

Модификация электронных свойств поверхности и объема пленок иттербия нанометровой толщины, вызываемая адсорбированными молекулами CO

© М.В. Кузьмин, М.А. Митцев

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

E-mail: M.Mittsev@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 2 июня 2009 г.)

Изучена модификация электронных свойств поверхности и объема пленок иттербия нанометровой толщины, стимулированная адсорбированными молекулами CO. Показано, что адсорбция этих молекул сопровождается коренной перестройкой электронной структуры пленок. Эта перестройка инициируется образованием донорно-акцепторной адсорбционной связи неподеленной парой электронов, локализованных на углеродном конце молекулы CO. Образование указанной связи сопровождается понижением $5d$ -уровня иттербия ниже уровня Ферми. Когда это понижение достигает значительной величины, начинается перетекание $4f$ -электронов на $5d$ -уровень, т.е. происходит переход $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}$. Последний открывает путь для суперперехода Костера–Кронига $N_{45}N_{67}N_{67}$ в Оже-спектрах. В результате указанных процессов из спектров исчезают пики, наблюдавшиеся до адсорбции молекул CO, и появляются новые. Таким образом, адсорбция этих молекул сопровождается качественными изменениями Оже-спектров иттербия. Установлено, что перестройка электронной структуры иттербия, вызываемая молекулами CO, затрагивает как поверхность пленок иттербия, так и их приповерхностные слои. Толщина последних превосходит глубину выхода Оже-электронов и может составлять более 11 монослоев.

Работа выполнена по Программе фундаментальных исследований Президиума РАН № 27 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“.

1. Введение

В настоящее время уделяется огромное внимание исследованиям объектов нанометрового размера. В рамках этого направления значительный интерес представляет разработка методов направленного изменения свойств указанных объектов. В принципе эти изменения могут вызываться адсорбированными атомами и молекулами, наносимыми на поверхность. Такой вывод основан на анализе результатов некоторых работ. Так, например, в работе [1] методом резонансной фотоэмиссии было показано, что адсорбция кислорода на поверхности пленок иттербия сопровождается переходом $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}$. Кроме практического интереса этот результат имеет и фундаментальное значение, так как конфигурация $4f^{13}$ не встречается ни в одном редкоземельном элементе.

В недавней нашей работе [2] было показано, что при адсорбции молекул CO на поверхности нанопленок Yb наблюдаются немонотонные изменения работы выхода, свидетельствующие об образовании донорно-акцепторной связи между адсорбатом и металлом. При образовании такой связи $5d$ -уровень иттербия, вероятнее всего, понижается ниже уровня Ферми, в результате чего образуется трехвалентная конфигурация $5d6s^2$. Если понижение $5d$ -уровня достигает значительной величины, то на этот уровень может начаться перетекание $4f$ -электронов.

Цели настоящей работы формулировались на базе экспериментальных результатов, полученных в рабо-

те [2], и выводов, из них вытекающих. Первой из них было определить, какие изменения в Оже-спектрах сопровождают перестройку электронной структуры нанопленок иттербия, вызываемую адсорбцией молекул CO на их поверхности, и какую новую информацию о процессах, сопровождающих адсорбцию молекул CO, можно получить из модифицированных оже-спектров. Такая информация могла бы подтвердить, или, наоборот, опровергнуть основные выводы, сделанные в работе [2].

Второй целью работы было установить, на какую глубину от поверхности пленки распространяется возмущение электронной структуры иттербия, индуцированное адсорбированными молекулами CO.

Запланированные исследования ранее никем не проводились.

2. Методика эксперимента

Исследования проводились с помощью дифракции медленных электронов (ДМЭ), электронной оже-спектроскопии (ЭОС), термодесорбционной спектроскопии (ТДС) и метода измерения контактной разности потенциалов, который, как известно, дает возможность измерять разность работ выхода $\Delta\phi = \phi_0 - \phi$ чистой поверхности какой-либо подложки (ϕ_0) и этой же подложки, покрытой тонкими пленками (ϕ). Все перечисленные методы были реализованы в сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением $6 \cdot 10^{-11}$ Торр, описанной в [3].

