

13,12

Хемосорбция молекул аммиака на нанопленках иттербия, осажденных на кремний Si(111) при комнатной температуре

© 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 3 июня 2014 г.)

Исследовано взаимодействие молекул аммиака с поверхностью однородных по толщине нанопленок иттербия, выращенных на кремниевой подложке Si(111) 7×7 и образующих с ней химически резкую границу раздела. Обнаружено, что это взаимодействие существенным образом зависит от толщины нанопленок. При толщине, равной 5 моноатомным слоям, хемосорбция аммиака имеет в основном недиссоциативный характер, молекулы образуют с поверхностью металла донорно-акцепторную связь, в результате чего иттербий переходит в новое неавтономное трехвалентное состояние. При другой толщине нанопленок адсорбированные молекулы разлагаются, атомы азота диффундируют в объем и вступают в реакцию с кремнием, а иттербий сохраняет исходное двухвалентное состояние. Показано, что характер взаимодействия молекул аммиака с нанопленками иттербия, а также стабильность структур $\text{NH}_3\text{-Yb-Si}(111)$, определяются в конечном счете стоячими волнами электронной плотности (осцилляциями Фриделя), генерируемыми границей раздела металла с кремниевой подложкой.

1. Введение

В настоящее время значительное внимание уделяется изучению свойств низкоразмерных структур [1,2]. В частности, ряд работ [3–10] посвящен исследованию адсорбционных свойств пленок металлов нанометровой толщины, на поверхности которых контролируемым образом создаются хемосорбированные слои молекул CO , CO_2 , H_2O или O_2 . Однако, несмотря на большой интерес к указанным системам (т. е. структурам вида „мономолекулярный слой–нанопленка металла–чужеродная подложка“), в литературе для них до сих пор отсутствует целый комплекс важных данных, а также не решен целый ряд фундаментальных проблем. Одну из таких проблем можно сформулировать так: влияют ли хемосорбированные молекулы на электронное состояние (а также и иные свойства) нанопленок, и если да, то на какое расстояние это влияние распространяется в глубь нанопленок. Основанием для постановки исследований в данном направлении являются результаты, полученные в наших недавних работах [11–17]. В них исследовалась хемосорбция молекул монооксида углерода и кислорода на пленках иттербия нанометровой толщины (от 1 до 32 монослоев (ML)), выращенных на кремниевых подложках при комнатной температуре. Было установлено, что хемосорбция указанных молекул сопровождается переходом близлежащих к поверхности слоев иттербия из двухвалентного состояния в трехвалентное. Было установлено также, что глубина возмущающего действия молекул составляет не менее десяти слоев нанопленок.

Предложен механизм, обуславливающий валентный переход. Неспаренные электроны молекул-лигандов CO и O_2 (по два в каждой молекуле) образуют с $5d$ -уровнем

иттербия, лежащем выше уровня Ферми, донорно-акцепторную связь. В результате этого $5d$ -уровень опускается ниже уровня Ферми, вследствие чего иттербий становится трехвалентным d -металлом.

Другим необходимым условием валентного перехода является наличие в хемосорбированных молекулах незанятых π -орбиталей, на которые могут переходить электроны с $5d$ -уровня при увеличении на нем кулоновского взаимодействия.

Целью настоящей работы является исследование взаимодействия с нанопленками иттербия аммиака. Особенностью последнего по сравнению с монооксидом углерода и кислородом является то, что аммиак — более сильный лиганд, в молекулах которого, однако, отсутствуют π -орбитали. Кроме того, связь между атомами в молекуле NH_3 слабее, чем в молекулах CO и O_2 . Поэтому можно было предполагать, что в силу этих особенностей взаимодействие молекул NH_3 с иттербием будет существенно отличным от взаимодействия ранее исследованных молекул.

2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением $4 \cdot 10^{-11}$ Торг, в которой были реализованы методы электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), контактной разности потенциалов (КРП) (эта методика, как известно, дает возможность измерять разность работ выхода $\Delta\phi = (\phi_0 - \phi)$ чистой поверхности (ϕ_0) и этой же поверхности после нанесения на нее чужеродных слоев (ϕ)), дифракции медленных электронов (ДМЭ) и термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Первые два метода были в настоящей работе основными.

Хемосорбция молекул аммиака проводилась на нанопленки иттербия, нанесенных на кремниевую подложку Si(111) при комнатной температуре (способы формирования молекулярного слоя в структурах $\text{NH}_3\text{-Yb-Si(111)}$ описаны ниже). При комнатной температуре образования силицидов иттербия не происходит. Кроме того, его пленки имеют высокую однородность по толщине [18]. Оба эти обстоятельства играют существенную роль в настоящей работе. В частности, при комнатной температуре можно создавать химически резкую границу раздела иттербий-кремний, что, в свою очередь, является условием для возникновения в нанопленке стоячих волн электронной плотности (осцилляций Фриделя), распространяющихся перпендикулярно ее границе раздела с подложкой [19].

