

Электронная структура нанокластеров золота на оксидированной поверхности Ni (755)

© А.Г. Рыбкин*, Д.Ю. Усачёв*, А.Ю. Варыхалов*,**, А.М. Шикин*, В.К. Адамчук*

* Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

** BESSY, D-12489 Berlin, Germany

E-mail: A.Ribkine@pobox.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 8 августа 2006 г.)

Экспериментально исследована электронная энергетическая структура нанокластеров золота, выращенных на оксидированной ступенчатой поверхности монокристалла Ni (755). Показано, что при окислении ступенчатой поверхности Ni (755) образуется хорошо упорядоченная, неразрывная $O(2 \times 2)$ структура, аналогичная структуре, формирующейся на плоской поверхности монокристалла Ni(111). Напыление золота на такую поверхность приводит к формированию нанокластеров золота размером, определяемым размерами террас на поверхности Ni (755). Из сравнения фотоэлектронных спектров $4f_{5/2,7/2}$ остовных уровней золота в кластерах на чистой и оксидированной поверхности Ni (755) установлено, что для системы кластеров золота на оксидированной поверхности Ni (755) в спектрах присутствуют не только спектральные компоненты, характерные для металлического состояния золота, но и дополнительные компоненты $Au^{+\delta}$. Предполагается, что появление дополнительных компонент для кластеров золота на оксидированной поверхности Ni (755) связано с частичным окислением атомов золота при участии дефектов, присущих ступенчатому рельефу никелевой подложки.

Работа выполнена в рамках проекта НШ-9826.2006.2 (2006-PI-112.0/001/136), поддержана ФЦНТП Роснауки (PI-27/016, PI-16.0/025/021 (02.438.11.7051) и ИН-12.1/008), а также РФФИ-ННИО (проект № 16-02-04008). Часть работы выполнена при финансировании со стороны Свободного Университета г. Берлина в рамках Эйлеровской стипендии и Института Фритца—Хабера г. Берлина.

PACS: 61.46.Df, 68.47.Gh, 68.47.Jn, 73.22.-f

1. Введение

Одной из важных и интересных задач современного катализа является исследование причин каталитической активности нанокластеров благородных металлов, например серебра и золота, на поверхностях оксидов, в частности при реакциях каталитического окисления CO [1–7]. В настоящее время существует три ключевых объяснения проявления каталитических свойств системы, состоящей из нанокластеров благородного металла на поверхности оксида. Одно из них основано на том, что повышенная каталитическая активность может быть связана с особенностями электронной структуры нанокластеров, которые обусловлены квантово-размерными эффектами, характерными для определенных размеров нанокластеров [2,8]. Такой подход отвергает влияние подложки и определяет, что каталитическая активность зависит только от размеров нанокластеров. В рамках других подходов считается, что каталитические свойства системы нанокластеров на поверхности оксида определяются взаимодействием между атомами благородного металла и поверхностным оксидом в области поверхностного дефекта. На поверхности оксида имеются не только нейтральные атомы благородного металла, но и атомы в ионном состоянии. Присутствие таких атомов в системе является решающим для каталитического окисления [9,10]. Третий подход основан на предположении, что для высокой каталитической активности необходимо одновременное

присутствие в системе как ионов, так и нейтральных атомов благородного металла [8,11,12]. В этом случае предполагается, что одна из участвующих в реакции молекул адсорбируется на поверхности нанокластеров, а другая — на поверхности оксида, при этом активным местом реакции является периметр нанокластеров на границе благородный металл—подложка. Однако до настоящего времени нет однозначного, исчерпывающего описания явления каталитической активности нанокластеров на поверхностях оксидов. Поэтому поиск способа формирования нанокластеров определенных размеров на поверхности оксида и определение связи электронной конфигурации нанокластеров с их каталитической активностью, с одной стороны, и анализ процессов частичного окисления атомов нанокластеров благородного металла при участии дефектов, с другой — являются важными и приоритетными задачами данного направления.

Цель настоящей работы — получить оксидированную поверхность никеля с введенными заранее структурными дефектами и исследовать электронную структуру нанокластеров, формирующихся из адсорбированных атомов золота, и степень их окисления в зависимости от концентрации золота на поверхности. Для этого была выбрана высокоиндексная кристаллографическая плоскость никеля (755) с упорядоченным расположением ступенек и террас Ni(111). Роль дефектов, введенных таким образом, можно выделить, сравнивая результаты данного эксперимента с проведенным ранее по исследованию электронной структуры нанокластеров

золота на поверхности монокристалла NiO (001) [13]. Предполагалось, что напыление золота на ступенчатую поверхность Ni (755) с периодически повторяющимися террасами шириной 1.3 nm и с оксидным покрытием приведет к ограничению размеров формируемых нанокластеров золота шириной террасы и созданию системы нанокластеров золота однородных размеров.