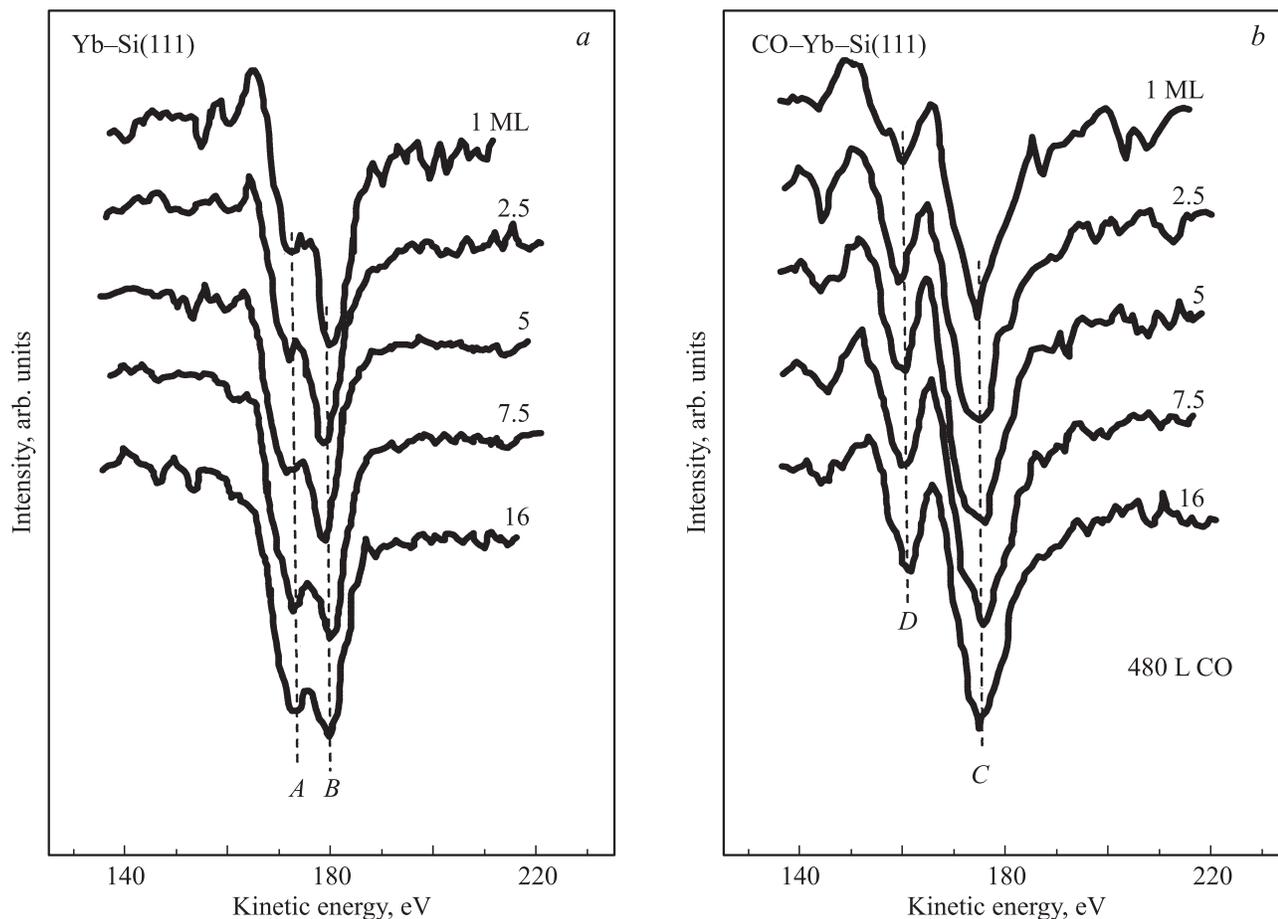


Рис. 1. *a)* Оже-спектры пленок иттербия при различных их толщинах, выраженных в монослоях. *b)* Оже-спектры пленок иттербия различной толщины, поверхность которых покрыта слоем адсорбированных молекул CO. Доза CO равна 480 L.

В качестве подложек в экспериментах использовались кремниевые образцы *n*-типа (удельное сопротивление $1 \Omega \cdot \text{cm}$). Перед началом экспериментов они прогревались в вакууме при 900 K в течение нескольких часов, а затем производилась их окончательная очистка кратковременными прогревами при 1500 K. Нагрев производился прямым пропусканием постоянного тока. Температура измерялась оптическим и инфракрасным пирометрами. Контроль чистоты образцов производился с помощью ЭОС. Для контроля структурного совершенства их поверхности использовался метод ДМЭ. Этот метод показал, что после описанной температурной обработки на поверхности кремния Si(111) всегда формируется сверхструктура 7×7 .

Пленки иттербия создавались путем напыления металла на поверхность кремниевых образцов. Давление в вакуумной камере во время испарения не превышало $6 \cdot 10^{-10}$ Torr. Скорость осаждения иттербия обычно составляла 0.01 монослоя (ML) в секунду. Калибровка потока атомов иттербия производилась с помощью метода ТДС по появлению характерных особенностей в спектрах системы Yb-Si(111) [4]. За один монослой атомов Yb на Si(111) была принята величина поверх-

ностной концентрации атомов $7.84 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, равная концентрации атомов Si на нереконструированной поверхности Si(111) 1×1 .

3. Результаты и их обсуждение

Напыление иттербия на поверхность кремния производилось при комнатной температуре. Как показали структурные исследования, при таких условиях сначала при 0.1–0.2 ML исчезают рефлексы сверхструктуры 7×7 , а затем при 1 ML — рефлексы дифракционной картины 1×1 . Никаких новых дифракционных рефлексов обнаружено не было. Эти результаты свидетельствуют о том, что дальний порядок в пленках иттербия, полученных указанным способом, отсутствует. Следовательно, пленки либо являются аморфными, либо в них присутствует только ближний порядок.

Важнейшим качеством пленок нанометровой толщины является, как известно, их однородность по толщине. Исследования, проводившиеся в настоящей работе, также предъявляют достаточно жесткие требования к указанному параметру пленок. Для контроля за этим