В качестве подложек использовались монокристаллические кремниевые образцы *n*-типа (удельное сопротивление $1 \Omega \text{ cm}$). Перед началом экспериментов они прогревались в вакууме сначала при 900 К в течение нескольких часов, а затем производилась их окончательная очистка кратковременными прогревами при 1500–1550 К. Контроль чистоты образцов производился с помощью ЭОС. Для контроля структурного совершенства их поверхности использовался метод ДМЭ. Этот метод показал, что всегда после указанной температурной обработки на поверхности кремния Si(111) формируется сверхструктура 7×7 .

Скорость осаждения иттербия обычно составляла 1 ML/min. Калибровка потока атомов Yb производилась с помощью метода ТДС по появлению характерных особенностей в спектрах для системы Yb-Si(111) [20]. За 1 ML была принята величина $7.84 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, равная концентрации атомов кремния на нереконструированной поверхности Si(111) 1×1 .

Адсорбция аммиака на поверхности пленок Yb производилась при его заданном постоянном давлении в вакуумной камере. Это давление выбиралось в интервале от $2 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-6}$ Торр. Газ напускался в вакуумную камеру с помощью системы напуска, имевшей дифференциальную откачку и перед экспериментами подвергавшейся *in situ* тщательной очистке. Чистота напускаемого газа контролировалась масс-спектрометром, находившимся в непосредственной близости от исследуемых образцов.

В измерениях, проводимых с помощью метода ЭОС, последовательность создания структур $\text{NH}_3\text{-Yb-Si(111)}$ была следующей. Пленки иттербия заданной толщины (от 4 до 16 ML) наносились на кремниевую подложку, а затем полученная структура Yb-Si(111) выдерживалась при заданном давлении аммиака необходимое время до достижения определенной дозы, выраженной в Лэнгмюрах (L ; $1 L = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$). Сразу после достижения этой дозы подача аммиака в вакуумную камеру прекращалась, и регистрировался Оже-спектр. Для изучения временной зависимости работы выхода с помощью метода КРП структуры $\text{NH}_3\text{-Yb-Si(111)}$ создавались аналогичным

образом, а регистрация зависимости $\Delta\phi$ от времени начиналась в тот момент, когда прекращалась подача аммиака в вакуумную камеру. Наконец, при получении зависимости величины $\Delta\phi$ от дозы аммиака изменение работы выхода регистрировалось непрерывно во времени в процессе пребывания структуры в атмосфере молекул NH_3 ; иными словами, эти измерения проводились непосредственно при формировании хемосорбированного слоя молекул на поверхности нанопленок иттербия.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости величины $\Delta\phi$ для пленок иттербия различной толщины $l = 4, 5, 6, 7.5$ и 16 ML от дозы аммиака при его давлении в вакуумной камере $2 \cdot 10^{-6}$ Торр. За величину ϕ_0 была принята работа выхода пленок иттербия заданной толщины l до адсорбции на его поверхности молекул аммиака (соответственно 2.92, 2.98, 2.93, 2.85 и 2.88 eV [19]). Все приведенные на рис. 1 зависимости (исключение составляет кривая 2 для пленок толщиной 5 ML) имеют очень широкие неглубокие минимумы, наблюдающиеся при очень больших дозах аммиака. Вид этих зависимостей существенно отличается от аналогичных зависимостей, полученных нами ранее для структур CO-Yb-Si(111) и $\text{O}_2\text{-Yb-Si(111)}$ [11,13]. Для последних минимумы работы выхода наблюдаются при малых дозах CO или O_2 . Кроме того, эти минимумы очень резко выражены.

Для структур $\text{NH}_3\text{-Yb-Si(111)}$ особняком стоят результаты, полученные при $l = 5$ ML (кривая 2, рис. 1). По внешнему виду зависимость для $l = 5$ ML напоминает зависимости, полученные для структур CO-Yb-Si(111) и $\text{O}_2\text{-Yb-Si(111)}$: минимум работы выхода наблюдается при малых дозах аммиака и резко выражен. Единственное отличие состоит в том, что после минимума работа выхода возрастает незначительно.

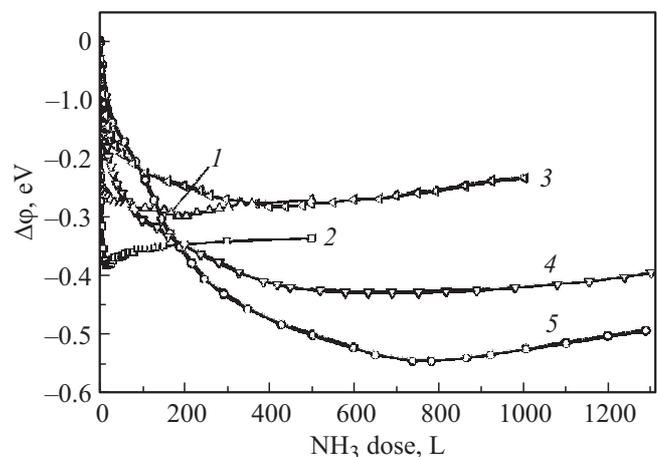


Рис. 1. Зависимость величины $\Delta\phi$ для пленок иттербия различной толщины l от дозы (в лэнгмюрах, L), при которой они выдерживались в аммиаке. Толщина пленок иттербия: 1 — 4; 2 — 5; 3 — 6; 4 — 7.5; 5 — 16 ML.