Кристаллографическая структура чистой и оксидированной поверхности Ni (755), а также системы нанокластеров золота на оксидированной поверхности Ni (755) были исследованы с помощью дифракции медленных электронов (ДМЭ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Электронная структура валентной зоны и энергии остовных уровней Au $4f_{5/2,7/2}$ изучаемых систем исследовались методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР) с использованием синхротронного излучения.

2. Особенности эксперимента

Исследования были проведены в центре синхротронного излучения BESSY (Берлин, Германия) на каналах вывода синхротронного излучения RGBL и UE125PGM с использованием электронного спектрометра, снабженного полусферическим анализатором VG Escalab. Энергетическое разрешение составляло ≈ 100 meV, энергия квантов света $h\nu = 60$ eV при измерении валентной зоны и 130 eV при измерении остовных уровней Au $4f_{5/2,7/2}$. Спектры ФЭС измерялись по нормали к плоскости террас Ni (755), т.е. в направлении [111] для монокристалла никеля. СТМ-изображения были получены с использованием SPM VT Omicron.

Атомарно-чистая поверхность Ni (755) была получена путем проведения нескольких циклов Ar^+ — бомбардировки с последующим отжигом при температуре 800 K в атмосфере кислорода в вакууме порядка $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Прогрев в кислороде обеспечивал протекание химической реакции взаимодействия кислорода с углеродом, вышедшим на поверхность Ni (755) из объема кристалла, а образующийся в результате реакции CO_2 откачивался. После отжига поверхность Ni очищалась кратковременным прогревом в условиях сверхвысокого вакуума до температуры ~ 950 –1000 K. Качество полученной атомарно-чистой поверхности монокристаллической подложки контролировалось методом ДМЭ, СТМ и ФЭС.

Оксидирование поверхности Ni (755) производилось путем выдержки в атмосфере кислорода при давлении 5×10^{-8} Torr и температуре 650 K в течение 10 min.

Напыление золота на чистую и оксидированную подложку Ni (755) осуществлялось при комнатной температуре путем термического испарения небольшого кусочка золота, закрепленного на проволоке из сплава W75—Re25. Проволока нагревалась до температуры испарения золота при пропускании через нее постоянного тока. Количество напыленного золота определялось по уходу частоты кварцевого резонатора.

СТМ-измерения проводились в отдельной камере с использованием электрохимически вытравленного W острия. Идентичность исследуемых поверхностей, сформированных в разных камерах, контролировалась по картинам ДМЭ.

Базовое давление в исследовательской камере, а также в процессе напыления золота было не хуже 1×10^{-10} Torr.

3. Экспериментальные результаты и их анализ

3.1. Характеризация чистой и оксидированной поверхности Ni (755). Для идентификации и характеристики исследуемой поверхности использовались методы ДМЭ и СТМ. На рис. 1, *a* представлена картина ДМЭ для чистой поверхности Ni (755), показывающая ступенчатую поверхность с периодически повторяющимися террасами. Из СТМ-изображения (рис. 1, *b*) видно, что ширина террас при комнатной температуре равна удвоенной ширине террасы, ожидаемой для поверхности Ni (755) со ступеньками с моноатомной высотой. При удвоении ширины ступенек высота ступеньки соответствует двум атомам. Окисление поверхности Ni (755) (рис. 1, *d*) приводит к восстановлению нормальной ширины ступенек 1.3 nm с моноатомной высотой. На картине ДМЭ для оксидированной поверхности никеля (рис. 1, *c*) присутствуют рефлексы, отражающие ступенчатую структуру поверхности Ni (755). Они более яркие и образуют шестиугольники. Другие рефлексы соответствуют структуре адсорбированных атомов кислорода. Данная структура отражена на СТМ-изображении (рис. 1, *d*). Видно однородное расположение атомов кислорода по поверхности Ni (755) без разрывов оксидного покрытия. Особенно отчетливо видны атомы кислорода у края террасы в виде более ярких пятен. На рис. 2 схематически представлены три террасы на ступенчатой поверхности никеля с расположенными на ней атомами кислорода, изображенными кругами белого цвета в соответствии с представленным СТМ-изображением. Данное расположение атомов кислорода по отношению к атомам никеля подобно тому, что наблюдалось для плоской поверхности Ni (111) со структурой $(2 \times 2)\text{O}$ [14].