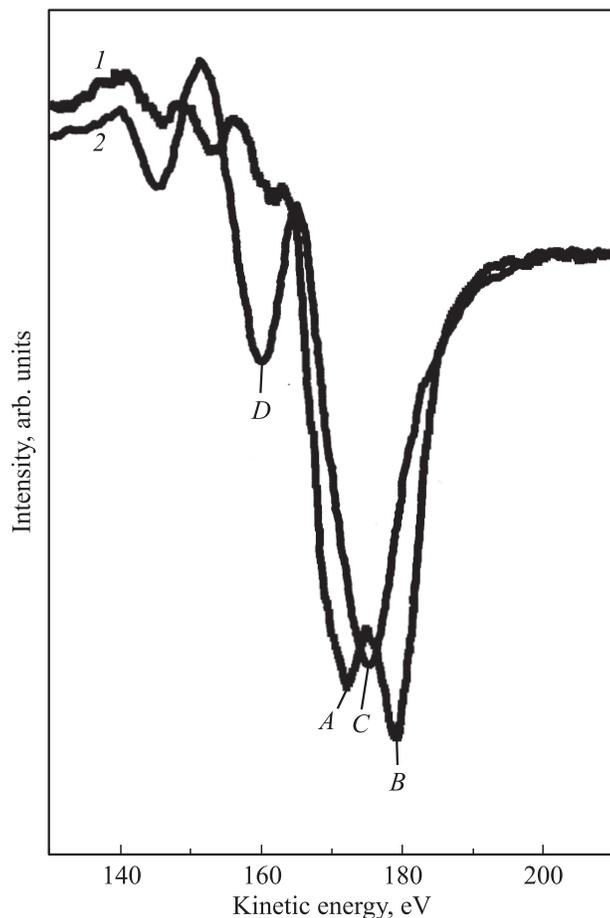


Рис. 2. Сравнение Оже-спектров пленок итербия, поверхность которых свободна от адсорбированных молекул CO (1), и пленок итербия, поверхность которых покрыта адсорбированной пленкой молекул CO (2). Доза молекул CO равна 480 L, толщина пленок итербия 16 ML.

параметром в описываемых исследованиях использовался метод ЭОС. С его помощью было установлено, что рост пленок итербия на поверхности Si(111) 7×7 при комнатной температуре происходит по послойному механизму. Такие пленки могли быть использованы для решения поставленных в работе задач. Для этого в настоящей работе наиболее интенсивно использовался метод ЭОС, что обусловлено высокой чувствительностью этого метода к электронной структуре изучаемых объектов. С его помощью регистрировались серии Оже-спектров. Часть из них показана на рис. 1, где приведены две серии спектров для нанопленок итербия различной толщины N , выраженной в монослоях. Серия на рис. 1, *a* содержит спектры пленок, поверхность которых свободна от адсорбированных молекул CO. Серия на рис. 1, *b* соответствует пленкам итербия с насыщающим покрытием молекул CO (доза 480 Лэнгмюра (L)), при котором амплитуда Оже-пигов практически не зависит от дозы. Из рис. 1 следует, что адсорбция молекул CO сопровождается коренной перестройкой Оже-спектров. Эта

перестройка выражается в том, что исчезают основные пики *A* и *B* и возникают новые. Наиболее интенсивными среди последних являются пик *C* с энергией 175.5 eV и пик *D* с энергией 160 eV. Положение пиков *C* и *D* относительно пиков *A* и *B* показано на рис. 2 для пленок толщиной $N = 16$ ML и дозы CO, равной 480 L. Видно, что пик *C* лежит примерно посередине между пиками *A* и *B*.

На рис. 3 приведена еще одна серия Оже-спектров. Эти спектры соответствуют одной и той же толщине пленок итербия ($N = 16$ ML), но различным дозам CO. Такие же серии были получены и для других толщин нанопленок, меньших 16 ML.

Из рис. 3 следует, что при дозах CO, меньших 70 L, трансформация Оже-спектров выражается главным образом в постепенном исчезновении пиков *A* и *B* и появлении пика *C*. Остальные особенности спектров при указанных дозах практически не меняются.

При дозах CO, превышающих значение 70 L, происходят существенные изменения в области спектров, которые соответствуют энергиям Оже-электронов, меньшим 175 eV. Это выражается прежде всего в интенсивном росте пика *D*, происходящем преимущественно в интервале доз 70–180 L.

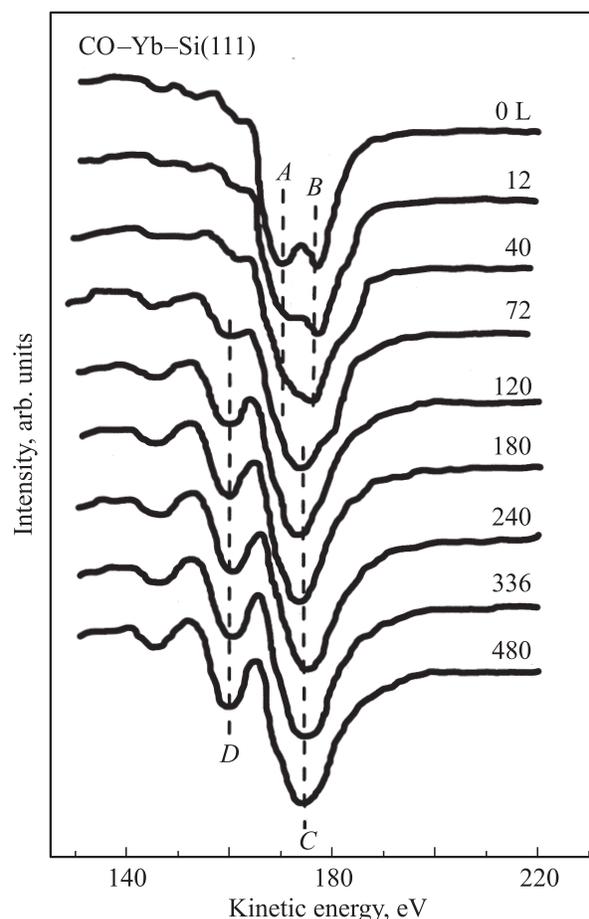


Рис. 3. Оже-спектры итербия при различных экспозициях CO.

