

Структурные превращения на окисленной поверхности Ag(111)

Б. В. Андрушечкин⁺¹⁾, В. М. Шевлюга⁺, Т. В. Павлова⁺, Г. М. Жидомиров^{+×}, К. Н. Ельцов⁺

⁺ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

[×] Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 12 декабря 2016 г.

Методом низкотемпературной сканирующей туннельной микроскопии (НТ-СТМ) проведены исследования структуры поверхности Ag(111) после адсорбции молекулярного кислорода при температуре 300 К. Установлено, что на первом этапе адсорбции формируется локальный поверхностный оксид. Дальнейшая адсорбция O₂ приводит к появлению на поверхности Ag(111) новых объектов размером 3–8 Å и высотой 1.0–1.5 Å, которые образуют квазипорядоченные структуры по мере увеличения степени покрытия. Нагрев полученной системы до 500 К приводит к структурному переходу, в результате которого на поверхности формируются отдельные островки фазы *p*(4×4). Идентификация поверхностных структур проводилась путем моделирования на основе теории функционала плотности (ТФП).

DOI: 10.7868/S0370274X17050046

Исследования адсорбции кислорода на поверхность серебра методами физики поверхности были начаты Ровидой и др. еще в начале 70-х годов прошлого века [1] и активно продолжаются в настоящее время. Особый интерес к данной системе обусловлен тем, что катализаторы на основе серебра используются в промышленности в реакции эпоксицирования этилена, которая обычно протекает при температурах 420–550 К. Большинство исследований было выполнено на грани монокристалла Ag(111), которая считается наиболее стабильной [2]. Оказалось, что в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ) окисление поверхности Ag(111) молекулярным кислородом не происходит, а для адсорбции кислорода требуется воздействие по крайней мере 10⁻³ торр кислорода O₂ [3–7]. Было также показано, что только агрессивные окислители, такие как NO₂ [8, 9] или атомарный кислород [9, 10] способны окислять поверхность Ag(111) в условиях СВВ. Тем не менее, окисление Ag(111) с использованием O₂ является наиболее актуальным, так как именно O₂ является окислителем в промышленных условиях.

Большинство исследований по адсорбции молекулярного кислорода на поверхность Ag(111) было проведено при температурах выше 420 К, что соответствует условиям реакции эпоксицирования. В работах, выполненных при комнатной температуре, сообщается, что адсорбция O₂ не приводит к формированию структуры *p*(4×4) [1]. В работе Бухтиярова и др. [5] методом рентгеновской фотоэлектрон-

ной спектроскопии (РФЭС) было установлено, что адсорбция молекулярного кислорода на поверхность Ag(111) приводит к появлению в O 1s спектре линии с энергией связи 530 эВ. Нагрев полученной поверхности до 420 К приводил к смещению линии кислорода в положение 528.2 эВ [5]. Недавно Хейне и др. [11] исследовали адсорбцию O₂ на поверхность Ag(111) методом РФЭС *in situ* и зарегистрировали при комнатной температуре состояние кислорода, характеризующееся O 1s линией с энергией связи 530.2 эВ. Нагрев системы до 420 К в атмосфере кислорода приводил к исчезновению пика 530.2 эВ и проявлению линии 528.1 эВ [11], что согласуется с результатами Бухтиярова и др. [5]. В обоих из упомянутых выше исследований авторы приходят к заключению, что при комнатной температуре на поверхности серебра формируется простой хемосорбированный слой кислорода (≈ 530 эВ), который при нагреве переходит в оксидную форму (≈ 528 эВ) [5, 11]. Следует отметить утверждение авторов, что формирования карбонатных структур (CO₃²⁻) у них не происходит, ввиду отсутствия заметного сигнала в области, соответствующей 1s линии углерода. Хотя в работе Хейне и др. [11] и были приведены СТМ-изображения поверхности Ag(111), полученные *in situ* при давлении молекулярного кислорода 0.3 торр и температуре образца 300 К, однако их качество и пространственное разрешение не позволяют делать выводы о структуре объектов на поверхности.