Фотоэлектронные спектры валентной зоны Ni (755) до и после окисления представлены для сравнения в нижней части рис. 3. Как известно, фотоэлектронный спектр монокристалла Ni (111), измеренный в направлении нормальной эмиссии, характеризуется в основном $d(\Lambda_1)$ и $d(\Lambda_3)$ электронными состояниями с энергиями связи от 0.2 до 2.6 eV [15]. На спектре для чистой поверхности Ni (755), измеренном в настоящей работе, также наблюдаются эти особенности в виде пиков, максимумы интенсивности которых приходятся на энергии связи 0.2, 0.5 и 1.6 eV. Оксидированная поверхность Ni (755) характеризуется вкладом от O $2p$ -состояний, расположенных в области энергий связи от 3 до 8 eV, и уменьшенной

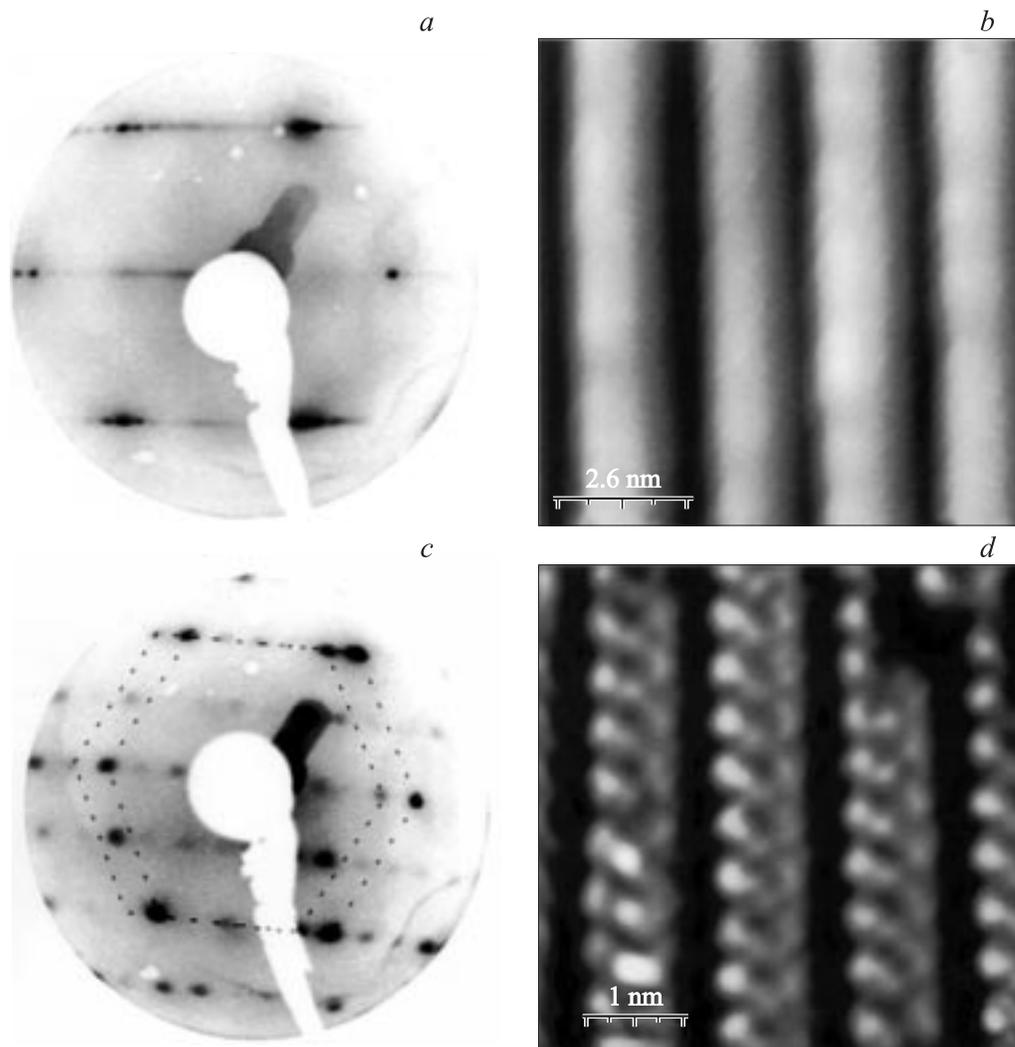


Рис. 1. Картины ДМЭ и СТМ-изображения, полученные для систем: Ni(755), $E_p = 96.3$ eV (a), размер СТМ-изображения 8.5×8.5 nm (b); оксидированный Ni(755), $E_p = 96.4$ eV (c), размер СТМ-изображения 4.8×4.8 nm (d).