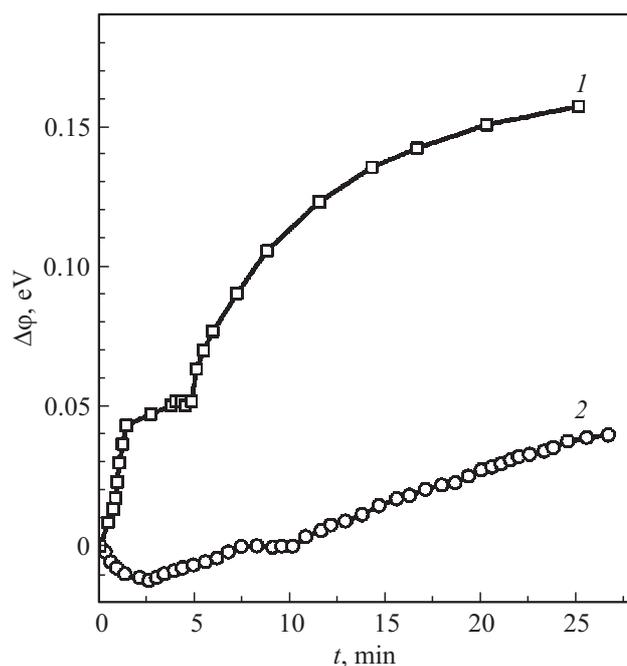


Рис. 2. Зависимость величины $\Delta\phi$ от времени t для пленок иттербия толщиной 5 ML (1) и 16 ML (2). Доза аммиака 18 L.

тельно, в то время как для структур CO–Yb–Si(111) и O₂–Yb–Si(111) наблюдается ее рост на величину, близкую к 1 eV.

Для того чтобы понять указанные различия, для структур NH₃–Yb–Si(111) при разных толщинах пленок и дозах аммиака были изучены зависимости работы выхода от времени (t) и Оже-спектры иттербия. На рис. 2 представлены временные зависимости величины $\Delta\phi$ для пленок двух толщин $l = 5$ и 16 ML при одной и той же дозе аммиака 18 L, при которой на кривой 2 рис. 1 наблюдается минимум. Значения $\Delta\phi = 0$ в момент времени $t = 0$ соответствуют структурам NH₃–Yb (5 или 16 ML)–Si(111) сразу же после достижения дозы 18 L и прекращения их выдержки в аммиаке. Из рис. 2 видно, что работа выхода со временем претерпевает изменения даже в условиях, когда на поверхность нанопленок не поступают молекулы из газовой фазы, но эти изменения имеют весьма затяжной во времени характер и их скорость зависит от толщины пленок иттербия. Работа выхода при $l = 5$ ML монотонно возрастает на величину, равную 0.16 eV. В то же время изменения работы выхода для пленок с $l = 16$ ML существенно меньше: при $t = 2.5$ min величина $\Delta\phi$ составляет -0.01 eV, а при $t = 25$ min — 0.04 eV. Качественно результаты, приведенные на рис. 2, могут быть объяснены следующим образом. Адсорбированные на поверхности иттербия молекулы NH₃ вступают с ним в химическую реакцию, но на пленках с $l = 5$ ML она существенно замедлена. В то же время для пленок толщиной 16 ML скорость реакции настолько высока, что большая часть молекул успевает прореагировать

с иттербием еще в процессе выдержки структуры Yb–Si(111) в аммиаке до достижения дозы 18 L. Т.е. одновременно с адсорбцией молекул NH₃ идет и их разложение. Продукты этого разложения, скорее всего, диффундируют в пленку, образуя соединения либо с иттербием, либо с кремниевой подложкой. Эти процессы уменьшают концентрацию молекул NH₃ на поверхности, что замедляет изменение работы выхода. Поэтому временная зависимость работы выхода для $l = 16$ ML носит значительно менее выраженный характер, чем для пленок толщиной 5 ML. Временные зависимости работы выхода, подтверждающие эти выводы, были получены и для других значений l , а также других доз аммиака (не приводятся в статье).

Только что рассмотренная картина взаимодействия молекул NH₃ с пленками иттербия различных толщин позволяет глубже понять характер зависимостей, приведенных на рис. 1. Согласно изложенным представлениям, доза, при которой достигается минимальное значение работы выхода, зависит от скорости, с которой молекулы NH₃ поступают на поверхность, и скорости, с которой они вступают в реакцию со структурой Yb–Si(111). Из результатов, представленных на рис. 1, следует, что скорость реакции минимальна, когда толщина пленок иттербия равна 5 ML, т.е. структура Yb (5 ML)–Si(111) химически наиболее устойчива по отношению к молекулам NH₃.

