

НАГРЕВ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ АДАТОМОВ ТОКОМ СКАНИРУЮЩЕГО ТУННЕЛЬНОГО МИКРОСКОПА

М.В.Гришин, Ф.И.Далидчик, С.А.Ковалевский, Н.Н.Колченко

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН

117977 Москва, Россия

Поступила в редакцию 14 декабря 1999 г.

В спектроскопических экспериментах со сканирующим туннельным микроскопом обнаружены эффекты, обусловленные колебательным нагревом адатомов током неупруго туннелирующих электронов. Установлена связь огибающих кривых автоэмиссионных резонансов с колебательными распределениями частиц, находящихся под острием.

PACS: 61.16.Ch

Мономолекулярные химические реакции и в газовой фазе, и на поверхности твердого тела часто идут по механизму активированных надбарьерных переходов [1]. Константы скоростей таких процессов, k , существенно зависят от распределений частиц по колебательным уровням выделенной связи вблизи активационного барьера:

$$k \sim f(v_a). \quad (1)$$

Здесь $f(v)$ – колебательное распределение, v – колебательное квантовое число, $E(v_a) \approx E_a$, $E(v)$ – колебательная энергия, E_a – активационный барьер.

ИК диссоциация молекул, фотодесорбция и многие другие активированные мономолекулярные процессы хорошо изучены в настоящее время. Неравновесные распределения макроскопических ансамблей частиц, участвующих в этих процессах, обычно определяются прямыми спектроскопическими методами (например, оптическими [2]). В последние годы с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) мономолекулярные химические превращения стали исследоваться с ангстремным пространственным разрешением на уровне единичных событий. При этом было установлено, что вероятности десорбции [3], диссоциации [4] и переноса адсорбированных частиц между поверхностью и острием [5] зависят от туннельных токов нелинейно:

$$k_{\text{СТМ}} \sim J^n, \quad n = n(V) > 1 \quad (2)$$

(J – ток, V – напряжение на туннельном контакте).

Зависимости (2) указывают, очевидно, на значительную роль активации колебательных степеней свободы адатомов током неупруго туннелирующих электронов. Соответственно,

$$k_{\text{СТМ}} \sim f(v_a, J, V). \quad (3)$$

В ряде работ (см., например, [6,7]) было показано, что кинетические модели, учитывающие одноквантовые переходы ($|\delta v| = 1$), при надлежащем выборе активационных и релаксационных параметров воспроизводят экспериментальные зависимости $k_{\text{СТМ}}$ от J и V , то есть путем подбора кинетической модели косвенно можно оценить распределение $f(v, J, V)$. Однако прямых методов восстановления этих распределений,

подобных методам зондирования макроскопически больших ансамблей частиц [2], в настоящее время не существует. В спектроскопических экспериментах с СТМ нагрев колебательных степеней свободы адсорбированных частиц до сих пор не наблюдался.

Цель настоящего сообщения – обосновать и апробировать возможность определения неравновесных распределений адатомов, находящихся под острием, по огибающим колебательных спектров, измеренных с помощью СТМ, работающего в автоэмиссионном режиме. Мы приведем результаты экспериментов, в которых были обнаружены спектроскопические эффекты, обусловленные нагревом колебательных степеней свободы адсорбированных частиц током неупруго туннелирующих электронов.

Эксперименты проводились на сверхвысоковакуумной установке, укомплектованной СТМ “Omicron”, с помощью которого были измерены $J(V)$ зависимости на поверхности Al(100), содержавшей адсорбированный кислород [8,9]. Методика спектроскопических измерений, которые проводились в выбранных точках поверхности, описана в работах [10,11]. Методика приготовления поверхности включала циклы ионного травления (Ag^+ , 500 эВ) и длительного прогрева в вакууме ($P \leq 10^{-9}$ торр, $T = 650$ К). После очистки $J(V)$ зависимости практически во всех точках поверхности имели вид типичных автоэмиссионных кривых

$$J(V) \sim \exp(-C/V), \quad C \approx 100 \text{ В}. \quad (4)$$

(Полярность острия ниже везде отрицательная.)