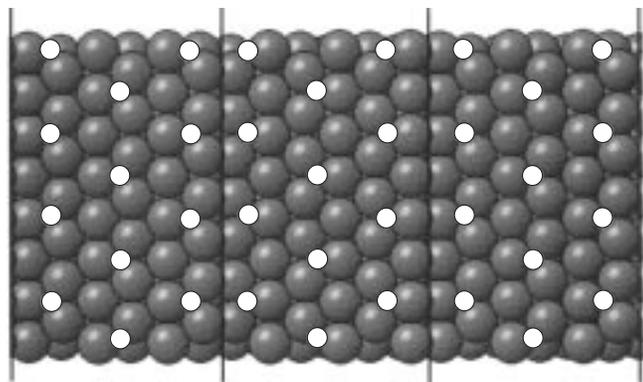


Рис. 2. Схема расположения атомов на оксидированной поверхности Ni(755). Темные кружки — атомы никеля, светлые — атомы кислорода.

интенсивностью пиков от Ni d -состояний. Таким образом, согласно данным, полученным с помощью СТМ, ДМЭ и ФЭС, можно утверждать, что при оксидировании поверхности Ni(755) в условиях, отмеченных выше, имеет место образование на данной ступенчатой поверхности неразрывной, хорошо упорядоченной структуры из атомов кислорода. Образования объемного оксида не происходит, т.е. в результате формируется монослой хорошо связанных с поверхностью никеля адсорбированных атомов кислорода.

3.2. Напыление золота на оксидированную поверхность Ni(755). На рис. 3 представлены изменения электронной структуры валентной зоны при напылении золота на оксидированную поверхность Ni(755) для поверхностных концентраций золота, начиная от субмонослойных покрытий и до трех эффективных монослоев золота. Один эффективный монослой (ML) соответствует такой концентрации золота, которая при послойном механизме роста равнялась бы плотно-

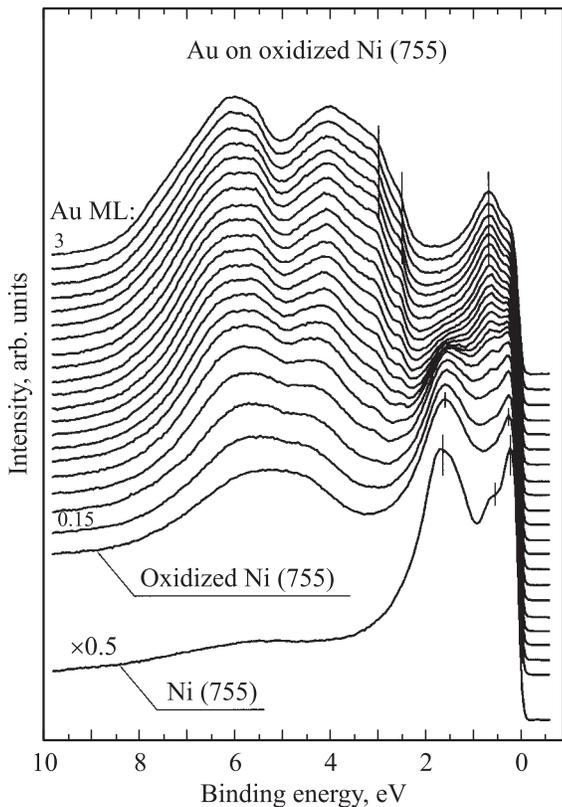


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры валентной зоны систем: чистый Ni(755) (нижняя кривая), оксидированный Ni(755) и Au на оксидированном Ni(755) при различных концентрациях золота на поверхности. Концентрация золота изменялась линейно с каждым последующим спектром, возрастая от 0.15 до 3 (ML). Спектры измерены при нормальной эмиссии фотоэлектронов к плоскости террас и энергии падающих фотонов $h\nu = 60$ eV.