В данной статье представлены результаты исследования структурных превращений на поверхности серебра (111) при адсорбции молекулярного кисло-

¹⁾e-mail: andrush@kapella.gpi.ru

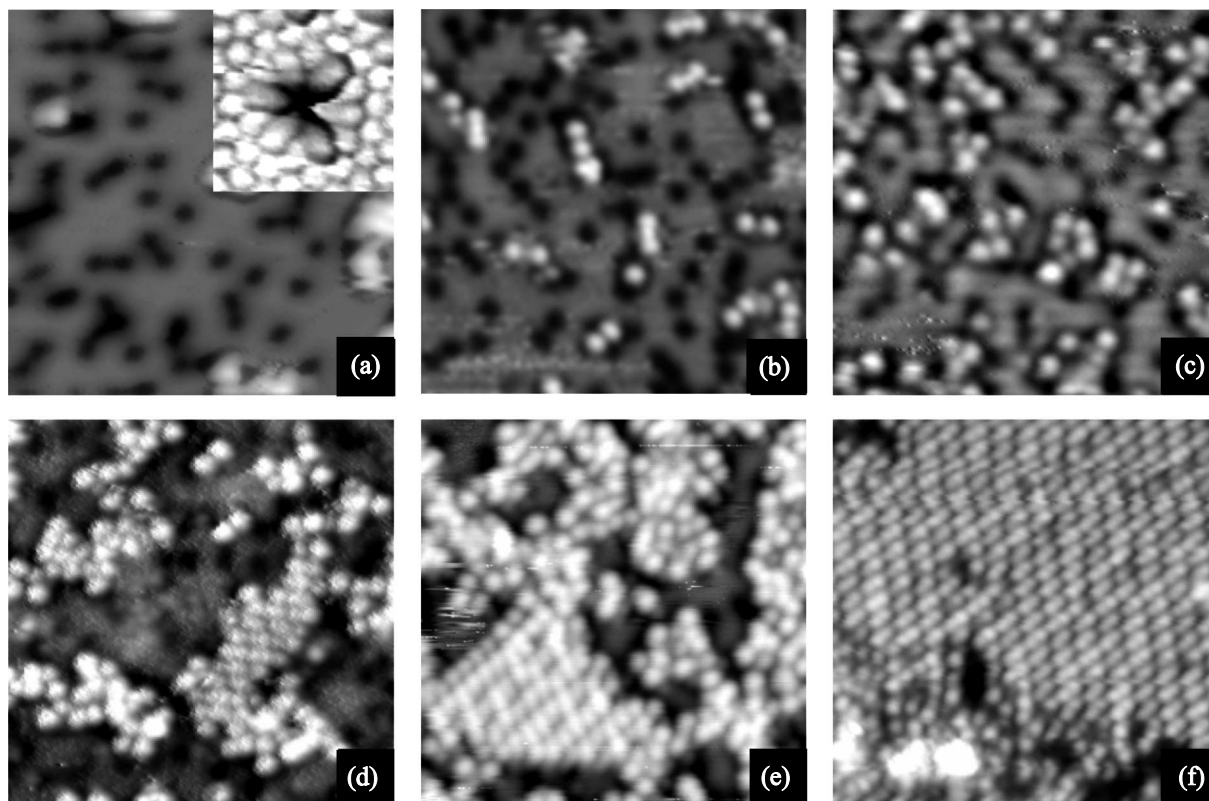


Рис. 1. СТМ-изображения (77 K , $110 \times 110 \text{ \AA}^2$) поверхности $\text{Ag}(111)$ после воздействия молекулярного кислорода при давлении 1 торр и температуре образца 300 K : (a) – 5 мин, (b) – 10 мин, (c) – 20 мин, (d) – 60 мин, (e) – 120 мин, (f) – 240 мин. Вставка демонстрирует СТМ-изображение отдельной темной точки из (a), записанное с атомным разрешением

рода при 300 K , а также при последующем нагреве до температуры реакции ($\approx 500\text{ K}$). Основными методами исследований являлись низкотемпературная сканирующая туннельная микроскопия (НТ-СТМ) и квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности (ТФП).

Все эксперименты были проведены в сверхвысоковакуумной установке, в состав которой входит низкотемпературный сканирующий туннельный микроскоп GPI CRYO [12], анализатор электронов типа «цилиндрическое зеркало» и дифрактометр медленных электронов. Непосредственно к установке был подстыкован реактор высокого давления, позволявший проводить напуск молекулярного кислорода вплоть до давления 10 торр, поддерживая заданную температуру на образце в диапазоне $300\text{--}600\text{ K}$. Для создания атомно-гладкой и чистой от примесей поверхности $\text{Ag}(111)$ использовали циклы подготовки, включающие в себя травление ионами аргона (Ar^+ , 600 эВ) и отжиг при температуре 800 K . Напуск кислорода проводили при давлении 1 торр и температуре 300 K .

