля пятен, возникающего над неоднородной по работе выхода поверхностью. Постараемся обосновать это предположение более строгим рассмотрением нашей модели.

Рассмотрим неоднородную по работе выхода поверхность твердого тела. Так как уровень Ферми внутри

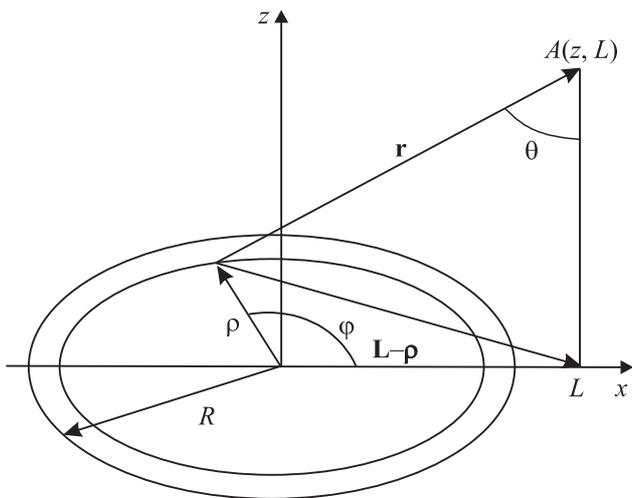


Рис. 7. Обозначения координат для потенциала над кругом диполей радиуса R на подложке в точке наблюдения $A(z, L)$.

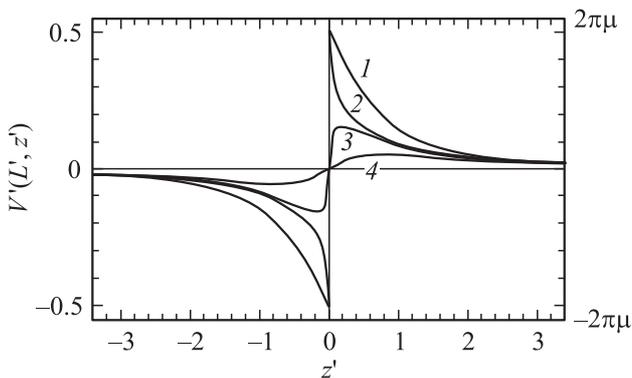


Рис. 8. Безразмерный электростатический потенциал $V'(L', z')$ (П.5) от круга диполей радиуса R в вакууме, в зависимости от безразмерного расстояния $z' = z/R$ до поверхности над точками круга при $z = 0, L' = L/R$: 1) 0, 2) 0.95, 3) 1.05, 4) 2.0.

тела постоянен, то неоднородность работы выхода электронов может быть объяснена лишь неоднородностью электростатического потенциала над поверхностью с адсорбированными на ней островками металла. Моделью участка поверхности с отличной от окружения работой выхода может служить дипольный круг радиуса R на поверхности, электростатический потенциал $V(\mathbf{r})$ которого обеспечивает разность работ выхода ($e\phi_{Pd} - e\phi$) между островком металла и подложкой непосредственно на поверхности рассматриваемого участка. При пересечении двойного слоя потенциал $V(\mathbf{r})$ испытывает скачок ΔV , который для удобства обозначим как $\Delta\Phi$, равный поверхностной плотности дипольного момента $\mu = \sigma l$ умноженной на 4π [15]: $\Delta\Phi = 4\pi\mu$ (σ — поверхностная плотность заряда, l — расстояние между зарядами σ^+ и σ^- в диполе). Для бесконечного двойного слоя в вакууме это будет скачок между двумя постоянными потенциалами $-2\pi\mu$ и $+2\pi\mu$ с каждой стороны слоя (рис. 8). На

ограниченном круге дипольного слоя радиуса R такой скачок потенциала $V(\mathbf{r})$ образуется лишь на поверхности, $z = 0$, в центре круга, $L = 0$. Здесь z — расстояние от точки наблюдения $A(\mathbf{r})$ (см. рис. 7) до поверхности дипольного круга. При удалении от дипольного пятна в любом направлении, z, L , его электростатический потенциал убывает (рис. 8). Возникает напряженность поля пятен $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\text{grad}V(\mathbf{r})$, которую оцениваем в Приложении на основе вычисления электростатического потенциала над кругом диполей радиуса R .