сти атомов на поверхности монокристалла Au(111), т.е. $1.4 \cdot 10^{15}$ atom/cm². Спектры измерены в направлении нормальной эмиссии с угловым разрешением 2°. Как видно из рис. 3, по мере напыления золота происходит рост интенсивности особенностей в области *d*-состояний золота (2–7 eV) с явно выраженной структурой в области энергий связи 2.5–3 eV, ослабление интенсивности *d*-состояний никеля и появление дополнительной особенности с энергией связи 0.65 eV. Характер изменений представленных спектров сильно отличается от того, который наблюдается для послойного роста пленок благородных металлов на чистых поверхностях Ni(755) и Ni(111), когда спектр резко изменяется с изменением толщины пленки и формируются явно выраженные пики квантовых состояний [15]. Представленные на рис. 3 спектры не изменяются по характеру и не могут быть описаны с позиции послойного роста. Более того, анализ изменений интенсивности фотоэлектронных пиков золота в зависимости от количества напыляемого золота на оксидированную поверхность Ni(755) показывает, что данные зависимости носят существенно затянутый характер. Основываясь на этом, можно сде-

лать вывод, что на оксидированной поверхности Ni(755) имеет место островковоподобный механизм роста золота. По мере увеличения количества напыленного золота происходит уменьшение фотоэлектронной интенсивности пиков *d*-электронных состояний никеля вследствие закрывания формирующимися кластерами золота исходной поверхности, а также рост интенсивности от *d*-состояний золота в области энергий связи от 2 до 7 eV. В случае роста островков разных размеров должна наблюдаться „колоколообразная“, размазанная структура спектров без ярко выраженных особенностей. Но так как начиная с некоторого количества напыленного золота в спектрах проявляется некоторая ярко выраженная структуризация валентной зоны (особенности в области энергий связи 2.5–3 eV), можно предположить, что появление в спектрах определенных, хорошо структурированных особенностей свидетельствует в пользу роста кластеров преимущественно одного размера и одной формы. Следовательно, структуризация спектра может быть связана с квантизацией электронных состояний в кластере определенных размеров при некотором унифицированном распределении размеров кластеров на оксидированной ступенчатой поверхности никеля. Дополнительно в спектрах наблюдается состояние с энергией связи 0.65 eV, которое, возможно, связано с гибридизацией O 2*p*- и Au 6*s*-состояний (по аналогии с оксидированной поверхностью W(110) [16]) и свидетельствует о химической связи атомов золота с кислородом на поверхности Ni(755).

СТМ-изображение поверхности, полученное для малых концентраций золота на оксидированной поверхности Ni(755) (рис. 4), показывает, что формирующиеся кластеры действительно имеют размеры, ограниченные шириной террасы, которые не превышают 1.3 nm. На СТМ-изображении эти кластеры отображены в виде

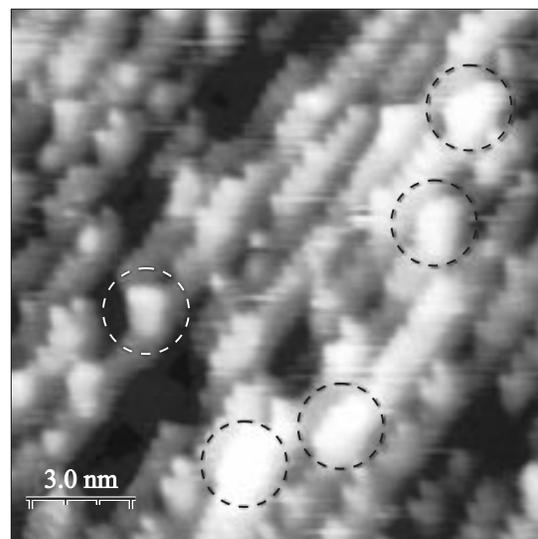


Рис. 4. СТМ-изображение поверхности, полученное для системы: 0.5 ML Au на оксидированном Ni(755), размер изображения 16 × 16 nm. Кластеры золота обведены окружностями.