Все ТФП-расчеты выполнены с использованием программного продукта VASP (Vienna ab-initio simulation package) [13, 14] и PBE обменно-корреляционного функционала [15]. Для моделирования использована пластина, состоящая из трех слоев серебра, два нижних слоя которой были фиксированы, а атомы верхнего слоя могли релаксировать. Интегрирование зоны Бриллюэна выполнено с использованием сетки Монкхорста–Пэка (Monkhorst–Pack) [16], соответствующей $(3 \times 3 \times 1)$ сетке в элементарной ячейке (4×4) поверхности $\text{Ag}(111)$. СТМ-изображения моделировались в рамках приближения Терсоффа–Хаманна [17].

На рис. 1 представлена серия СТМ-изображений, полученных после последовательной экспозиции молекулярного кислорода на поверхность $\text{Ag}(111)$ при 300 K . На начальной стадии адсорбции (рис. 1a) на СТМ-изображениях появляются отдельные темные точки размером $8\text{--}10 \text{ \AA}$. СТМ-изображение, записанное с высоким разрешением (см. вставку на рис. 1a), позволяет заключить, что каждая темная точка ви-

зуализируется как трилистник с темной сердцевинной. Ранее мы провели детальные НТ-СТМ и ТФП исследования данных объектов [18]. Нам удалось установить, что каждый объект представляет собой локальный оксид, состоящий из шести атомов кислорода, окружающих вакансию в верхнем слое $\text{Ag}(111)$ [18]. Плотность темных объектов на рис. 1а примерно равна 0.05 монослоя (МС), что соответствует степени покрытия кислорода ≈ 0.3 МС. Наряду с темными точками на рис. 1а заметны отдельные светлые объекты высотой ≈ 1.0 – 1.5 Å и латеральным размером 3–8 Å. По мере увеличения экспозиции O_2 количество светлых объектов увеличивается (рис. 1b–e), и они заполняют всю поверхность, местами образуя упорядоченные структуры (рис. 1e, f). Таким образом, наши СТМ-измерения подтверждают, что при комнатной температуре реконструкции (4×4) не происходит.

Нагрев образца до температуры реакции эпоксидирования приводит к существенным изменениям на поверхности. На рис. 2 показаны СТМ-изображения поверхности $\text{Ag}(111)$, полученной после выдержки образца в атмосфере молекулярного кислорода (1 торр, 240 мин) и последующего нагрева в условиях СВВ до температуры 473 К. Видно, что нагрев привел к полному исчезновению светлых объектов и почти полному удалению темных точек (см. для сравнения рис. 1f). Вместо них на поверхности сформировались небольшие островки со структурой $p(4 \times 4)$, а также бесструктурные зигзагообразные объекты (см. рис. 2).

Формирование светлых объектов, наблюдаемых в СТМ на рис. 1, безусловно связано с адсорбцией кислорода. Однако при адсорбции кислорода при давлении 1 торр и комнатной температуре подложки нельзя исключить возможность образования карбонатов за счет адсорбции молекул CO_2 (всегда присутствующих как естественная примесь в баллоне с кислородом) на окисленную поверхность серебра. В этом случае, сценарий переходов может быть описан следующим образом: на первой стадии происходит окисление поверхности $\text{Ag}(111)$ и формирование локального оксида. На второй стадии молекулы CO_2 связываются с атомами кислорода на поверхности, образуя карбонаты. Реалистичность такого сценария подтверждается тем, что формирование карбонатов было доказано для случая адсорбции диоксида углерода на окисленную поверхность $\text{Ag}(110)$ [19]. В пользу формирования карбонатов свидетельствуют РФЭС данные [5, 11], так как пик на ≈ 530 эВ является характеристическим для этих соединений [20]. Исчезновение линии ≈ 530 эВ и появ-