Сделанные выше выводы подтверждаются результатами, полученными с помощью метода ЭОС. На рис. 3 представлены Оже-спектры иттербия при разных дозах аммиака для пленок толщиной $l = 5$ ML. Как установле-

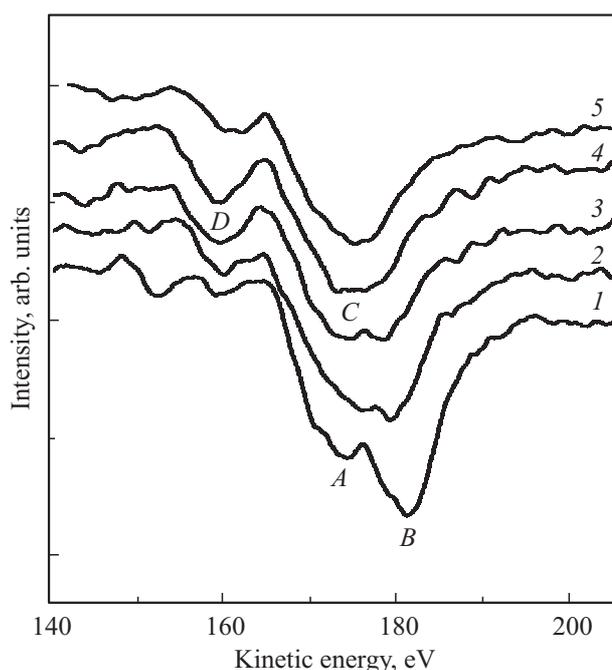


Рис. 3. Оже-спектры иттербия при $l = 5$ ML и различных дозах аммиака: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 3; 4 — 6; 5 — 12 L.

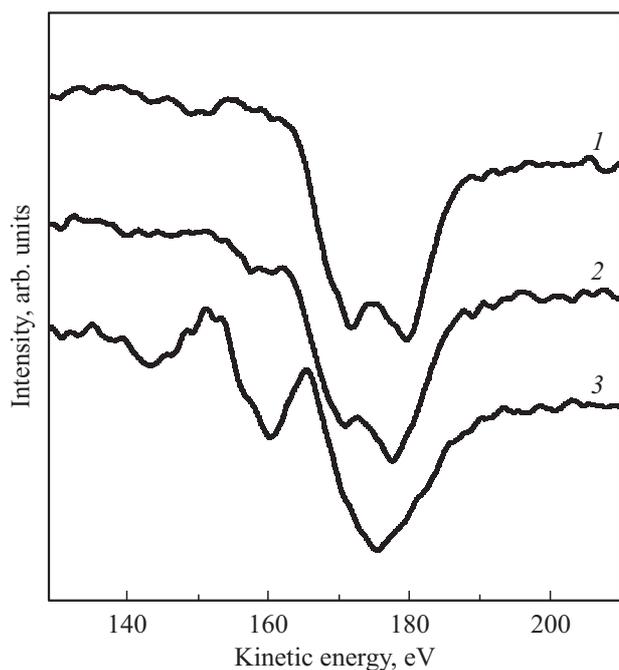


Рис. 4. Оже-спектры иттербия при $l = 10$ ML и различных дозах аммиака: 1 — 0; 2 — 40; 3 — 800 L.

но ранее [12,21], Оже-спектр чистого (двухвалентного) иттербия (кривая 1) образован четко выраженными пиками *A* и *B*, а также рядом малоинтенсивных пиков, лежащих при меньших кинетических энергиях. При переходе иттербия в трехвалентное состояние в Оже-спектрах на месте пиков *A* и *B* появляется интенсивный пик *C* с энергией 175 eV, а также другой интенсивный пик *D*, смещенный в область меньших энергий на 15 eV [12,21]. Из анализа рис. 3 видно, что уже при 6 L форма Оже-спектра (кривая 4) близка к спектрам трехвалентного иттербия. Заканчивается же формирование спектров при 12 L (кривая 5), когда иттербий полностью переходит в трехвалентный металл.

Для сравнения на рис. 4 приведены Оже-спектры для пленок с $l = 10$ ML. Видно, что даже при дозе 40 L форма Оже-спектров мало чем отличается от аналогичных спектров чистого двухвалентного иттербия.

Как указывалось ранее [11,17], переход иттербия из двухвалентного состояния в трехвалентное может происходить тогда, когда на поверхности нанопленки будет сформирован хемосорбированный слой молекул-лигандов, взаимодействие с которыми будет понижать энергию $5d$ -уровня в иттербии. Очевидно, что для толщин пленок, при которых молекулы аммиака на поверхности интенсивно диссоциируют, а атомы азота диффундируют в объем пленок и могут достигать поверхности кремния, переход иттербия в трехвалентное состояние будет ограничен. В случае же, когда диссоциация идет медленно или вовсе отсутствует, иттербий будет при малых дозах аммиака переходить в трехвалентное состояние. Для проверки этих предположений была проведена