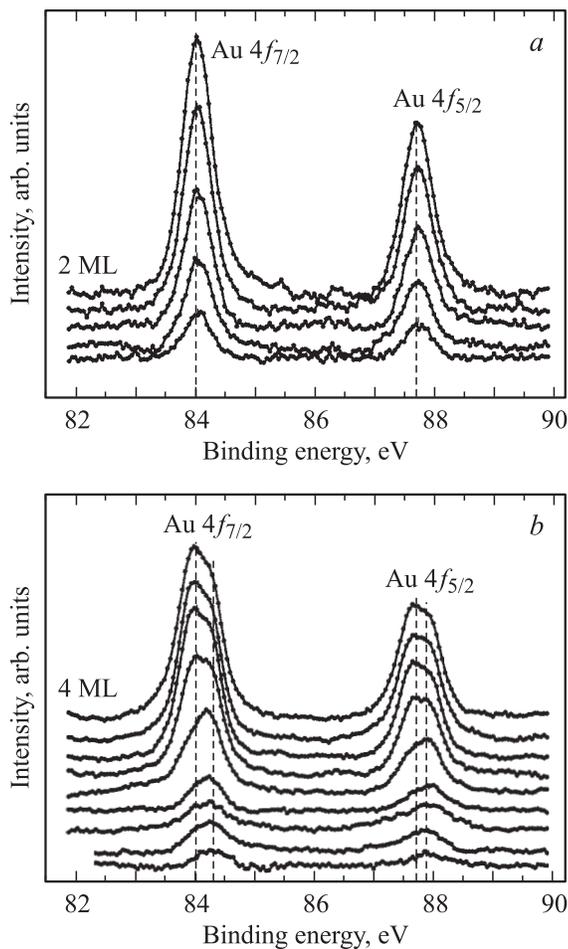


Рис. 5. Спектры Au $4f_{5/2,7/2}$ в зависимости от количества золота, измеренные при энергии фотонов $h\nu = 130$ eV: для Au на Ni(755) (a), для Au на оксидированном Ni(755) (b). Концентрация золота изменяется линейно с каждым последующим спектром: от 0.4 до 2 ML (a), от 0.44 до 4 ML (b).

ярких пятен. К сожалению, СТМ-исследования данной системы существенно затруднены. Причиной ухудшения разрешения СТМ-изображения могло послужить то, что переход малого кластера золота от диэлектрического состояния к металлическому происходит начиная только с некоторого количества атомов в кластере. Таким образом, возможна следующая картина происходящего: при сканировании игла касается непроводящих кластеров золота, а вследствие слабости взаимодействия кластеров золота с оксидированной подложкой Au-кластеры „прилипают“ к W-игле. В результате при сканировании W-игла „таскает“ за собой малые кластеры золота, ухудшая разрешение и нарушая исходную поверхность. Тем не менее представленное СТМ-изображение показывает, что формируемые кластеры золота имеют размеры, сравнимые и определяемые шириной террасы.

Спектры Au $4f_{5/2,7/2}$ основных уровней для систем Au/Ni(755) и Au/оксидированный Ni(755) представлены на рис. 5, a и b соответственно. При напылении золота на поверхность Ni(755) происходит рост интенсивности

пиков Au $4f$ -состояний с энергиями связи, соответствующими объемному монокристаллу золота: 87.7 eV для Au $4f_{5/2}$ и 84.0 eV для Au $4f_{7/2}$ [17]. В случае оксидированной поверхности Ni(755) (рис. 5, b) пики, соответствующие Au $4f_{5/2}$ и $4f_{7/2}$, раздваиваются. Разложение этих раздвоенных пиков на две спектральные компоненты показано на рис. 6, a для покрытия 1.7 ML золота и на рис. 6, b для покрытия 2.7 ML золота. Из разложения видно, что в спектрах присутствуют не только электроны с энергиями связи Au $4f$, характерными для металлического состояния золота, но также электроны с энергиями связи 87.9 eV для Au $4f_{5/2}$ и 84.3 eV для Au $4f_{7/2}$. Для системы Au/NiO(001) появление раздвоенных пиков или сдвиг пиков в сторону более высоких энергий связи обнаружены не были [13]. Поскольку раздвоенные пики Au $4f_{5/2,7/2}$ не наблюдались для чистой поверхности Ni(755), появление спектральной компоненты мы связываем с частичным окислением