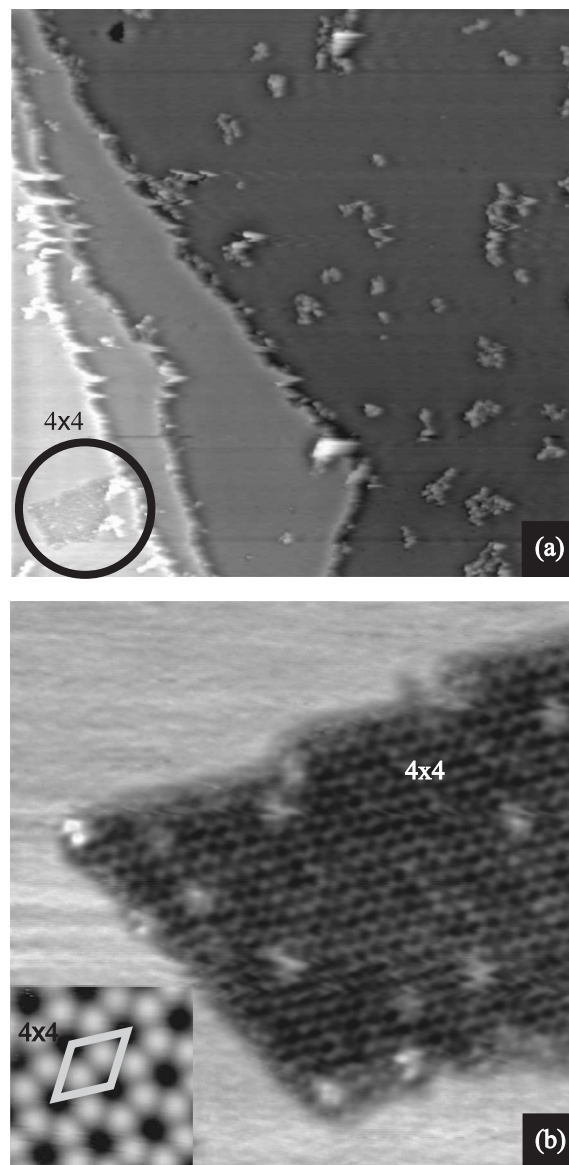


Рис. 2. (а) – СТМ-изображение поверхности $\text{Ag}(111)$ ($1727 \times 1727 \text{ \AA}^2$, 77 К), окисленной при 300 К, после последующего нагрева до температуры 473 К. (б) – Увеличенный островок со структурой $p(4 \times 4)$ из (а). На вставке показан фрагмент атомного масштаба и обозначена поверхностная решетка 4×4

ление пика на 528.1–528.2 эВ при нагреве может быть объяснено разложением карбонатов при температуре ≈ 400 – 430 К и формированием избыточного количества атомов кислорода на поверхности, которые способны вызвать реконструкцию поверхности $p(4 \times 4)$. Следует также отметить, что структуре $p(4 \times 4)$ соответствует линия РФЭС на 528.1–528.3 эВ [9, 21]. Бесструктурные объекты на рис. 2а могут быть агломератами атомов углерода, освобожденными при разложении карбонатов. Таким образом, формирование