В рассматриваемом нами случае островковой пленки Pd на подложке из пирографита размеры островков оценивались в пределах $D = 2R = 50 \div 80$ nm. Выше указывалось, что работа выхода графитовой подложки $e\phi_{Gr} = 4.6$ eV, работа выхода островков палладия связывалась с поверхностью грани Pd(111) и равнялась $e\phi_{Pd} = (5.5 \pm 0.1)$ eV, поэтому величина $e\Delta\phi = 0.9$ eV, $\Delta\Phi = 0.9$ V. Полученные в Приложении потенциал $V(L, z) = \Delta\Phi \cdot V'(L, z)$ (П.5) и составляющие напряженности электростатического поля от одного круга диполей радиуса R , $E_z(L, z) = -\frac{\Delta\Phi}{2R} \cdot dV'(L', z')/dz'$ и $E_L(L, z) = -\frac{\Delta\Phi}{2R} \cdot dV'(L', z')/dL'$ (П.6), показаны на рис. 8–11. Из рис. 9–11 вытекает, что в центре круга, вплоть до расстояния от центра $L \leq 0.6R$ величина напряженности очень мала, так как потенциал в этой области меняется мало. Но в области $L > 0.9R$ вблизи поверхности при $z \sim (3-6)$ Å (кривые 2, 3 рис. 9) нормальная составляющая напряженности поля достигает значения $E_z \geq (0.81 \div 0.5) \cdot 10^8$ V/m при $2R = (50 \div 80)$ nm.

Напряженность внешнего поля (в данном случае это поле „пятен“) уменьшает эффективную работу выхода

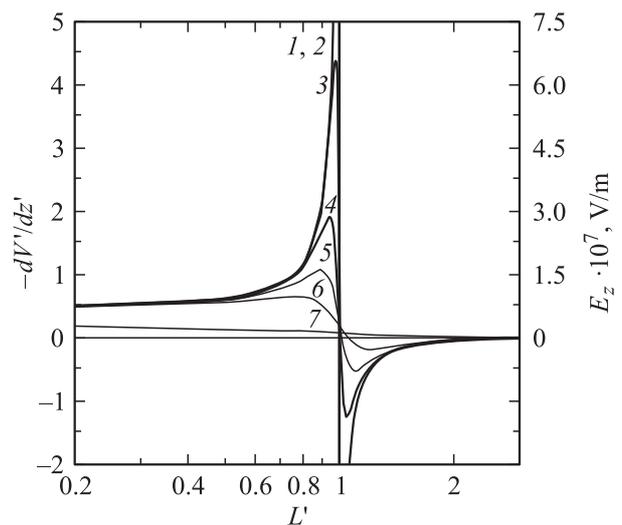


Рис. 9. Составляющая напряженности электростатического поля $E_z(L', z)$ (П.6), перпендикулярная поверхности круга диполей радиуса R в зависимости от расстояния до центра круга L' (в плоскости $z = 0$) на высоте z' от поверхности круга. $z' = z/R$: 1) $5 \cdot 10^{-3}$, 2) 0.01, 3) 0.02, 4) 0.05, 5) 0.1, 6) 0.2, 7) 1.0. Ось справа абсолютная величина E_z в V/m для $2R = 60$ nm; $\Delta V = 0.9$ eV.

