13

NEXAFS-спектроскопия нанопленочной системы $O_2-Yb-Si(111)$

© М.В. Кузьмин [1], В.Е. Ремеле [1], С.В. Сорокина [1], Р.Г. Чумаков [2]

[1] ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
[2] Курчатовский комплекс синхротронно-нейтронных исследований НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия
E-mail: m.kuzmin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 16 июня 2025 г.
В окончательной редакции 26 сентября 2025 г.
Принято к публикации 30 октября 2025 г.

Исследована околопороговая тонкая структура рентгеновских спектров поглощения адсорбированного слоя кислорода на нанопленке иттербия. Показано, что кислород находится в состоянии, близком к однозарядным ионам O_2^-. Определена длина связи O–O в адсорбированных молекулах (1.33 Å). Обнаружен их рентгеновский дихроизм. Он обусловлен ориентацией внутримолекулярных σ^*-орбиталей преимущественно по нормали к поверхности.

Ключевые слова: наноадсорбент, хемосорбция, иттербий, кислород, рентгеновское поглощение.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.04.62326.20405

В последние годы проявляется повышенный интерес к наноадсорбентам [1–3]. Их принципиальное отличие от обычных массивных подложек состоит в том, что значительная доля от общего числа атомов образца приходится на его поверхность (до 50 % и выше). Это открывает возможности для направленного управления свойствами наноадсорбента как целого с помощью поверхностных явлений, в частности хемосорбции молекул, способных образовывать прочные связи с поверхностью.

В недавних исследованиях [4] было показано, что в нанопленках иттербия толщиной от ~ 0.4 до 12 nm при нанесении на них некоторых молекул, имеющих неподеленные электроны (CO или O_2), может происходить ряд важных модификаций. Так, в наноадсорбенте были обнаружены валентный переход $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ [4], появление запрещенной зоны (переход металл–полупроводник) [5], изменение длины свободного пробега электрона [6] и упрочнение межатомных связей [5]. В то же время электронные свойства, конформация и ориентационная симметрия молекул в таких системах исследованы еще очень мало, что затрудняет создание обобщенной модели последних. Указанная информация также важна с точки зрения более детального понимания процессов взаимодействия кислорода с редкоземельными металлами [7].

В настоящей работе была поставлена цель получить сведения об электронной структуре, адсорбционной геометрии и длине связи молекул O_2 на поверхности Yb-наноадсорбента. Для этого была выбрана спектроскопия NEXAFS (near-edge *X*-ray absorption fine structure). Как известно [8–10], данный метод очень чувствителен к резонансам многократного рассеяния фотоэлектронов в хемосорбированных молекулах с низким атомным номером элементов (включая O_2). Это позволяет использовать ближнюю тонкую структуру (*K*-край) рентгеновских спектров поглощения для идентификации электронного состояния и химической природы адсорбированного кислорода. Указанные выше внутримолекулярные резонансы возникают после фотовозбуждения электронов с *K*-оболочки (остовного $1s$-уровня) на незаполненные молекулярные орбитали и/или в квазисвязанные состояния в континууме и управляются правилами отбора для дипольных переходов. Следовательно, анализ интенсивностей линий в NEXAFS-спектрах позволяет определять также ориентацию молекул на поверхности. В молекуле O_2 в основном состоянии $^3\Sigma$ имеется по одному неспаренному электрону на каждой из двух антисвязывающих $1\pi_g^*$-орбиталей [11]. Для такой конфигурации должен наблюдаться резонанс, обусловленный переходом $1s \rightarrow 1\pi_g^*$, а его интенсивность должна быть максимальной, когда вектор напряженности электрического поля **E** синхротронного излучения параллелен π^*-орбитали молекулы. Еще один резонанс в спектрах поглощения для O_2 должен возникать при возбуждении $1s$-электрона на антисвязывающую $3\sigma_u^*$-орбиталь, расположенную по энергии несколько выше, чем уровень $1\pi_g^*$. Амплитуда такого резонанса будет максимальной, когда вектор **E** направлен вдоль межъядерной оси молекулы, т. е. параллельно σ^*-орбитали.