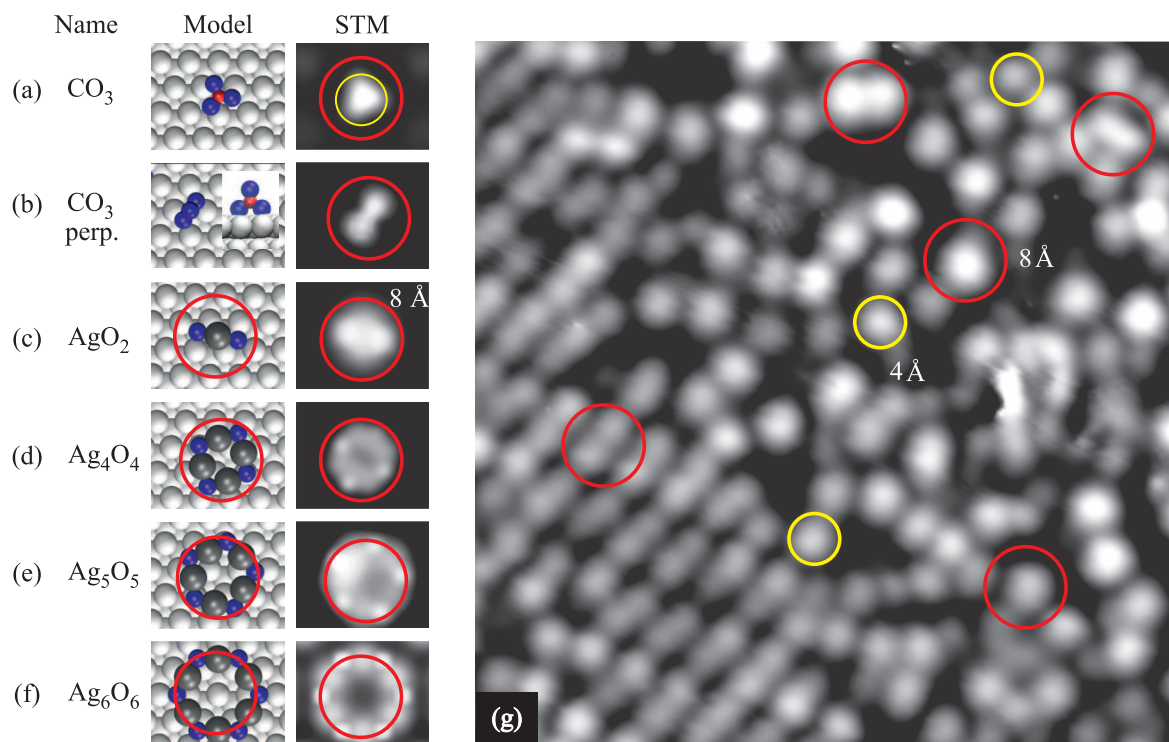


Рис. 3. (Цветной онлайн) (a)–(f) – Возможные модели кислород-содержащих структур на поверхности Ag(111) и соответствующие теоретические STM-изображения. (g) – STM-изображение ($72 \times 72 \text{ \AA}^2$ 77 K) поверхности Ag(111), окисленной при 300 K в течение 120 мин. Красные и желтые круги, имеющие диаметры 8 и 4 \AA соответственно, обозначают максимальный и минимальный размеры наблюдаемых на поверхности частиц

карбонатов позволяет логично объяснить наблюдаемые структуры, их превращения, а также РФЭС данные, опубликованные в предыдущих работах [5, 11].

Другой возможный сценарий формирования объектов на поверхности Ag(111) может быть связан с формированием кластеров Ag_nO_m . В этом случае кислород и атомы серебра формируют на поверхности цепочечные или замкнутые структуры типа Ag–O–Ag–O... В пользу данного сценария свидетельствует тот факт, что ни в нашей работе, ни в работе других авторов [5, 11] в оже- и РФЭС-спектрах не было детектировано сколько-нибудь заметного количества углерода. Однако в этом случае предполагаемые оксидные кластеры должны иметь специфическую электронную структуру и соответствовать линии РФЭС ≈ 530 эВ, в отличие от традиционных оксидных структур, для которых характерны пики на 528.6 и 529.2 эВ (Ag_2O и AgO) [22, 23] и 531.5 эВ (AgO) [22]. Нагрев кластеров оксида, в рамках данной модели, приводит к увеличению подвижности атомов на поверхности и формированию областей с реконструкцией $p(4 \times 4)$.

На рис. 3a–f показаны результаты ТФП-моделирования возможных карбонатных и кластерных кон-

фигураций на поверхности Ag(111). Для сравнения на рис. 3g представлено экспериментальное STM-изображение, показанное в том же масштабе, что и теоретические STM-изображения. Для отдельной карбонатной группы (CO_3^{2-}), адсорбированной на поверхности Ag(111), мы рассмотрели две конфигурации, в которых карбонатная группа параллельна или перпендикулярна поверхности. Соответствующие модели и теоретические STM-изображения показаны на рис. 3a, b. В параллельной конфигурации поверхностный карбонат выглядит на теоретическом STM-изображении как яркий треугольный объект высотой ≈ 1.0 – 1.5 \AA и латеральным размером 3–4 \AA . В перпендикулярной конфигурации теоретическое STM-изображение имеет форму гантели длиной $\approx 6 \text{ \AA}$ и высотой ≈ 1.0 – 1.5 \AA (рис. 3b). На рис. 3c–f показаны несколько моделей наиболее энергетически выгодных простых оксидных групп и их теоретические STM-изображения. Как и в случае моделирования карбонатов, высота оксидных структур примерно соответствует 1.0– 1.5 \AA , однако, в силу множества других возможных конфигураций, содержащих атомы Ag и O, легко можно объяснить многообразие форм и размеров наблюдаемых объектов.