Дозированная адсорбция кислорода приводила к значительным изменениям кривых $J - V$. Уже при экспозиции $\sim 10 - 20$ Л на некоторых кривых $J - V$ при $V > 6 - 7$ В наблюдались длинные серии эквидистантно расположенных максимумов, примеры которых приведены на рис.1–3. Число максимумов на доступном нам интервале изменений V (до 10 В) в отдельных случаях достигало нескольких десятков. Расстояния между соседними максимумами, δV , в большинстве случаев соответствовали энергии $\delta E_1 = e\delta V_1 = 0.11 - 0.12$ эВ. Реже встречались спектры с $\delta E_2 = 0.07 - 0.08$ эВ. Спектры с одним и тем же значением δE могли различаться формой огибающей. Рис. 1–3 дают примеры трех характерных типов огибающих – “колоколообразных” (рис.1), “монотонно растущих” (рис.2) и “возрастающих с осцилляциями” (рис.3). Число групп резонансных линий на спектрах третьего типа варьировалось (встречались спектры с двумя, тремя и более группами линий).

С увеличением экспозиции характеристики спектров претерпевали значительные изменения. При экспозиции ~ 50 Л появлялись спектры с $\delta E_3 = 0.04$ эВ. Последующее увеличение экспозиции приводило к уменьшению числа точек на поверхности, в которых спектры содержали линии с большими значениями δE , увеличивалось количество спектров с $\delta E = \delta E_{2,3}$. Амплитуды резонансных максимумов при увеличении экспозиции существенно возрастали. При больших экспозициях (~ 1000 Л) практически во всех точках сканируемых площадок на кривых $J - V$ наблюдались длинные серии резонансов с $\delta E_3 = 0.04$ эВ, имевшие растущие и осциллирующие огибающие.

Начальные стадии окисления алюминия при комнатных температурах интенсивно изучались в последние годы методами СТМ [12] и HREELS [13]. В настоящее время известно, что при экспозициях $\sim 10 - 20$ Л (300 К) адсорбированный кислород группируется в малоатомные кластеры с характерными значениями колебательных квантов $\hbar\omega_1 = 0.11 - 0.12$ эВ, $\hbar\omega_2 = 0.07 - 0.08$ эВ и $\hbar\omega_3 = 0.036$ эВ [13].

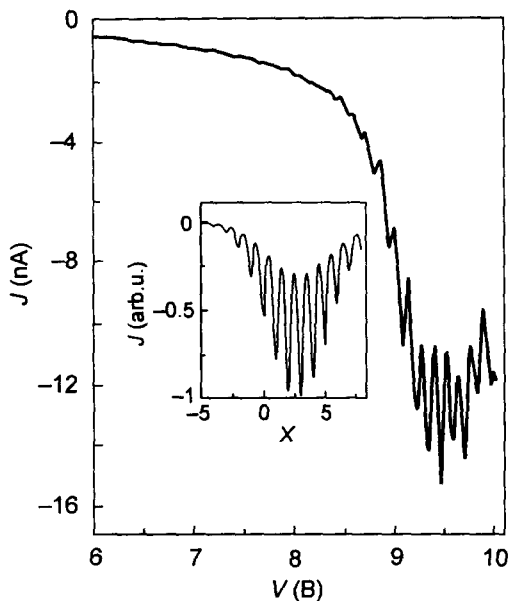


Рис.1. Колебательный спектр кислорода, адсорбированного на Al(100), 20 L, 300 K, $\hbar\omega = 0.12$ эВ. На вставке приведены результаты расчетов по формулам (9)-(12) функции $J(X)$, $X = (eV - \delta E_0)/\hbar\omega$; $\Gamma/\hbar\omega = 0.04$; $\alpha = 2$, распределение $f(v)$ бoльцмановского типа, $\bar{v} = 1.5$ (пример "колоколообразных" огибающих)