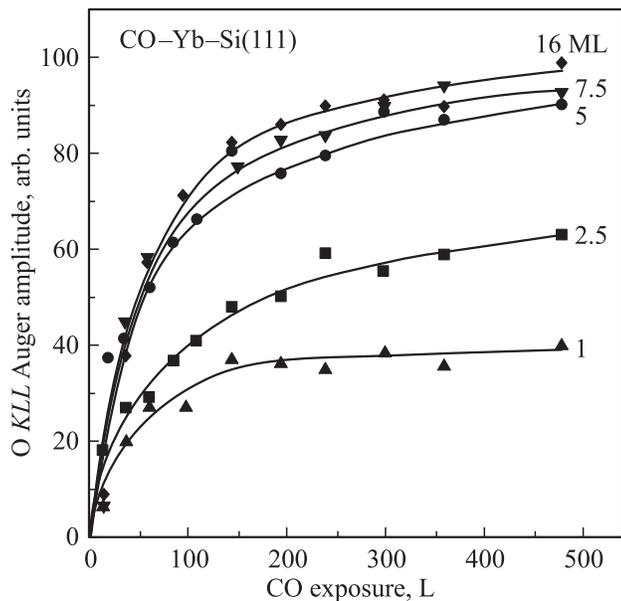


Рис. 4. Зависимости амплитуды Оже-пика *KLL* кислорода от дозы CO для пленок иттербия различной толщины, выраженной в монослоях.

Для того чтобы уяснить физический смысл описанных результатов, необходимы данные о зависимости количества адсорбированных молекул от дозы CO . Такие данные были получены в [2]. В этой же работе были прослежены также зависимости работы выхода пленок иттербия от дозы CO . На рис. 4 приведены взятые из нее зависимости количества адсорбированных молекул от дозы CO для пленок иттербия различной толщины. В качестве количественной характеристики числа адсорбированных молекул использовалась величина Оже-пика *KLL* кислорода, входящего в состав молекул CO (503 eV). Зависимости на рис. 4 обладают рядом характерных особенностей, которые не были полностью рассмотрены в нашей работе [2], но которые необходимы для понимания результатов, приведенных на рис. 1 и 3. Прежде всего отметим, что при всех толщинах пленок иттербия вначале при малых дозах CO (меньших примерно 100 L) наблюдается быстрый рост количества адсорбированных молекул CO . Но затем этот быстрый рост сменяется значительно более медленным. Такой характер зависимостей является следствием того, что с ростом адсорбционного покрытия поверхности уменьшается коэффициент прилипания молекул CO к поверхности s . Указанное поведение коэффициента s наблюдается практически всегда при адсорбции газовых молекул [5].

Второй особенностью семейства зависимостей на рис. 4 является его веерообразный характер: при уменьшении толщины пленок N адсорбционное покрытие при одной и той же дозе CO уменьшается. Это уменьшение становится более выраженным с ростом дозы CO . Такой характер рассматриваемых зависимостей обуслов-

лен тем, что коэффициент s уменьшается при переходе к более тонким пленкам. Наиболее низкое значение он имеет при $N = 1$ ML, в особенности при больших дозах. В результате зависимость Оже-сигнала кислорода от дозы CO для $N = 1$ ML (рис. 4) имеет вид кривой с насыщением. Это насыщение является кажущимся. На самом деле адсорбционное покрытие хотя и очень медленно, но растет при увеличении дозы CO .

Сопоставление только что описанных результатов с особенностями Оже-спектров (рис. 1 и 3) показывает, что имеются определенные корреляции. Так, исчезновение пиков *A* и *B* и формирование пика *C* соответствуют быстрому росту количества адсорбционных молекул при увеличении дозы CO . Что же касается работы выхода, то она в рассматриваемой области доз сначала уменьшается, а затем начинает быстро расти [2]. Можно предполагать, что именно в этой области процесс адсорбции молекул CO сопровождается образованием донорно-акцепторной связи между адсорбатом и $5d$ -уровнем иттербия [2], в результате чего этот уровень опускается ниже уровня Ферми. Образование такой связи приводит к кардинальным изменениям в Оже-спектрах: вместо пиков *A* и *B* появляется один пик *C*. Формирование этого пика напрямую связано с заполнением $5d$ -уровня Yb .

При дозах, превышающих 70 L, происходит значительный рост пика *D* и менее интенсивных пиков, лежащих левее от него, в то время как пик *C* увеличивается незначительно. Как следует из результатов нашей работы [2] и рис. 4, при таких дозах работа выхода и количество адсорбированных молекул CO довольно слабо зависят от времени выдержки нанопленки в атмосфере CO , что обусловлено значительным уменьшением коэффициента прилипания s . Уменьшение этого коэффициента может быть связано с увеличением потенциального барьера для перехода молекул CO из физадсорбированного состояния в хемосорбированное. При рассмотрении факторов, определяющих рост барьера, необходимо учитывать, что при больших покрытиях поверхности пленок молекулами CO начинает формироваться и быстро расти пик *D* в Оже-спектрах. Это означает, что рост адсорбционного покрытия поверхности пленок при дозах CO , превышающих 70 L, сопровождается изменениями в электронной структуре иттербия. Одним из таких возможных изменений может быть переход $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}$. Очевидно, что в результате такого перехода положение $4f$ -уровня изменится, и в Оже-спектрах в области энергий, при которых до перехода не наблюдалось никаких Оже-пиков, таковые могут появиться. Переход $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}$ в металлическом иттербии возможен тогда, когда какое-либо внешнее воздействие стимулирует его. Так, например, этот переход наблюдался при адсорбции кислорода на поверхности иттербия [1]. Что же касается системы $\text{CO-Yb-Si}(111)$, то и для нее можно предположить такой же переход. Это предположение напрашивается при сравнении Оже-спектров, которые получены в настоящей работе при дозах, превышающих 70 L, со спектрами для системы $\text{O}_2\text{-Yb}$ (доза 1000 L), полученными в работе [6]