Все опыты были проведены *in situ* на экспериментальной станции „НАНОФЭС“ [12] специализированного источника синхротронного излучения „КИСИ-Курчатов“ в Национальном исследовательском центре „Курчатовский институт“ (Москва). В качестве подложки для нанопленок иттербия использовался монокристаллический кремниевый образец, легированный фосфором (*n*-тип, $7.5\,\Omega \cdot$ cm), с ориентацией поверхности (111). Для ее очистки кристалл прогревался при 1500–1530 K в условиях сверхвысокого вакуума. После прогрева на картине дифракции медленных электронов наблюдались яркие рефлексы сверхструктуры (7×7). Напыление атомов Yb производилось из ячейки Кнудсена, изготовленной из тантала и нагреваемой лазерным пучком, при остаточном давлении в вакуумной камере $< 1 \cdot 10^{-8}$ Torr. Ско-

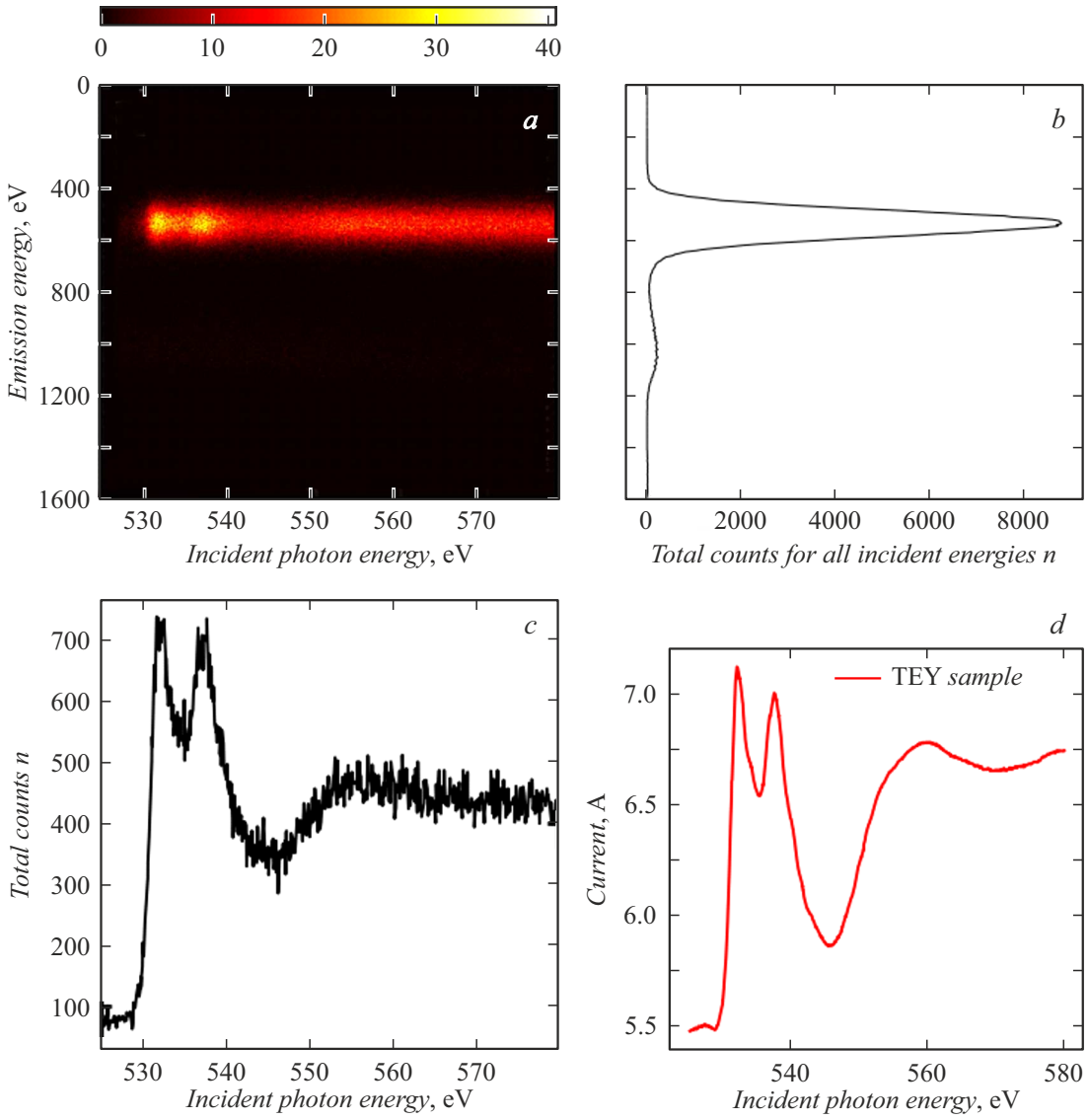

Рис. 1. Спектры NEXAFS для структуры O_2–Yb–Si(111). Угол падения первичных фотонов $\theta = 15^\circ$. Толщина нанопленки иттербия равна 6.1 nm. Подробности в тексте.

рость напыления составляла один монослой (0.38 nm) в минуту. Во время осаждения температура Si-подложки была ~ 290 K, что позволяло выращивать нанопленки иттербия с высокой однородностью по толщине и химически резкой границей раздела с кремнием [13]. Адсорбция кислорода проводилась при этой же температуре и парциальном давлении O_2, равном $5 \cdot 10^{-7}$ Torr. Доза составляла 100 L (Ленгмюр), что обеспечивало насыщающее покрытие адсорбированного слоя [14]. Валентный переход $2+ \to 3+$ в структурах O_2–Yb–Si(111) контролировался по фотоэлектронным $4f$-спектрам.

Для получения спектров поглощения использовались две разные методики. В одной регистрировалась зависимость полного электронного выхода (total electron yield, TEY), отслеживаемого по току нейтрализации в цепи образца, от энергии падающих фотонов $h\nu$. В другой регистрировался флуоресцентный выход в режиме счета эмитируемых фотонов с помощью кремниевого датчика, расположенного вблизи поверхности образца. Измерения обеими методиками проводились одновременно. Разрешение по энергии падающих фотонов вблизи K-края полосы поглощения кислорода (~ 531 eV) составляло ~ 0.10–0.11 eV.