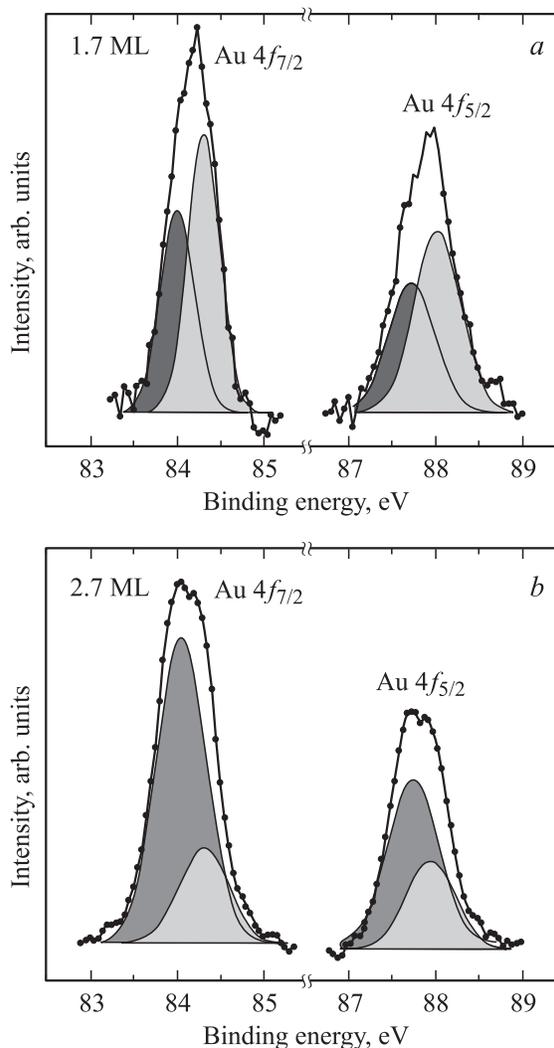


Рис. 6. Спектры Au $4f_{5/2,7/2}$, соответствующие 1.7 (a) и 2.7 ML (b) золота на оксидированном Ni(755). Исходные раздвоенные пики разложены на две спектральные компоненты. Область под кривой спектральной компоненты окисленных атомов Au закрашена светло-серым цветом.

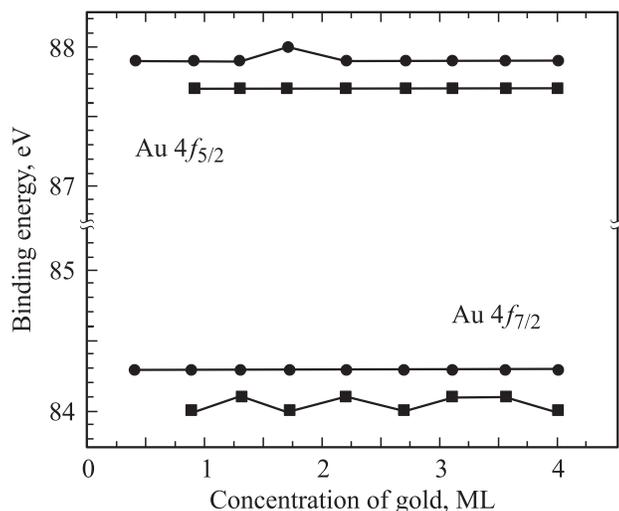


Рис. 7. Изменение энергии связи спектральных компонент Au $4f_{5/2,7/2}$ системы Au на оксидированном Ni (755) в зависимости от концентрации золота на поверхности.

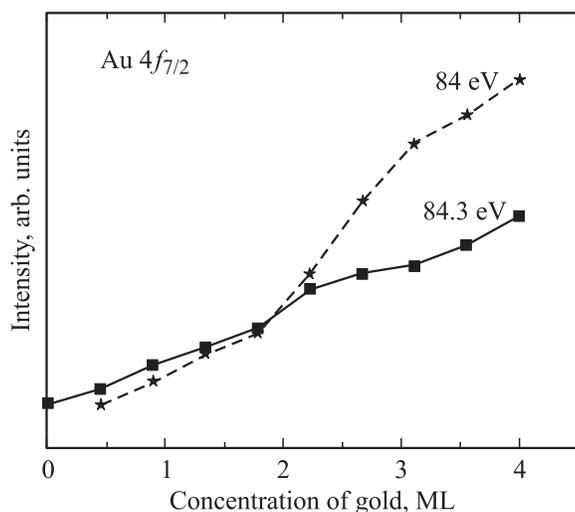


Рис. 8. Изменение интенсивности спектральных компонент раздвоенного Au $4f_{7/2}$ пика системы Au на оксидированном Ni (755) в зависимости от концентрации золота на поверхности.

атомов золота на поверхностных дефектах, которые обеспечиваются выбранной ступенчатой поверхностью Ni (755). Очевидно, что каждую из ступенек можно рассматривать как поверхностный дефект. Появление дополнительных спектральных компонент наблюдалось ранее на фотоэлектронных спектрах Au $4f_{5/2,7/2}$ системы Au/W, что объясняется переносом окисленного состояния от атомов вольфрама к атомам золота [8,10]. Энергия связи спектральных компонент Au $4f_{5/2,7/2}$ практически не изменяется с увеличением количества золота на поверхности (рис. 7). Исходя из изменения интенсивности спектральных компонент в зависимости от количества напыленного золота (рис. 8) можно сделать вывод о том, что при малых количествах