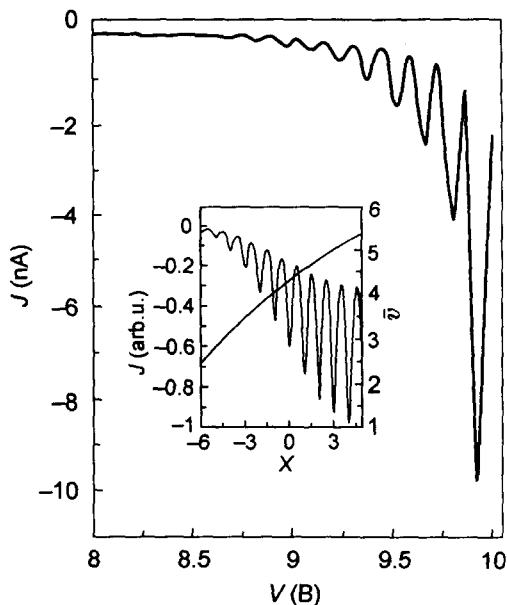


Рис.2. То же, что на рис.1. На вставке приведены результаты расчетов для линейной аппроксимации зависимости \bar{v} от V (пример "монотонно растущих" огибающих)

Совпадение δE_i ($i = 1, 2, 3$) с известными значениями колебательных квантов адсорбированного на Al(100) кислорода и эквидистантность большого числа резонансных линий на зависимостях $J-V$ приводят к выводу, что спектры, приведенные на рис.1-3, соответствуют многоквантовым колебательным переходам кластеров, различающихся условиями активации и релаксации¹⁾.

Механизм возникновения колебательных серий на кривых $J-V$ СТМ, работающего в автоэмиссионном режиме (то есть при напряжениях $eV > \phi$, ϕ - работа выхода острия), описан в работах [14,15]. Эти особенности обусловлены задержкой туннелирующих электронов в наномасштабном резонаторе, образованном острием ($V_t < 0$) и поверхностью, содержащей адсорбированные частицы [15].

Размер резонатора по нормали

$$l \sim \frac{eV - \phi}{eV} d \sim 5 \text{ \AA} \quad (5)$$

(d - расстояние между острием и поверхностью). Объем резонатора, оцененный по величине обменного расщепления, наблюдающегося для парамагнитных адсорбированных частиц, составляет $\sim 10^2 \text{ \AA}^3$ [14].

При длительной задержке электронов в резонаторе ($\Gamma < \hbar\omega$, $\Gamma = \hbar/\tau$, τ - время задержки) переходы электронов из острия в образец осуществляются посредст-

¹⁾ Оценка коэффициента прилипания кислорода к поверхности Al(100), которая может быть сделана по числу точек с резонансными линиями (10% при 10-20 L), дает значение $\sim 0.005 - 0.01$. В работе [12] такие же значения были получены по результатам топографических измерений.

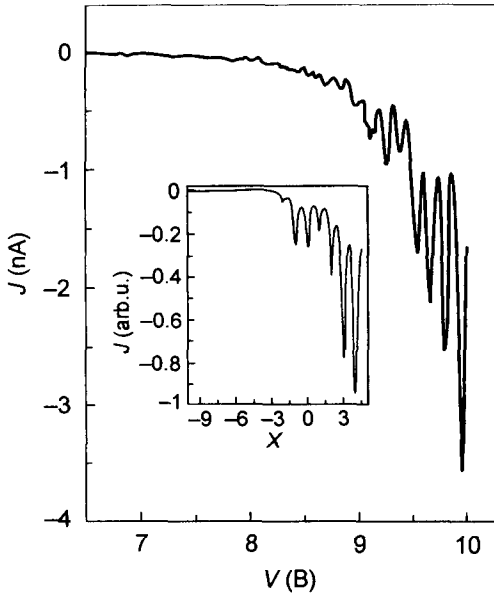


Рис.3. То же, что на рис.1 и рис.2, с огибающей “осциллирующего” типа. На вставке приведены результаты расчетов для распределения $f(v) = N \exp(-1.4(v-1)^2)$