Ясно, что ближняя тонкая структура спектров NEXAFS должна зависеть от того, происходит ли на поверхности наноадсорбента разложение молекул кислорода на атомы. При недиссоциативной адсорбции основными особенностями спектральной линии будут резонансы, возникающие благодаря переходам $1s \to 1\pi_g^*$ и $1s \to 3\sigma_u^*$ в молекулах. В случае же диссоциативной адсорбции такие резонансы будут отсутствовать, а форма спектров будет определяться плотностью состояний выше уровня Ферми, обусловленной связями атомов O с иттербием. На рис. 1 показаны результаты

NEXAFS, полученные для структуры $O_2-Yb-Si(111)$ при толщине нанопленки 16 ML (6.1 nm). Угол падения (θ) фотонов на образец относительно нормали к поверхности (эквивалентен углу между плоскостью поверхности и вектором **E**) составлял 15°. В верхней части этого рисунка представлены зависимость флуоресцентного выхода от энергии падающих (отложена по горизонтальной оси) и испускаемых (вертикальная ось) фотонов (рис. 1, *a*) и зависимость полного выхода флуоресцентных фотонов от их энергии (рис. 1, *b*). Эти зависимости иллюстрируют основные особенности полосы поглощения для исследованной структуры. Как видно, ее край (порог поглощения) находится вблизи значения $h\nu \approx 531$ eV, что соответствует энергии *K*-оболочки кислорода. В непосредственной близости от края этой полосы можно выделить два ярких пятна, или максимума флуоресцентного выхода (рис. 1, *a*). Их положения соответствуют значениям энергии, характерным для резонансов рассеяния в молекулах O_2. Максимум с энергией 532.0 eV вызван переходом $1s \to 1\pi_g^*$. Другой же максимум при $h\nu = 537.3$ eV связан с переходом $1s \to 3\sigma_u^*$. Эти результаты дают основание сделать вывод, что кислород на поверхности находится в молекулярной форме и его атомов нет внутри нанопленки.