регистрация Оже-спектров кремния (Оже-переход LVV с энергией 92 eV) для структур Yb–Si(111) до и после их выдержки в аммиаке. Доза аммиака составляла 40 L. Толщина пленки иттербия в структурах Yb–Si(111) составляла $l = 5$ и 10 ML. Полученные результаты представлены на рис. 5. Спектры 1 и 2 получены для пленок толщиной $l = 5$ ML до и после хемосорбции молекул соответственно. Видно, что форма Оже-линии кремния практически не изменяется после хемосорбции аммиака на поверхности. Качественно иная картина наблюдается для структуры с $l = 10$ ML (спектры 3 и 4). Для этой толщины пленок иттербия после выдержки образца в аммиаке форма Оже-спектра кремния претерпевает заметные изменения (кривая 4). В частности, практически исчезает особенность вблизи 86 eV („положительный выброс“), в то же время появляется пик с энергией 78 eV. Для сравнения на рис. 5 также приводится Оже-спектр кремниевой подложки (кривая 5) после удаления прогревом до 1300 K пленок иттербия толщиной 10 ML с хемосорбированным на их поверхности слоем амми-

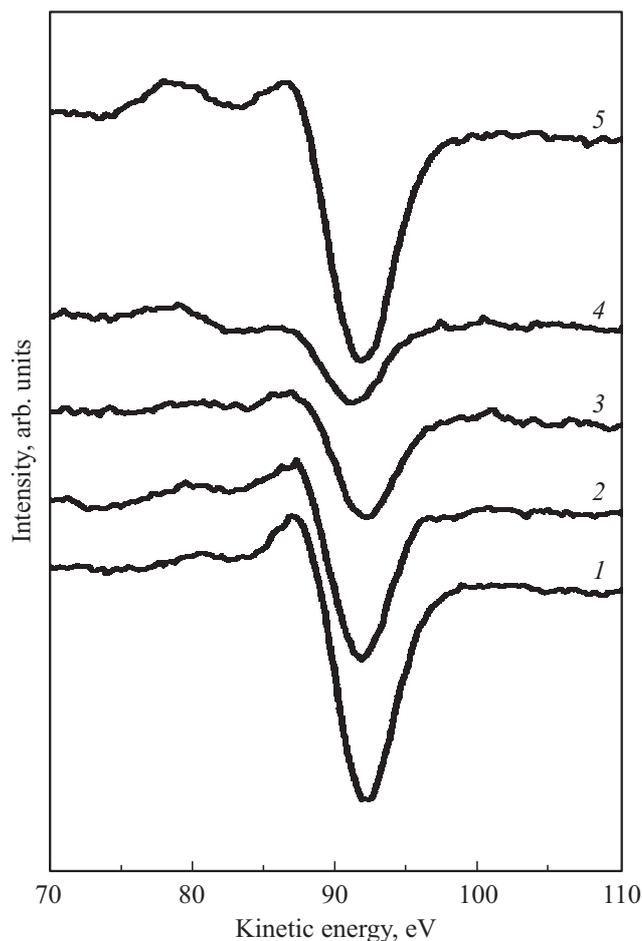


Рис. 5. Оже-спектры кремния для структур Yb–Si(111) до (1, 3) и после (2, 4) их выдержки в аммиаке. Толщина пленки иттербия: 1, 2 — 5; 3, 4 — 10 ML. Доза аммиака 40 L. Спектр 5 получен после удаления пленки иттербия толщиной $l = 10$ ML с кремниевой подложки прогревом до 1300 K (см. текст).

ака (прогрев производился ступенями с шагом 100 К). После этого прогрева иттербий полностью удаляется в вакуум, а на освободившейся от него поверхности кремния остается субмонослойное количество атомов азота. Видно, что форма Оже-линии Si для такой поверхности напоминает форму спектра для системы $\text{NH}_3(40\text{ L})-\text{Yb}(10\text{ ML})-\text{Si}(111)$ (кривая 4). Из всех этих результатов можно сделать заключение, что для пленок толщиной 5 ML разложение хемосорбированного аммиака весьма ограничено. В то же время на пленках иттербия толщиной 10 ML хемосорбированный аммиак легко диссоциирует. Освободившийся при этом азот диффундирует в пленки и вступает в реакцию с кремниевой подложкой, даже несмотря на то, что в этом случае пленки имеют в 2 раза бóльшую толщину.

Необходимо отметить, что при обсуждении результатов, представленных на рис. 1–5, молчаливо предполагалось, что коэффициент прилипания s молекул NH_3 на поверхности пленок иттербия слабо зависит или совсем не зависит от их толщины. Ясно, что в противном случае интерпретация приведенных выше результатов могла бы быть совсем иной. Так, на первый взгляд, можно было бы заключить, что величина s для пленок толщиной $l = 10$ и 16 ML существенно меньше, чем при 5 ML, и что, в частности, поэтому минимум работы выхода для последних на рис. 1 (кривая 2) достигается при значительно меньшей дозе аммиака. Однако дополнительные эксперименты, проведенные в настоящей работе, не подтверждают указанного различия коэффициента прилипания. Так, во-первых, измерения интенсивности Оже-сигнала азота для пленок различных толщин и при разных дозах аммиака (не приводятся в статье) свидетельствуют о том, что величина s не зависит существенным образом от l . Во-вторых, обнаружено, что после удаления с кремниевой подложки иттербия азот накапливается на ней весьма интенсивно при $l = 16\text{ ML}$ и не накапливается вовсе при $l = 5\text{ ML}$, что также не подтверждает предположение о влиянии коэффициента прилипания на результаты и выводы, представленные в настоящей работе.