(только для такой дозы в этой работе и приведены спектры). Сходство сравниваемых спектров означает, что и при адсорбции кислорода, и при адсорбции окиси углерода в иттербии происходят одни и те же электронные процессы, которые обуславливают одинаковые трансформации Оже-спектров, происходящие при адсорбции газов. Авторы, исследовавшие систему O_2-Yb , полагают, что пик D в спектрах этой системы обусловлен суперпереходом Костера–Кронига $N_{45}N_{67}N_{67}$.

Таким образом, все сказанное дает основание считать, что механизм хемосорбции молекул CO при больших степенях покрытия становится более сложным, включающим в себя не только образование донорно-акцепторной связи, но и переход $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}$ в атомах иттербия. Этот переход, по-видимому, и обуславливает низкое значение коэффициента прилипания молекул CO при больших степенях покрытия. Последнее может означать, что рассматриваемый переход является термически активированным процессом, требующим затраты энергии.

Только что изложенное рассмотрение было проведено при молчаливом предположении, что молекулы CO при адсорбции не диссоциируют на атомы. Это предположение противоречит выводам, которые без достаточных обоснований были сделаны ранее в некоторых работах (например, [6,7]). Оно основано на следующих данных и выводах, вытекающих из этих данных. Во-первых, энергия связи в молекуле CO очень велика (11.23 eV). И поэтому для многих металлов энергия, затраченная на разрыв внутримолекулярной связи в CO , не может быть восполнена за счет образования локальной связи между обладающими высокой электроотрицательностью атомами кислорода и углерода и поверхностью этих металлов. Вследствие этого диссоциация этих молекул на большинстве металлов, включая d -металлы, не происходит [8]. Отражением этого факта стало то, что в настоящее время наиболее признанной является модель адсорбции молекул CO на d -металлах, предложенная Блехолдером [9]. Согласно этой модели, молекулы CO на поверхности не диссоциируют, но при их адсорбции происходит взаимный сложный обмен электронами между адсорбатом и поверхностью. Впоследствии эта модель была подтверждена экспериментами и теоретическими расчетами [10–19].

Во-вторых, в настоящей работе ставились специальные опыты с целью прояснить ситуацию экспериментально. Для этого на кремниевом образце создавалась структура $CO-Yb$, а затем путем высокотемпературного прогрева она удалялась с поверхности. Такие циклы многократно повторялись на одном и том же образце. Смысл этих опытов состоял в следующем. Если молекулы CO диссоциируют на поверхности пленок иттербия, то либо при комнатной температуре, либо при нагреве хотя бы часть атомов кислорода должна вступить в химическую реакцию с иттербием или с кремнием, образуя довольно прочные окислы. Атомы же углерода в процессе нагрева, сопровождающегося разрушением

пленки иттербия, должны оставаться на поверхности, с которой они связаны очень прочно, и поэтому нагревом их удалить очень трудно. Из этих рассуждений следует, что при большом количестве описанных выше циклов на поверхности кремния должен накапливаться углерод. Проведенные эксперименты показали, что этого не происходит. Это означает, что молекулы окиси углерода на поверхности иттербия не диссоциируют. Следовательно, те изменения в Оже-спектрах иттербия, которые наблюдаются при адсорбции CO , обусловлены молекулами.

В связи с этим возникает вопрос, насколько глубоко распространяется перестройка электронной структуры иттербия, вызываемая адсорбированными молекулами CO . Для ответа на него была рассмотрена упрощенная модель металлической пленки, на поверхности которой находится слой адсорбированных молекул CO , возмущающих электронную систему металла. Предполагалось, что этот слой изменяет электронную структуру металла на глубину L_p . При глубинах, превышающих L_p , металл имеет невозмущенную электронную структуру. Оже-спектр такой пленки образован двумя компонентами: I_1 для слоя толщиной L_p и I_2 для более глубоких слоев.