Более подробно околопороговая область спектров представлена на нижней части рис. 1. На ней изображены зависимости полного флуоресцентного (рис. 1, *c*) и электронного (рис. 1, *d*) выхода от энергии первичных фотонов. Как видно, обе кривые имеют схожий вид: каждая включает два основных резонанса при $h\nu = 532.0$ и 537.3 eV, минимум вблизи порога ионизации молекулы O_2 (12.07 eV), а также абсорбционную ступеньку при более высоких энергиях, при которых интенсивность поглощения слабо зависит от длины волны падающего излучения. Вклад в спектры вблизи минимума могут вносить ридберговские состояния [15] и/или резонансы рассеяния, в которые вовлечены атомы наноадсорбента. Более подробный анализ спектров будет проведен в будущем.

Еще один важный вывод из результатов, приведенных на рис. 1, касается адсорбционной конфигурации и электронного состояния молекул кислорода на поверхности иттербия. Как показано в [16], энергия σ^*-резонанса линейно зависит от длины связи в молекуле O_2. На основании этого можно оценить длину связи O–O для адсорбированного кислорода в настоящем исследовании. Она равна 1.33 Å. Эта величина превышает аналогичное значение для нейтральной молекулы O_2 (1.21 Å), меньше значения для двухзарядного молекулярного иона $(O_2)^{2-}$ (1.49 Å) и наиболее близка к значению для однозарядного иона O_2^- (1.26 Å) [17]. Полученная информация означает, что в исследованной системе формирование мономолекулярного слоя кислорода сопровождается переносом заряда из пленки иттербия в хемосорбированные молекулы-акцепторы. Данный вывод полностью согласуется с результатами измерений работы выхода структур $O_2-Yb-Si(111)$ [14]. Перетекание электронов приводит к увеличению зарядовой плотности на $1\pi_g^*$-орбиталях молекул и растяжению связей O–O в них.

Подобная деформация молекул кислорода была обнаружена при их хемосорбции на поверхностях Pt(111) [16] и Ni(100) [18]. Для этих систем σ^*-резонанс наблюдался при энергии 538.0 и 539.0 eV соответственно. Несколько особняком стоят результаты, полученные для системы O_2/Ag(110) [16]. Для нее энергия σ^*-резонанса равна 532.6 eV (соответствует длине связи O–O в молекуле 1.47 Å), а π^*-резонанс отсутствует вовсе. Это объясняется тем, что хемосорбированная молекула „лежит“ на поверхности Ag(110) в горизонтальном положении, образуя π-связи с подложкой, а ее $1\pi_g^*$-орбитали становятся полностью заполненными, как в молекуле пероксида водорода (H_2O_2) [19,20]. Согласно принципу Паули, переход $1s \to 1\pi_g^*$ в такой молекуле невозможен.

Какова же ориентация молекул O_2 на поверхности нанопленок иттербия? Для ответа на этот вопрос были получены спектры NEXAFS при различных углах $\theta = 0$, 15 и 55°. Они представлены на рис. 2. Каждая кривая была нормирована на амплитуду пика при 532.0 eV (π^*-резонанс). Очевидно, что если молекулы занимают на поверхности вертикальное положение, то их σ^*-орбиталь будет ориентирована перпендикулярно поверхности и интенсивность пика при $h\nu = 537.3$ eV (σ^*-резонанс) будет возрастать с увеличением значения θ. В противоположном случае, когда молекулы „лежат“ на поверхности, увеличение угла θ должно сопровождаться уменьшением амплитуды пика, соответствующего σ^*-резонансу. Как видно из рис. 2, для