Анализ приведенных данных ТФП-моделирования в сравнении с экспериментальным СТМ-изображением позволяет заключить, что как карбонатные, так и оксидные группы могут стоять за наблюдаемыми поверхностными структурами. Упорядоченная фаза, присутствующая в левом нижнем углу СТМ-изображения на рис. 3г, состоит из гантелевидных структур, похожих на модель карбонатной группы на рис. 3б. Для других объектов даже приблизительной идентификации структур по расчетным моделям, представленным на рис. 3, провести не удастся. Однако это может быть связано с многообразием возможных оксидных или карбонатных конфигураций, не рассмотренных в данной работе. Более того, нельзя исключить их сосуществование на поверхности Ag(111). Действительно, в публикации Хейне и др. [11] при окислении поверхности серебра при комнатной температуре в спектре РФЭС помимо наиболее интенсивного пика на 530.2 эВ (который можно отнести к карбонатным группам [20]) наблюдаются еще два пика на 531.5 и 528.9 эВ, которые хорошо соответствуют пикам, характерным для оксида серебра AgO [22].

В заключение отметим следующее. Нам удалось установить, что при адсорбции молекулярного кислорода на поверхность Ag(111) при комнатной температуре на первой стадии происходит формирование локального оксида. На второй стадии формируется массив поверхностных объектов высотой $\approx 1.0\text{--}1.5 \text{ \AA}$ и размером $3\text{--}8 \text{ \AA}$, которые могут быть объяснены образованием как поверхностных карбонатов, так и поверхностных оксидных структур. Нельзя также исключать их сосуществование. Установлено, что при адсорбции O₂ при комнатной температуре формирования хемосорбированного слоя из атомов кислорода [5, 11] и реконструкции $p(4 \times 4)$ не происходит. Кроме того, показано, что переход 530 эВ \rightarrow 528 эВ, наблюдавшийся в работах [5, 11] по O 1s спектрам РФЭС при нагреве окисленной поверхности Ag(111) до 500 К, может быть связан с формированием областей с реконструкцией $p(4 \times 4)$.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант #16-12-10546). Мы благодарны Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН за предоставленные вычислительные ресурсы.

1. G. Rovida, F. Pratesi, M. Maglietta, and E. Ferroni, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 796 (1972).
2. A. Michaelides, K. Reuter, and M. Scheffler, *J. Vac. Sci. Technol. A* **23**, 1487 (2006).
3. X. Bao, M. Muhler, T. Schedel-Niedrig, and R. Schlögl, *Phys. Rev. B* **54**, 2249 (1996).
4. X. Bao, M. Muhler, B. Pettinger, R. Schlögl, and G. Ertl, *Catal. Lett.* **22**, 215 (1993).
5. V. I. Bukhtiyarov, V. V. Kaichev, and I. P. Prosvirin, *J. Chem. Phys.* **111**, 2169 (1999).
6. R. W. Joyner and M. W. Roberts, *Chem. Phys. Lett.* **60**, 459 (1979).
7. R. B. Grant and R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **146**, 256 (1984).
8. S. R. Bare, K. Griffiths, W. N. Lennard, and H. T. Tang, *Surf. Sci.* **342**, 185 (1995).
9. J. Schnadt, J. Knudsen, X. L. Hu, A. Michaelides, R. T. Vang, K. Reuter, Z. Li, E. Lægsgaard, M. Scheffler, and F. Besenbacher, *Phys. Rev. B* **80**, 075424 (2009).
10. J. Derouin, R. G. Farber, S. L. Heslop, and D. R. Killelea, *Surf. Sci.* **641**, L1 (2015).
11. C. Heine, B. Eren, B. A. J. Lechner, and M. Salmeron, *Surf. Sci.* **652**, 51 (2016).
12. <http://www.sigmascan.ru>
13. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
14. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
15. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
16. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
17. J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
18. B. V. Andryushechkin, V. M. Shevlyuga, T. V. Pavlova, G. M. Zhidomirov, and K. N. Eltsov, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 056101 (2016).
19. X.-C. Guo and R. J. Madix, *Surf. Sci.* **489**, 37 (2001).
20. J. Knudsen, N. M. Martin, E. Grånäs, S. Blomberg, J. Gustafson, J. N. Andersen, and E. Lundgren, *Phys. Rev. B* **84**, 115430 (2011).
21. C. T. Campbell, *Surf. Sci.* **157**, 43 (1985).
22. M. Biemann, P. Schwaller, P. Ruffieux, O. Gröning, L. Schlapbach, and P. Gröning, *Phys. Rev. B* **65**, 235431 (2002).
23. G. B. Hoflund, Z. F. Hazos, and G. N. Salaita, *Phys. Rev. B* **62**, 11126 (2000).