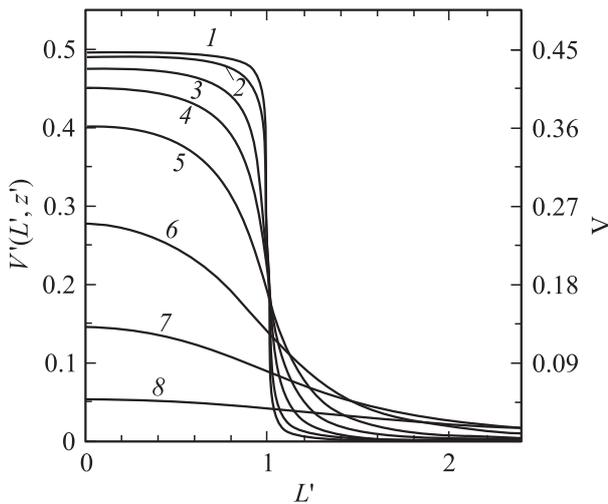


Рис. 10. Зависимость безразмерного электростатического потенциала V' (П5) круга диполей радиуса R от расстояния $L' = L/R$ до центра круга на высоте z' от поверхности круга: $z' = z/R$: 1) 0.01; 2) 0.02; 3) 0.05; 4) 0.1; 5) 0.2; 6) 0.5; 7) 1.0; 8) 2.0. На оси справа — потенциал $V(L', z') = \Delta\Phi \cdot V'(L', z')$ в вольтах для $\Delta\Phi = 0.9V$.

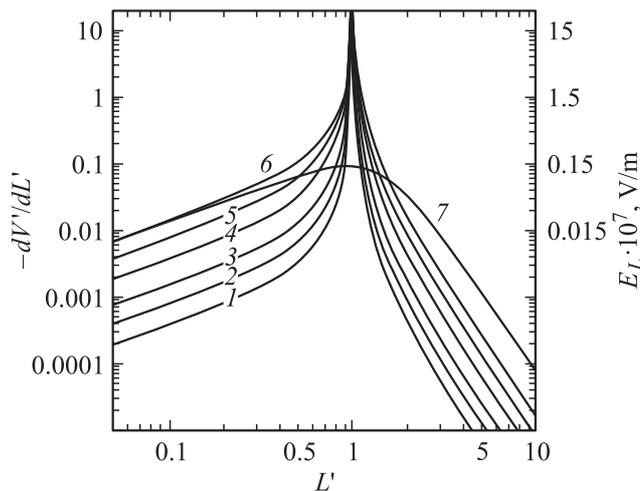


Рис. 11. Составляющая напряженности электростатического поля $E_L(L', z)$ (П.6) вдоль поверхности круга диполей в зависимости от $L' = L/R$ на расстояниях z' до центра круга $z' = z/R$: 1) $5 \cdot 10^{-3}$, 2) 0.01, 3) 0.02, 4) 0.05, 5) 0.1, 6) 0.2, 7) 1.0. Справа напряженность-электрического поля в единицах $\Delta\Phi/2R$ (V/m) при $\Delta\Phi = 0.9V$; $2R = 60\text{ nm}$.

электронов в уравнении Шоттки для эмиссии электронов с участка пятна на величину [16,17]

$$e\Delta\Phi = e\sqrt{eE_z} = 3.8 \cdot 10^{-5} \sqrt{E_z} \text{ eV,}$$

(E_z имеет размерность V/m).

Для поля $E_z = 70 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ (рис. 9, кривые 2,3), $z = (3 - 4) \text{ \AA}$, уменьшение работы выхода на краю пятна составит величину $e\Delta\Phi \geq 0.32 \text{ eV}$.

Из этих оценок следует, что для островков палладия на графите поле пятен на большей части площади островков недостаточно для того, чтобы уменьшить до нуля работу выхода электрона из состояний $E_{IS1} = -0.7 \text{ eV}$. Из литературы известно [18,19], что электроны на уровнях IS имеют большую подвижность и массу, равную массе свободных электронов, поэтому за время своего существования они могут дойти до края островка и под действием поля перейти в вакуум. Далее их подхватывает тянущее поле на коллектор.

Рассмотрим еще один процесс, облегчающий выход электронов с уровней IS1 и IS2 в вакуум. В результате облучения Pd фотонами с энергией $h\nu > 4 \text{ eV}$ заполняются состояния IS1 или IS2. Далее следует релаксация системы, и электроны переходят на нижние энергетические уровни SS за времена $\sim 10^{-14} \text{ s}$. В результате заполняется поверхностное состояние Pd на уровне 2 eV . Из рис. 5 следует, что заполнение уровней IS1 и IS2 является резонансным процессом, поэтому следует ожидать, что и заполнение поверхностного состояния при переходе электрона с уровней IS1 и IS2 в результате релаксации системы будет иметь большую вероятность. Сравнение электронной структуры и времен жизни поверхностного состояния (SS) и состояния в потенциале сил изображения для Pd(111) проведено в работе [19]. При непрерывном облучении образца светом мы получаем, что на электроны в IS действует дополнительное электрическое поле, образованное зарядами, находящимися в поверхностном $s-p$ -состоянии. Поскольку поверхностные состояния Шокли располагаются ближе к поверхности, чем состояния IS [19], поле, действующее на электроны в IS, будет отталкивательным для электронов и, следовательно, будет облегчать их выход в вакуум.