вом образования и разрушения промежуточных квазистационарных состояний $|n, \bar{v}\rangle$, энергии которых [10]

$$E_{n, \bar{v}}(V, d) = -eV + E_n^0(V, d) + \hbar\bar{\omega}(\bar{v} + 1/2), \quad \bar{v} = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

Здесь E_n^0 – электронные уровни в резонаторе, $\hbar\bar{\omega}$ – колебательный квант адсорбированной частицы, взаимодействующей с электроном, захваченным на n -й уровень резонатора.

При энергиях электрона E , близких к $E_{n, \bar{v}}^0(V, d)$:

$$|E - E_{n, \bar{v}}^0(V, d)| < \Gamma \leq \hbar\omega, \quad (7)$$

туннельный контакт “просветляется” – вероятности переходов, в том числе неупругих, экспоненциально возрастают [16]. Это приводит (в силу зависимости $E_{n, \bar{v}}$ от V) к возникновению на кривых $J - V$ ($d = \text{const}$) серий эквидистантно расположенных особенностей, которые для острий с электронной плотностью

$$\rho(E) \approx \rho_0 \frac{\gamma^2}{(E - E_t)^2 + \gamma^2}, \quad E_t < E_F \quad (8)$$

(E_F – уровень Ферми) имеют форму резонансных максимумов [14,15]. При $\alpha\delta\omega < \Gamma$ (α – параметр электронно-колебательной связи), что соответствует результатам экспериментов, для гармонической модели колебаний серии резонансных максимумов кривых $J - V$ хорошо описываются выражениями

$$J(V) = J_0 \sum_k \Omega_k(V, J) F_k(V). \quad (9)$$

Здесь

$$J_0(V) = J_0 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2}\phi^{3/2}d}{3V}\right), \quad J_0 = \text{const}, \quad e = \hbar = m = 1; \quad (10)$$

$$F_k(V) = ((\delta E_0 + \omega k - V)^2 + \Gamma^2)^{-1}, \quad k = 0, \pm 1, \dots, \quad \delta E_0 = E_n^0(V, d) - E_t \approx \text{const.} \quad (11)$$

$$\Omega_k(V, J) = \sum_v f(v, V, J) |v|v+k|^2 \quad (12)$$

– огибающая резонансных линий, расположенных при напряжениях

$$V_k = \delta E_0 + \omega k, \quad e = \hbar = m = 1, \quad (13)$$

содержащая информацию о распределении $f(v, V, J)$. (Для вывода формул (9)-(12) достаточно учесть в выражении (6) работы [15] вклады возбужденных состояний и от суммирования по \bar{v} перейти к суммированию по $n = \bar{v} - v$.)

Анализ формулы (12) и результаты численных расчетов показывают, что трем различным типам огибающих, наблюдавшихся в экспериментах (см. рис.1–3), соответствуют три типа распределений $f(v, V, d)$. Для распределений больцмановского типа

$$f(v, V, J) = N \exp\left(-\frac{v}{\bar{v}(V, J)}\right), \quad N^{-1} = \bar{v}, \quad \bar{v} > 1, \quad (14)$$

$$\Omega_n = (2\sigma(V, J))^{-1/2} \exp\left(-\frac{(n - \alpha)^2}{2\sigma^2(V, J)}\right), \quad (15)$$

$$\sigma^2(V, J) = 2\alpha\bar{v}(V, J). \quad (16)$$

Согласно (15), при $\sigma = \text{const}$ огибающие имеют вид симметричных колоколообразных кривых, пример которых приведен на рис.1. Зависимость $\sigma_n(V, J)$ от V ($\partial\sigma/\partial V > 0$, $J = J(V)$, $d = \text{const}$) проявляется растяжением соответствующего меньшим значениям V крыла огибающей. При измерениях зависимостей $J - V$ на ограниченном интервале напряжений огибающие выглядят “монотонно растущими”.