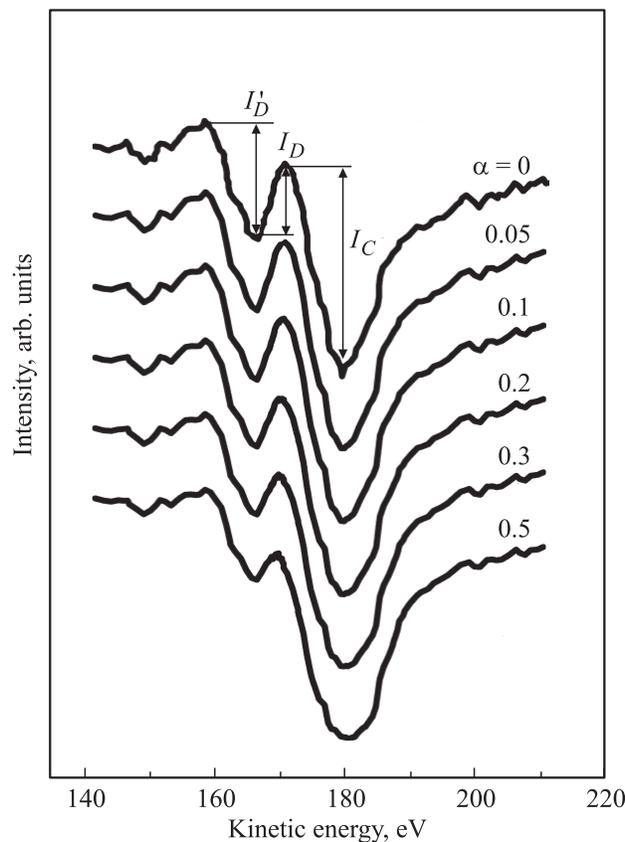


Рис. 5. Суперпозиция Оже-спектров пленок иттербия, поверхность которых свободна от адсорбированных молекул CO , и пленок иттербия, поверхность которых покрыта адсорбированной пленкой CO (доза 480 L), для различных значений коэффициента α (см. текст).

С помощью описанной модели и экспериментальных Оже-спектров, приведенных на рис. 1 и 3, были рассчитаны суммарные Оже-спектры. При расчетах в качестве спектров I_1 использовались как первое приближение спектры системы CO–Yb–Si(111) при дозах, при которых амплитуда Оже-пиков уже не зависит от времени пребывания образца в атмосфере CO. В качестве же Оже-спектров I_2 использовались спектры чистого иттербия. При сложении учитывалось, что электроны, формирующие спектр I_2 , выходят с большей глубины, чем электроны спектра I_1 . И поэтому амплитуда Оже-пиков спектра I_2 умножалась на коэффициенты $\alpha < 1$. Расчеты были произведены для значений $\alpha = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.5 . Рассчитанные спектры приведены на рис. 5, из которого видно, что форма спектров при изменении коэффициента α (т.е. при изменении вклада чистого иттербия) меняется не очень значительно. Таким образом, качественно по форме спектров нельзя делать какие-либо однозначные заключения относительно того, вносят ли вклад в суперпозицию спектров Оже-спектры чистого иттербия. Однако количественно этот вклад обнаружить можно. Такой вывод следует из рис. 6, на котором представлены зависимости отношения R амплитуд (peak-to-peak) Оже-пиков D и C от величины α . Зависимость 1 на этом рисунке соответствует амплитуде пика D , равной I_D , а зависимость 2 — амплитуде I'_D (рис. 5). Видно, что с ростом α отношение амплитуд монотонно уменьшается. Таким образом, из рис. 6 следует, что имеется принципиальная возможность оценить глубину L_p , на которую проникает возмущение электронной системы иттербия, инициируемое адсорбированными молекулами CO. Эта возможность может быть реализована путем регистрации Оже-спектров для пленок иттербия разной толщины. Действительно, для таких пленок трансформация их электронной структуры адсорбированными молекулами CO может распространяться на всю глубину нанослоя (случай 1) либо только на его часть, ближайшую к поверхности (случай 2). Очевидно, что в первом случае отношение R амплитуд пиков D и C от толщины пленок иттербия зависеть не будет. Во втором случае, когда $L_p < N$, возможны два варианта.

Вариант 1: глубина выхода электронов L_d (т.е. та глубина, выход электронов с которой дает заметный вклад в Оже-спектры) существенно превосходит величину L_p . В этом варианте отношение R в соответствии с описанными выше расчетами Оже-спектров (рис. 6, кривые 1 и 2) будет уменьшаться с ростом величины N .

Вариант 2: $L_d < L_p$. Этому варианту соответствует значение обсуждавшегося выше коэффициента α , равное нулю. Очевидно, что при $\alpha = 0$ отношение амплитуд Оже-пиков D и C от толщины пленок иттербия зависеть не будет. Для целей настоящей работы существенно, что и в первом случае (при $L_p > N$) и во втором случае, когда справедлив вариант 2 (т.е. когда $L_d < L_p < N$), отношение R будет иметь одно и то же значение.

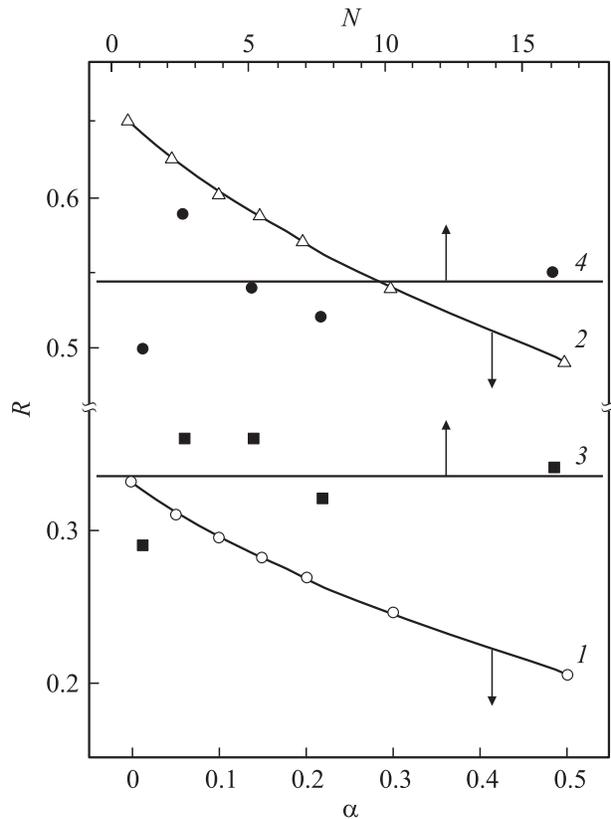


Рис. 6. Зависимости отношения R амплитуд Оже-пиков D и C от величин α (1, 2) и N (3, 4). Зависимость 1 соответствует амплитуде пика D , равной I_D , 2 — амплитуде I'_D (см. текст и рис. 5). Зависимости 3 и 4 получены аналогично зависимостям 1 и 2 соответственно по экспериментальным Оже-спектрам, приведенным на рис. 1, *b*, для различных значений толщин N пленок Yb.