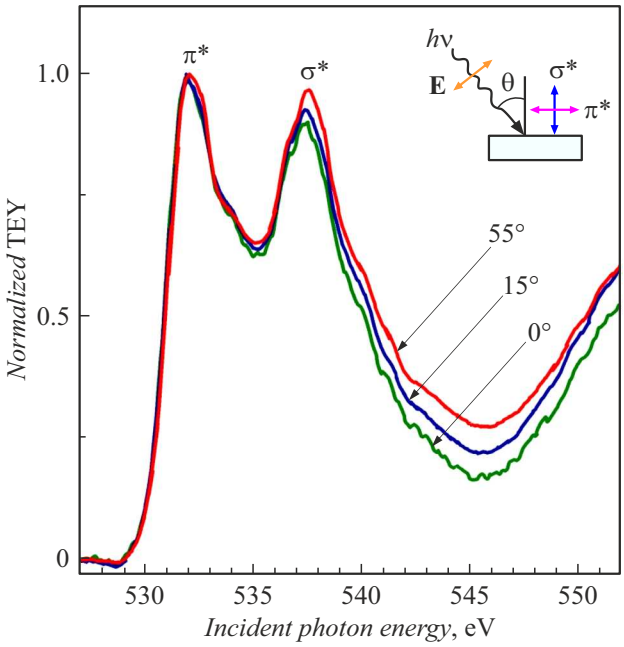

Рис. 2. Нормированные спектры NEXAFS для структуры $O_2-Yb-Si(111)$ при различных значениях угла θ. Вставка иллюстрирует геометрию опыта.

спектров NEXAFS, полученных при различных значениях θ, действительно наблюдается угловая зависимость (рентгеновский дихроизм). Интенсивность σ^*-резонанса увеличивается с ростом угла. Это означает, что преимущественной ориентацией молекул является их вертикальное положение на поверхности. Необходимо отметить также, что зависимость спектров от величины θ носит весьма слабый характер. Это связано с тем, что поверхность нанопленки иттербия в настоящей работе имеет более высокую шероховатость, чем чистые атомно-гладкие монокристаллические подложки. Последнее означает, что угловые зависимости резонансов будут определяться не только ориентацией молекул в адсорбированном слое, но и морфологией поверхности наноадсорбента. В целом представленные результаты свидетельствуют о том, что метод NEXAFS является мощным инструментом для исследования рентгеновского дихроизма хемосорбированных молекул не только на монокристаллических подложках, но и на поверхностях нанопленок.

Аналогичный вывод об ориентационной симметрии молекул O_2 на поверхности иттербия можно получить и из анализа угловой зависимости π^*-резонанса на рис. 2. При вертикальном положении адсорбированной частицы две взаимно ортогональные $1\pi_g^*$-орбитали будут параллельны поверхности и вырождены по энергии, а угловые зависимости соответствующих резонансов должны быть идентичны. Иная картина будет в случае, когда молекула расположена горизонтально. Тогда одна из $1\pi_g^*$-орбиталей будет ориентирована параллельно поверхности ($\pi_\parallel^*$), а другая — перпендикулярно ($\pi_\perp^*$). Для таких орбиталей, во-первых, можно ожидать энергетическое расщепление. Во-вторых, соответствующие им резонансы должны иметь различные зависимости от угла θ. Все это означает, что при изменении величины θ в спектрах NEXAFS должен происходить сдвиг пика, обусловленного π^*-резонансом, по энергии. В частности, подобный сдвиг наблюдался в работе [11]. В настоящем исследовании, как видно из рис. 2, энергетический сдвиг π^*-резонанса (пика при 532.0 eV) не наблюдается. Это свидетельствует в пользу вертикальной ориентации молекул O_2.