При анализе описанных результатов возникает два ключевых вопроса.

1. Чем объясняется бóльшая пассивность по отношению к процессам диссоциации молекул NH_3 пленок иттербия с $l = 5\text{ ML}$ по сравнению с пленками этого же металла, но имеющими другие значения l .

2. Почему молекулы-лиганды NH_3 разлагаются на поверхности пленок иттербия при комнатной температуре, в то время как молекулы CO и O₂ нет.

Что касается первого вопроса, то для ответа на него следует обратить внимание на то, что при толщине 5 ML работа выхода пленок иттербия имеет максимум [19]. Этот максимум (так же как и минимумы при других толщинах пленок) создается осцилляциями Фриделя (стоячими волнами зарядовой плотности), генерируемыми границей раздела Yb–Si [19]. Ближайший к положительно заряженному остову металла максимум

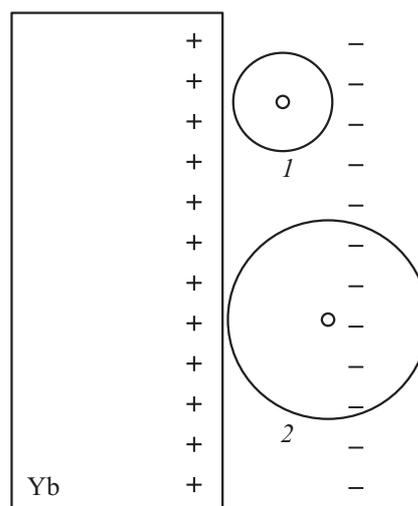


Рис. 6. Схематическая иллюстрация двойного дипольного слоя и адсорбированной частицы на поверхности нанопленки иттербия (см. текст).

электронной плотности, лежащий за пределами остова, вместе с последним создают дипольный слой, мощность которого, а следовательно, и работа выхода будут зависеть от плотности зарядов на „пластинах“ двойного слоя и расстояния между этими „пластинами“. Когда максимум электронной плотности смещается от поверхности в сторону вакуума, работа выхода возрастает. Если размеры адсорбированной молекулы несколько меньше расстояния между „пластинами“ двойного слоя и она поляризована, то ее отрицательно заряженный конец будет направлен в сторону металла, а положительно заряженный — в сторону максимума электронной плотности. Такое состояние, обладающее минимумом энергии, будет способствовать сохранению молекулы как целого. По-видимому, оно реализуется в случае структур $\text{NH}_3(\text{ads.})-\text{Yb}(5\text{ ML})-\text{Si}(111)$. Однако время его жизни в случае этих структур ограничено, и поэтому молекулы NH_3 по прошествии какого-то времени все-таки разлагаются. Продукты этого разложения вступают в реакцию либо с кремнием, либо с иттербием.

С помощью результатов нашей предыдущей работы [22] можно приблизительно оценить ширину поверхностного диполя для пленок иттербия с $l = 5\text{ ML}$ и сравнить ее с размерами молекулы NH_3 . В указанной работе было установлено, что если адсорбировать атомы Si на поверхность нанопленок иттербия, то при тех их толщинах, которые соответствуют минимумам работы выхода, обусловленным осцилляциями Фриделя, работа выхода повышается при увеличении количества адсорбированных атомов. Когда же работа выхода пленок имеет максимум, то осаждение на поверхность атомов Si приводит к уменьшению этой величины. Механизм этого уменьшения иллюстрируется рис. 6, на котором показан атом Si, находящийся в поверхностном двойном слое (атом, помеченный цифрой 1). Благодаря своей

значительной электроотрицательности он притягивает на себя электроны отрицательно заряженной пластины двойного слоя, уменьшая таким образом его плечо, а следовательно, и работу выхода. Возможен, однако, случай, когда диаметр атомов Si больше, чем расстояние между пластинами дипольного слоя (на рис. 6 такой атом помечен цифрой 2). Но если это расстояние таково, что большая часть атомов Si находится в дипольном слое, то и в этом случае адсорбция этих атомов будет сопровождаться понижением работы выхода. Один из этих вариантов и реализуется в экспериментах нашей работы [22]. Ковалентный диаметр атомов Si равен 2.34 Å. Размер молекул NH₃ по линии, перпендикулярной плоскости, на которой лежат атомы Н, и проходящей через центр атома N, равен 1.58 Å [23]. Этот размер меньше диаметра атома Si, но больше его радиуса. Из только что проведенного рассмотрения следует, что весьма вероятно в случае пленок с $l = 5 \text{ ML}$ расстояние в поверхностном дипольном слое больше указанного размера молекул NH₃ (1.58 Å), и они, располагаясь на поверхности вертикально, своими неподеленными электронами, локализованными на атоме азота [23], образуют с иттербием донорно-акцепторную связь [11,17]. Атомы водорода, несущие положительный заряд, взаимодействуют со слоем электронов. Все эти взаимодействия стабилизируют структуру, делая ее относительно устойчивой. Важно подчеркнуть, что такая относительно стабильная структура может реализоваться тогда, когда работа выхода нанопленок имеет максимальное значение, и плечо дипольного слоя имеет наибольшую величину, т.е. при $l = 5 \text{ ML}$. При других толщинах пленок рассмотренный механизм формирования структур реализоваться не может, так как расстояние в поверхностном дипольном слое, скорее всего, меньше размера молекул NH₃. Поэтому при адсорбции на поверхности таких пленок структура аммиак-иттербий нестабильна, и эти молекулы интенсивно разлагаются.