Приложение

Потенциал и напряженность поля над кругом из диполей

Моделью участка поверхности с отличной от окружения работой выхода $e\Phi$ может служить дипольный круг радиуса R на поверхности твердого тела [16,17,20,21].

На участке круга при $z = 0$ образуется скачок электростатического потенциала

$$\Delta\Phi = 4\pi\mu, \tag{П1}$$

соответствующий разности работ выхода $e\Delta\Phi = e(\phi_k - \phi)$ между металлическим островком и подложкой [17]. Здесь σl — дипольный момент единицы поверхности островка, σ — плотность заряда на островке, l — расстояние между зарядом σ и его изображением. Эта модель уже ранее использовалась для вычисления „полей пятен“ на неоднородной по работе выхода поверхности [16–18,20,21]. Было показано [21], что в непосредственной близости от поверхности пятна

($z < R$) потенциал „поля пятен“ определяется только потенциалом данного пятна. Поэтому мы рассмотрим потенциал и напряженность электрического поля над одним кругом диполей радиуса R . Потенциал точечного диполя на расстоянии $\mathbf{r}(L, z)$ от центра диполя с моментом $\boldsymbol{\mu} = \sigma \mathbf{l}$ имеет вид

$$V_0(\mathbf{r}) = (\boldsymbol{\mu}\mathbf{r})/|\mathbf{r}|^3$$

или

$$V(L, z) = \mu z / |\mathbf{r}|^3. \quad (\text{П2})$$

Если $\boldsymbol{\mu} \parallel z$, то потенциал $V(\mathbf{r})$ над кругом диполей радиуса R над рассматриваемой поверхностью запишется в виде интеграла по плоскости круга,

$$V(\mathbf{r}) = \mu z \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^R \rho d\rho [z^2 + \rho^2 + L^2 + 2\rho \cos \varphi]^{3/2}, \quad (\text{П3})$$

где $L(\rho, \varphi)$ — расстояние от центра круга диполей до проекции точки с радиус вектором \mathbf{r} на плоскость поверхности; φ, ρ — цилиндрические координаты внутри круга диполей с началом в центре круга (рис. 7); $|\mathbf{r}| = [z^2 + L^2 + \rho^2 - 2L\rho \cos \varphi]^{1/2}$ — расстояние между рассматриваемой точкой пространства (z, L) над кругом диполей и элементом $ds = \rho d\varphi d\rho$ в точке (ρ, φ) круга. Выполнив интегрирование по ρ [22], запишем электростатический потенциал от круга диполей в произвольной точке $\mathbf{r}(z, L)$ над поверхностью в виде

$$V(\mathbf{r}) = 2\mu z \int_0^\pi f(L, z, \varphi) d\varphi, \quad (\text{П4})$$

где

$$f(L, z, \varphi) = \frac{1}{z^2 + L^2 \sin^2 \varphi} \times \left[\sqrt{z^2 + L^2} - \frac{z^2 + L^2 - L \cos \varphi}{(z^2 + L^2 + 1 - 2L \cos \varphi)^{1/2}} \right].$$

Дипольный момент μ двойного слоя на единицу площади пятна определим из (П1), $\mu = \Delta\Phi/4\pi$, а второй множитель в (П4) является безразмерной величиной, поэтому может быть вычислен в безразмерных переменных $z' = z/R$, $L' = L/R$ для дипольного круга любого радиуса. Из (П4) получим

$$V(L', z') = \Delta\Phi \cdot V'(L', z'), \quad (\text{П5})$$

где

$$V'(L', z') = \frac{z'}{2\pi} \int_0^\pi f(L, z, \varphi) d\varphi.$$

Составляющие напряженности потенциального поля пятен определяем из уравнения $\mathbf{E} = -\text{grad} V(\mathbf{r})$, с учетом обозначений $x = Rx'$; $z = Rz'$

$$E_L = -\partial V(r)/\partial L = -\frac{\Delta\Phi}{2R} \cdot \partial V'(L', z')/\partial L';$$

$$E_z = -\frac{\Delta\Phi}{2R} \cdot \partial V'(L', z')/\partial z'. \quad (\text{П6})$$