Для сильно неравновесных распределений $f(v, V, J)$, например для

$$f(v, V, J) = N \exp\left(-\frac{(v - v_0(V, J))^2}{\Delta}\right), \quad (17)$$

$$\Omega_n \sim |\langle v_0(V, J) | n \rangle|^2. \quad (18)$$

В этом случае огибающие осциллируют, выделяя на кривых $J - V$ группы резонансных максимумов (см. рис.3). При $v_0 = \text{const}$, $\alpha > 1$ число таких групп равно $v_0 + 1$.

Прямое наблюдение в экспериментах с СТМ неравновесного колебательного нагрева адатомов и установленная выше связь огибающих резонансных спектров с распределениями $f(v, V, J)$ открывают новые возможности в исследовании механизмов фундаментальных гетерогенных процессов (диссоциации, десорбции, химических реакций, колебательной релаксации и др.) с нано- и субнаномаштабным пространственным разрешением. Становятся доступными прямые спектроскопические измерения, подобные тем, которые лежат в основе кинетической спектроскопии молекулярных “горячих полос” [17].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант #99-03-32098а).

1. П.Робинсон, К.Халбрук, *Мономолекулярные реакции*, М.: Мир, 1975.
2. *Лазерная спектроскопия колебательно возбужденных молекул*, под ред. В.Летохова, М.: Наука, 1990.
3. Ph.Avouris, *J.Chem. Phys.* **93**, 4479 (1998).
4. B.Stipe, M.Rezaei, W.Ho et al., *Phys. Rev.Lett.* **78**, 4410 (1997).
5. D.Eigler, C.Lutz, and W.Runge, *Nature* **352**, 600 (1991).
6. S.Gao, M.Persson, and B.Lundqvist, *Phys. Rev.* **B55**, 4825 (1997).
7. G.Salam, M.Persson, and R.Palmer, *Phys. Rev.* **B49**, 10655 (1994).
8. S.A.Kovalevskii, F.I.Dalidchick, M.V.Grishin, and B.R.Shub, *9th Int.Symp. on Small Particles and Inorganic Clusters*, Book of Abstracts, Lausanne, Switzerland, 1998, p.11.
9. S.A.Kovalevskii, F.I.Dalidchick, M.V.Grishin et al., *Preliminary Proceedings of STM'99*, Seoul, Korea, 1999, p.673.
10. Ф.И.Далидчик, М.В.Гришин, С.А.Ковалевский, Н.Н.Колченко, *Письма в ЖЭТФ* **65**(4), 306 (1997).
11. S.A.Kovalevskii, F.I.Dalidchick, M.V.Grishin et al., *Appl. Phys.* **A66**, 51 (1998).
12. H.Brune, J.Winterlin, G.Ertl et al., *J.Chem. Phys.* **99**(3), 2128 (1993).
13. C.Astaldi, P.Geng, and K.Jakoby, *J.Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **44**, 175 (1987).
14. Ф.И.Далидчик, С.А.Ковалевский, *Письма в ЖЭТФ* **67**, 916 (1998).
15. M.V.Grishin, F.I.Dalidchick, N.N.Kolchenko, and S.A.Kovalevskii, *Ultramicroscopy* **79**, 203 (1999).
16. Ф.И.Далидчик, *ЖЭТФ* **87**, 1384 (1984).
17. F.Dalidchik, I.Zaslanko, L.Marnasheva, and Y.Mukoseev, *Chem. Phys. Lett.* **143**, 55 (1988).