При рассмотрении второго, более общего вопроса, касающегося стабильности молекул CO и O₂, с одной стороны, и нестабильности молекул NH₃, адсорбированных на поверхности нанопленок иттербия — с другой, необходимо указать два существенных различия между ними. Первое из них (уже отмеченное во введении) состоит в том, что энергия разрыва связей в молекулах CO и O₂ существенно (особенно в случае CO) превосходит аналогичную величину в молекулах NH₃. Так, согласно имеющимся данным [24], указанная энергия в CO равна 11.1, в O₂ — 5.07 и в молекуле NH₃ → NH₂ + H — 4.5 eV.

Но самое существенное различие между молекулами CO и O₂, с одной стороны, и молекулами NH₃ — с другой, состоит в том, что в первых имеются π -орбитали, в то время как в молекулах аммиака такие орбитали отсутствуют. Наличие π -орбиталей приводит к тому, что при хемосорбции на d -металлах реализуется хорошо известный механизм Блайхолдера [25–27]. Согласно этому механизму, при адсорбции молекул

CO происходит согласованный переход двух неподеленных электронов, локализованных на углеродном конце молекулы, на d -уровень металла и обратный, обусловленный кулоновским взаимодействием, переход электронов с этого уровня на незанятую $2\pi^*$ -орбиталь молекул. В результате последнего перехода $2\pi^*$ -уровень расщепляется на связывающий и несвязывающий уровни. Как следствие указанных переходов на поверхности образуется согласованная структура, неотъемлемой составной частью которой являются молекулы CO, не диссоциировавшие на атомы. Как было отмечено в нашей работе [11], одним из факторов, препятствующих диссоциации молекул CO на поверхности нанопленок, и является переход электронов с d -уровня металла на незанятые $2\pi^*$ -орбитали молекул. В результате такого перехода становится возможным образование горизонтальных связей между адсорбированными молекулами, которые стимулируют формирование островковых структур. Последние способствуют сохранению молекул в недиссоциированном состоянии.

Необходимо отметить, что адсорбция молекул CO на нанопленках иттербия в рамках модели Блайхолдера обладает рядом особенностей. Эти особенности обусловлены тем, что иттербий не является d -металлом. Его $5d$ -уровень лежит выше уровня Ферми. Однако, как было показано в нашей работе [11] (о чем уже указывалось во введении), при адсорбции молекул CO на поверхности нанопленок их неподеленные электроны образуют с ними донорно-акцепторную связь, в результате чего $5d$ -уровень Yb опускается ниже уровня Ферми, т.е. иттербий становится d -металлом. Такой переход возможен благодаря тому, что энергия промотирования одного $4f$ -электрона иттербия в валентное состояние невелика и составляет всего 0.4 eV [28].

Аналогичный механизм, судя по полученным в наших работах экспериментальным данным [13], может реализоваться и при адсорбции молекул O₂ на нанопленках иттербия: в указанных молекулах также имеется два неспаренных электрона. Поэтому при адсорбции кислорода на пленках иттербия также может образовываться донорно-акцепторная связь, а наличие π -орбиталей позволяет формировать островковые структуры.

В молекулах NH₃ нет π -связей. Поэтому реализация механизма Блайхолдера при их адсорбции на d -металлах невозможна.

Указанное различие между молекулами CO и O₂, с одной стороны, и молекулами NH₃ — с другой, четко отражается на зависимостях работы выхода нанопленок иттербия от количества адсорбированных на их поверхности молекул. Так, при адсорбции молекул CO и O₂ после минимума работа выхода испытывает значительный рост, который может достигать по абсолютной величине почти 1 eV. Этот рост обусловлен переходом электронов с d -уровня иттербия на π -орбитали молекул. В то же время адсорбция аммиака на пленках иттербия толщиной 5 ML (по причинам, обсуждавшимся выше, эту толщину только и надо рассматривать), после минимума

работы выхода адсорбция молекул NH_3 сопровождается незначительным ее ростом. Это обусловлено тем, что отсутствует возможность перехода электронов с d -уровня иттербия в молекулы. Поэтому при увеличении количества адсорбированных молекул NH_3 усиливается кулоновское взаимодействие на d -уровне иттербия [25], в результате чего структура, образованная пленкой вместе с адсорбированными на ее поверхности молекулами, становится неустойчивой. В конечном счете это приводит к тому, что происходит разложение молекул NH_3 .