Это означает, что если для пленок иттербия различной толщины, начиная с самых малых ее значений, когда $L_p > N$ и $L_d > N$, и кончая величинами N , при которых $L_d < N$, отношение R остается постоянным, то выполняется условие $L_p > L_d$. А так как величина L_d может быть рассчитана по известной длине свободного пробега λ , условие $L_d < L_p$ дает возможность оценить минимальное значение величины L_p . Такие оценки были сделаны с помощью серий экспериментальных Оже-спектров иттербия для пленок разной толщины (от 1 до 16 ML). Одна из этих серий приведена на рис. 1, *b*, а на рис. 6 показаны зависимости отношения амплитуд пиков D и C от N , полученные для нее (зависимости 3 и 4). Видно, что указанные отношения в пределах погрешностей имеют одно и то же значение для пленок разной толщины. Учитывая это, а также то, что наибольшие использовавшиеся в экспериментах толщины пленок заведомо превышают величину L_d , можно сделать вывод: глубина, на которой еще сказывается влияние адсорбированных молекул CO, превышает ту глубину, с которой выход Оже-электронов может вносить заметный вклад в суммарный ток этих электронов.

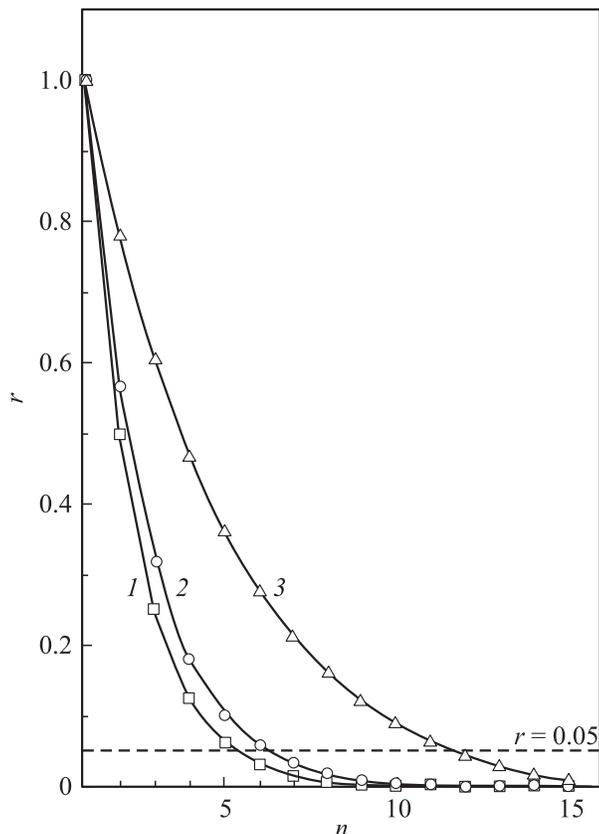


Рис. 7. Рассчитанные зависимости вклада r в суммарный Оже-сигнал пленок итербия всех слоев, номера которых равны или превышают некоторое значение n (счет слоев идет от поверхности пленки). Зависимость 1 рассчитана для длины свободного пробега электронов $\lambda = 7.5 \text{ \AA}$ (см. текст) и $a = 3.86 \text{ \AA}$ (металлический диаметр атомов Yb); 2 — для $\lambda = 7.5 \text{ \AA}$ и $a = 3.2 \text{ \AA}$ (ковалентный диаметр атомов Yb); 3 — $\lambda = 5.5a$.

Для того чтобы оценить последнюю, был рассчитан вклад (в процентах) в суммарный Оже-сигнал пленок итербия суммы сигналов всех слоев, номера которых равны или превышают некоторое значение n (счет слоев идет от поверхности пленки). Его величина равна

$$r = \frac{\sum_{i=n}^N I_i}{\sum_{i=1}^N I_i} \cdot 100\%. \quad (1)$$

Расчеты производились для двух значений длины свободного пробега электронов. Одно из них (7.5 \AA) было взято из универсальной зависимости длины свободного пробега от энергии электронов [20]. Другое значение — $5.5a$ (a — толщина монослоя) — было экспериментально определено для итербия в работе [21]. На рис. 7 приведены результаты расчетов. Зависимость 1 на этом рисунке соответствует $\lambda = 7.5 \text{ \AA}$ и $a = 3.86 \text{ \AA}$ (металлический диаметр атомов Yb), зависимость 2 — $\lambda = 7.5 \text{ \AA}$, $a = 3.2 \text{ \AA}$ (ковалентный диаметр атомов Yb) и зависи-

мость 3 — $\lambda = 5.5a$. В последнем случае результаты расчетов не зависят от величины a . Штриховая линия на рис. 7 соответствует вкладу n -го и последующих слоев в суммарный Оже-сигнал, равному 5% (5% — это предельно малый уровень, вклад которого может быть еще обнаружен экспериментально). Из рис. 7 следует, что если пользоваться универсальной зависимостью длины свободного пробега электронов от их энергии, то ощутимый вклад в суммарный Оже-сигнал с поверхности может давать сумма сигналов всех слоев, для номеров n которых справедливы неравенства: $n \geq 5$ для $a = 3.86 \text{ \AA}$ и $n \geq 6$ для $a = 3.2 \text{ \AA}$. Значимость этого результата можно оценить, если сопоставить его с данными, приведенными на рис. 1 и 6, и выводами, которые вытекают из этих рисунков. Из этого сопоставления следует, что электронная перестройка итербия, стимулированная адсорбированными молекулами CO, затрагивает по меньшей мере 5 или 6 слоев нанопленки итербия.