На рис. 9–11 представлены зависимости $\partial V'(r)/\partial z$, $V'(L', z')$, $\partial V'(r)/\partial L'$ соответственно. Значения потенциала $V(L', z')$ и напряженностей E_x и E_z над поверхностью пятна можно получить для конкретной неоднородной поверхности с разницей потенциалов адсорбента и подложки $\Delta\Phi$ (V) и радиусом пятна $R(m)$ в единицах $\Delta\Phi$ (V) и $\Delta\Phi/2R$ (V/m) соответственно.

Для островка Pd на графите $\Delta\Phi = 0.9$ V, $2R \sim (5 \div 8) \cdot 10^{-8}$ m и для этого случая на рис. 10 и 11 указан масштаб напряженности поля пятен и потенциала.

Авторы выражают благодарность А.Ю. Потехину за помощь в вычислениях и оформлении рисунков.

Список литературы

- [1] Ch. Pettenkofer, A. Otto. Eur. Let. **65**, 692 (2004).
- [2] С.М. Соловьев, Н.Д. Потехина. ФТТ **53**, 2160 (2011).
- [3] P.M. Echenique, J.M. Pitarke, E.V. Chulkov, V.M. Silkin. J. Electron Spectr. & Rel. Phenomena **126**, 163 (2002).
- [4] W. Steinmann, Th. Fauster. In: Laser-Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces / Eds H. Lung, Dai and Wilson Ho. World Scientific, Singapore (1995). P. 184.
- [5] C. Virojanadara, A.A.Zakharov, R. Yakimova, L.I. Johansson. Surf. Sci. **604**, L4–L7 (2010).
- [6] W.F. Egelhoff, jr., G.G. Tibbetts. Phys.Rev. B **19**, 5028 (1979).
- [7] F.J. Himpsel, D.E. Eastman. Phys.Rev. B **18**, 5236 (1978).
- [8] C. Oshima, A. Nagashima. J. Phys. Condens. Matter **9**, 1 (1997).
- [9] H.L. Skriver, N.M. Rosengaard. Phys. Rev. B **46**, 7157 (1992).
- [10] K. Højrup Hansen, T. Worren, S. Stempel, E. Lægsgaard, M. Bäumer, H.-J. Freund, F. Besenbacher, I. Stensgaard. Phys. Rev. Lett. **83**, 4120 (1999).
- [11] S.L. Hulbert, P.D. Johnson, M. Weinert. Phys. Rev. B **34**, 3670 (1986).
- [12] S.G. Louie. Phys. Rev. Lett. **40**, 1525 (1978).
- [13] C.T. Chan, S.G. Louie. Phys. Rev. B **30**, 4153 (1984).
- [14] R. Hirschl, J. Hafner. Surf. Sci. **498**, 21 (2002).
- [15] Дж. Джексон. Классическая электродинамика. М. Мир (1965). 702 с.
- [16] J.A. Becker. Rev. Mod. Phys. **7**, 95 (1935).
- [17] К. Херинг, М. Никольс. Термоэлектронная эмиссия ИЛ, М., (1950). 195 с.
- [18] L.N. Dobretsov, M.V. Gomoyunova. Emission Electronics. Nauka, M. 1966.
- [19] A/ Schäfer, I.L.6Shumay, M.Wiets, M. Weinelt, Th. Fauster, E.V.Shulkov, V.M. Silkin, P.M.7Echenique. Phys. Rev. **61**, 13159 (2000).
- [20] М. Руткевич. ЖЭТФ **9**, 1332 (1939).
- [21] Н.Д. Потехина. ЖТФ **45** 11, 2033 (1975).
- [22] И.С. Градштейн, Н.И. Рыжик. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. Наука, М. (1971). 1108 с.