золота наиболее интенсивна компонента Au $4f_{7/2}$ с энергией связи 84.3 eV; это подтверждает окисление атомов золота за счет кислорода на оксидированной поверхности Ni (755). При малых концентрациях большое количество атомов золота декорирует дефекты поверхности, поэтому компонента окисленных атомов наиболее интенсивна. При дальнейшем напылении золота происходит рост Au-кластеров, и спектральная компонента, соответствующая металлическому состоянию золота, быстрее увеличивается по интенсивности на спектрах, чем спектральная компонента, соответствующая окисленным атомам золота. В результате компонента, соответствующая металлическому состоянию золота, при поверхностной концентрации более 2 эффективных ML становится наиболее интенсивной. Необходимо отметить, что разложение на две составляющие кривые (рис. 6) плохо воспроизводит верхнюю часть сдвоенных пиков. Это говорит о том, что не исключается возможность существования нескольких спектральных компонент, соответствующих нескольким состояниям окисления атомов золота. Например, несколько состояний окисления атомов золота могут отвечать различному расположению атомов золота по отношению к атомам кислорода, адсорбированным на поверхности никеля.

4. Заключение

В результате проведенных исследований показано следующее.

1) Оксидирование ступенчатой поверхности Ni (755) при температуре 650 K приводит к формированию однородного, неразрывного, упорядоченного оксидного слоя с геометрической структурой $O(2 \times 2)$, характерной для адсорбированного кислорода на поверхности Ni (111).

2) Напыление атомов золота на сформированную таким образом оксидированную ступенчатую поверхность приводит к формированию нанокластеров золота с преимущественным размером, определяемым размером террасы на поверхности Ni (755), т.е. 1.3 nm.

3) Атомы золота в нанокластерах находятся в двух состояниях: часть атомов — в металлическом состоянии, а часть атомов на поверхности кластеров — в химической связи с кислородом. Последние, по-видимому, могут играть существенную роль в каталитической активности нанокластеров золота. Предполагается, что окисление атомов золота происходит благодаря наличию дефектов, присущих рельефу ступенчатой никелевой подложки.

Авторы выражают признательность дирекции и сотрудникам Центра Синхротронного излучения BESSY за предоставленную возможность проведения фотоэмиссионных экспериментов с использованием синхротронного излучения.

А.Г. Рыбкин благодарит руководителя Эйлеровской программы проф. Г. Кайндля и директора Института Фритца—Хабера проф. Г. Фройнда. СТМ-измерения были проведены благодаря проф. Гудату (BESSY).

Список литературы

- [1] M. Haruta. *Catal. Today* **36**, 153 (1997).
- [2] M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman. *Science* **281**, 1647 (1998).
- [3] H.J. Freund. *Surf. Sci.* **500**, 271 (2002).
- [4] R. Meyer, C. Lemire, Sh.K. Shaikhutdinov, H.J. Freund. *Gold Bull.* **37**, 72 (2004).
- [5] A. Sanches, S. Abbet, U. Heinz, W.-D. Schneider, H. Hakkinen, R.S. Barnett, U. Landmann. *J. Phys. Chem. A* **103**, 9573 (1999).
- [6] N. Lopez, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J.K. Norskov. *J. Catal.* **223**, 232 (2004).
- [7] M.P. Casaletto, A. Longo, A.M. Venezia, A. Martorana, A. Prestianni. *Applied Catalysis A* **302**, 309 (2006).
- [8] M.S. Chen, D.W. Goodman. *Catalysis Today* **111**, 22 (2006).
- [9] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Science* **301**, 935 (2003).
- [10] A. Varykhalov, O. Rader, V.K. Adamchuk, W. Gudat, B.E. Koel, A.M. Shikin. Направлено в *Phys. Rev. B*.
- [11] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon. *J. Catal.* **144**, 175 (1993).
- [12] J.C. Fierro-Gonzalez, B.C. Gates. *J. Phys. Chem. B* **108**, 16 999 (2004).
- [13] T. Okazawa, M. Fujiwara, T. Nishimura, T. Akita, M. Kohyama, Y. Kido. *Surf. Sci.* **600**, 1331 (2006).
- [14] N. Kitakatsu, V. Maurice, P. Marcus. *Surf. Sci.* **411**, 215 (1998).
- [15] A. Varykhalov, A.M. Shikin, W. Gudat, P. Moras, C. Grazioli, C. Carbone, O. Rader. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 247 601 (2005).
- [16] J. Feydt, A. Elbe, H. Engelhard, G. Meister, A. Goldmann. *Surf. Sci.* **440**, 213 (1999).
- [17] C. Rubin Aita, Ngoc C. Tran. *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 1498 (1991).