Еще более значимый вывод вытекает из полученных в настоящей работе экспериментальных данных, если использовать значение длины свободного пробега, приведенное в [21]. А этим данным и нужно отдать предпочтение, поскольку в цитируемой работе значение $\lambda = 5.5a$ было определено именно для итербия в интервале энергий, в котором в настоящей работе регистрировались Оже-спектры. Из рис. 7 следует, что если длина свободного пробега равна $\lambda = 5.5a$, то адсорбированный слой молекул CO вызывает электронную перестройку по меньшей мере одиннадцати слоев нанопленки итербия. Это означает, что если толщина пленки меньше 11 ML, то адсорбция молекул CO приводит к полной ее электронной перестройке, в результате которой атомы итербия на поверхности пленки и в ее объеме становятся трехвалентными.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе изучена модификация электронных свойств поверхности и объема пленок итербия нанометровой толщины, стимулированная адсорбированными молекулами CO. Исследования проводились с помощью ДМЭ, ЭОС, ТДС и метода измерения контактной разности потенциалов. Показано, что адсорбция этих молекул сопровождается коренной перестройкой электронной структуры пленок. Эта перестройка инициируется образованием донорно-акцепторной адсорбционной связи неподеленной парой электронов, локализованных на углеродном конце молекулы CO. Образование указанной связи сопровождается понижением $5d$ -уровня итербия ниже уровня Ферми. Когда это понижение достигает значительной величины, начинается перетекание $4f$ -электронов на $5d$ -уровень, т.е. происходит переход $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}$. Последний открывает путь для суперперехода Костера–Кронига $N_{45}N_{67}N_{67}$ в Оже-спектрах. В результате указанных процессов из спектров исчезают

пики, наблюдавшиеся до адсорбции молекул СО, и появляются новые. Это означает, что адсорбция этих молекул сопровождается качественными изменениями Оже-спектров иттербия. Установлено, что перестройка электронной структуры иттербия, вызываемая молекулами СО, затрагивает как поверхность пленок иттербия, так и их приповерхностные слои. Толщина последних превосходит глубину выхода Оже-электронов и может составлять более 11 ML.

Список литературы

- [1] J. Smidt-May, F. Gerken, R. Nyholm, L.C. Davis. *Phys. Rev. B* **30**, 5560 (1984).
- [2] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **51**, 795 (2009).
- [3] T.V. Krachino, M.V. Kuz'min, M.V. Loginov, M.A. Mittsev. *Appl. Surf. Sci.* **182**, 115 (2001).
- [4] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **39**, 256 (1997).
- [5] М. Робертс, Ч. Макки. *Химия поверхности раздела металл-газ / Пер. с англ. Мир, М. (1981). 539 с.*
- [6] E. Bertel, G. Strasser, F.P. Netzer, J.A.D. Matthew. *Surf. Sci.* **118**, 387 (1982).
- [7] G. Strasser, E. Bertel, F.P. Netzer. *J. Catalysis* **79**, 420 (1983).
- [8] Э. Зенгуил. *Физика поверхности. Мир, М. (1990). 536 с.*
- [9] G. Blyholder. *J. Phys. Chem.* **68**, 2772 (1964).
- [10] J. Küpers. *Surf. Sci.* **36**, 53 (1973).
- [11] G. Doyen, G. Ertl. *Surf. Sci.* **43**, 197 (1974).
- [12] C.L. Allyn, T. Gustafsson, E.W. Plummer. *Chem. Phys. Lett.* **47**, 127 (1977).
- [13] E. Wimmer, C. Fu, A.J. Freeman. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2618 (1985).
- [14] B. Gumhalter, K. Wandelt, Ph. Avouoris. *Phys. Rev. B* **37**, 8048 (1988).
- [15] J.C. Campuzano. In: *The chemical physics of solid surface and heterogeneous catalysis / Eds D.A. King, D.P. Woodruff. Elsevier, N.Y. (1990). V. 3A. P. 389.*
- [16] P.S. Bagus, G. Pacchioni. *Surf. Sci.* **278**, 427 (1992).
- [17] M.A. van Daelen, J.S. Li, J.M. Newsam, R.A. van Santen. *Chem. Phys. Lett.* **226**, 100 (1994).
- [18] B. Hammer, Y. Morikawa, J.K. Norskov. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2141 (1996).
- [19] D. Kockmann, B. Poelsema, H.J.W. Zandvliet. *Phys. Rev. B* **78**, 245 421 (2008).
- [20] Д. Вудраф, Т. Делчар. *Современные методы исследования поверхности / Пер. с англ. Мир, М. (1989). 568 с.*
- [21] F. Gerken, J. Barth, R. Kammerer, L.I. Johansson, A. Flodstrom. *Surf. Sci.* **117**, 468 (1982).