4. Заключение

С помощью комплекса экспериментальных методов проведено исследование взаимодействия молекул аммиака с нанопленками иттербия толщиной от 4 до 16 ML, выращиваемыми на поверхности монокристаллического кремния Si(111) при комнатной температуре. Показано, что толщина пленок иттербия оказывает существенное влияние на процессы, происходящие при хемосорбции молекул NH_3 на их поверхности. Анализ зависимостей работы выхода от толщины пленок и от времени при заданной толщине, а также данных электронной Оже-спектроскопии показывает, что для пленок толщиной 5 ML адсорбция аммиака носит в основном недиссоциативный характер, структура $\text{NH}_3(\text{ads.})-\text{Yb}(5\text{ ML})-\text{Si}(111)$ имеет сравнительно высокую стабильность, а иттербий в результате образования донорно-акцепторной связи с адсорбированными молекулами переходит из двухвалентного в неавтономное трехвалентное состояние. В то же время адсорбция аммиака на пленках другой толщины, например 10 и 16 ML, носит качественно иной характер: молекулы разлагаются, продукты такого разложения, в частности азот, диффундируют в пленку и вступают во взаимодействие с кремниевой подложкой, а иттербий остается двухвалентным. Процессы разложения обусловлены в конечном счете отсутствием в молекулах аммиака π -орбиталей.

Особые свойства пленок толщиной $l = 5$ ML обусловлены стоячими волнами электронной плотности (осцилляциями Фриделя), создаваемыми границей раздела иттербий-кремний. При $l = 5$ ML максимум электронной плотности вблизи границы раздела пленка-вакуум, обуславливающий максимум работы выхода такой пленки, создает двойной дипольный слой, который стабилизирует хемосорбированные молекулы аммиака в недиссоциированном состоянии и, таким образом, повышает время жизни структур $\text{NH}_3-\text{Yb}-\text{Si}(111)$. Поэтому зависимости работы выхода от дозы аммиака, полученные для пленок иттербия толщиной 5 ML, качественно подобны аналогичным зависимостям для структур $\text{CO}-\text{Yb}-\text{Si}(111)$ и $\text{O}_2-\text{Yb}-\text{Si}(111)$, в которых молекулы на поверхности нанопленок металла находятся в недиссоциированном состоянии. Однако имеются зна-

чительные количественные различия. Они обусловлены отсутствием π -орбиталей в молекулах аммиака.

Список литературы

- [1] А.М. Шикин. Формирование, электронная структура и свойства низкоразмерных структур на основе металлов. ВВМ, СПб. (2011). 432 с.
- [2] G. Cao, Y. Wang. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology (2011). Vol. 2. 581 с.
- [3] J.-W. He, W.K. Kuhn, L.-W. Leung, D.W. Goodman. J. Chem. Phys. Chem. **93**, 7463 (1990).
- [4] J.-W. He, C. A. Estrada, J.S. Corneille, M.-Ch. Wu. Surf. Sci. **261**, 164 (1992).
- [5] M. Rauh, B. Heping, P. Wissmann. Appl. Phys. A **61**, 587 (1995).
- [6] B. Hammer, Y. Morikawa, J.K. Nørskov. Phys. Rev. Lett. **76**, 2141 (1996).
- [7] P. Jakob, A. Schlapka. Surf. Sci. **601**, 1556 (2007).
- [8] F. Voigts, F. Bebensee, S. Dahle, K. Volgmann, W. Maus-Friedrichs. Surf. Sci. **603**, 40 (2009).
- [9] N. Schumacher, K. Andersson, L.C. Grabow, M. Mavrikakis, J. Nerlov, I. Chorkendorff. Surf. Sci. **602**, 702 (2008).
- [10] F. Bebensee, F. Voigts, W. Maus-Friedrichs. Surf. Sci. **602**, 1622 (2008).
- [11] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **51**, 795 (2009).
- [12] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **52**, 577 (2010).
- [13] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **52**, 1202 (2010).
- [14] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **53**, 1224 (2011).
- [15] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. Письма в ЖТФ **38**, 22 (2012).
- [16] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **54**, 1988 (2012).
- [17] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **56**, 1397 (2014).
- [18] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **50**, 168 (2008).
- [19] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **48**, 2085 (2006).
- [20] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **39**, 256 (1997).
- [21] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **53**, 569 (2011).
- [22] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **50**, 354 (2008).
- [23] Г. Грей. Электроны и химическая связь / Пер. с англ. Мир, М. (1967). 234 с.
- [24] Л.В. Гурвич, Г.В. Караченцев, В.Н. Кондратьев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В.К. Потапов, Ю.С. Ходеев. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Наука, М. (1974). 351 с.
- [25] G. Blyholder. J. Phys. Chem. **68**, 2772 (1964).
- [26] G. Doyen, G. Ertl. Surf. Sci. **43**, 197 (1974).
- [27] J. Küpers. Surf. Sci. **36**, 53 (1973).
- [28] K.A. Gscheidner, jr. J. Less-Common Met. **17**, 13 (1969).