Благодарности

Авторы благодарят Курчатовский комплекс синхротронно-нейтронных исследований за предоставленную возможность провести эксперимент.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ФТИ им. А.Ф. Иоффе FFUG-2024-0030.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] T.A. Saleh, *Surface science of adsorbents and nano-adsorbents*. Ser. Interface Science and Technology (Academic Press, London, 2022), vol. 34.
[2] *Synthesis and modification of nanostructured thin films*, ed. by I.N. Mihailescu (MDPI, Basel, 2020).
[3] A. Kasprzak, M. Matczuk, H. Sakurai, Chem. Commun., **59**, 9591 (2023). DOI: 10.1039/d3cc02657d.
[4] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев, ФТТ, **57** (9), 1822 (2015). [D.V. Buturovich, M.V. Kuz'min, M.V. Loginov, M.A. Mittsev, Phys. Solid State, **57** (9), 1870 (2015). DOI: 10.1134/S1063783415090061].
[5] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев, ЖТФ, **91** (7), 1189 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.07.50961.18-21 [M.V. Kuz'min, M.A. Mittsev, Tech. Phys., **66**, 987 (2021). DOI: 10.1134/S1063784221070070].
[6] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев, В.Е. Ремеле, С.В. Сорокина, Письма в ЖТФ, **50** (18), 15 (2024). DOI: 10.61011/PJTF.2024.18.58623.19898 [M.V. Kuzmin, M.A. Mittsev, V.E. Remele, S.V. Sorokina, Tech. Phys. Lett., **50** (9), 61 (2024). DOI: 10.61011/TPL.2024.09.59157.19898].
[7] G. Adachi, N. Imahaka, Chem. Rev., **98**, 1479 (1998). DOI: 10.1021/cr940055h
[8] J. Stöhr, *NEXAFS spectroscopy*. Springer Ser. in Surface Science (Springer, Berlin–Heidelberg, 1996), vol. 25.
[9] R.C Couto, L. Kjellsson, H. Ågren, V. Carravetta, S.L. Sorensen, M. Kubin, C. Bülow, M. Timm, V. Zamudio-Bayer, B. von Issendorff, J.T. Lau, J. Söderström, J.-E. Rubensson, R. Lindblad, Phys. Chem. Chem. Phys., **22** (28), 16215 (2020). DOI: 10.1039/d0cp02207a
[10] X. Sun, X. Chen, C. Fu, Q. Yu, X.-S. Zheng, F. Fang, Y. Liu, J. Zhu, W. Zhang, W. Huang, Nature Commun., **13**, 6677 (2022). DOI: 10.1038/s41467-022-34563-4
[11] W. Wurth, J. Stöhr, P. Feulner, X. Pan, K.R. Bauchspiess, Y. Baba, E. Hudel, G. Rocker, D. Menzel, Phys. Rev. Lett., **65**, 2426 (1990). DOI: 10.1103/PhysRevLett.65.2426
[12] А.М. Лебедев, К.А. Меньшиков, В.Г. Назин, В.Г. Станкевич, М.Б. Цетлин, Р.Г. Чумаков, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 10, 44 (2021). [A.M. Lebedev, K.A. Menshikov, V.G. Nazin, V.G. Stankevich, M.B. Tsetlin, R.G. Chumakov, J. Surf. Investig., **15** (5), 1039 (2021). DOI: 10.1134/S1027451021050335].
[13] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев, ЖТФ, **90** (8), 1359 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.08.49548.81-20 [M.V. Kuz'min, M.A. Mittsev, Tech. Phys., **65** (8), 1307 (2020). DOI: 10.1134/S1063784220080125].
[14] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев, ФТТ, **52** (6), 1202 (2010). [M.V. Kuz'min, M.A. Mittsev, Phys. Solid State, **52** (6), 1279 (2010). DOI: 10.1134/S1063783410060259].
[15] A.P. Conde, R. Montero, V. Ovejas, M. Fernández-Fernández, F. Castaño, A. Longarte, Phys. Chem. Chem. Phys., **15**, 4914 (2013). DOI: 10.1039/c3cp44380a
[16] D.A. Outka, J. Stöhr, W. Jark, P. Stevens, J. Solomon, R.J. Madix, Phys. Rev. B, **35**, 4119 (1987). DOI: 10.1103/physrevb.35.4119
[17] Г. Грей, *Электроны и химическая связь* (Мир, М., 1967), с. 72. [H.B. Gray, *Electrons and chemical bonding* (W.A. Benjamin, Inc., N.Y.–Amsterdam, 1965).].
[18] C.M. Kim, H.S. Jeong, E.H. Kim, Surf. Sci., **459**, L457 (2000). DOI: 10.1016/S0039-6028(00)00512-4
[19] J. Marsden, L.S. Bartell, P. Diodati, J. Mol. Struct., **39**, 253 (1977). DOI: 10.1016/0022-2860(77)85095-3
[20] E. Rühl, A.P. Hitchcock, Chem. Phys., **154**, 323 (1991). DOI: 10.1016/0301-0104(91)80082-S