

Термические свойства наноструктур CO–Yb-подложка

© М.В. Кузьмин, М.А. Митцев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: m.kuzmin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 9 декабря 2021 г.

В окончательной редакции 31 января 2022 г.

Принято к публикации 31 января 2022 г.

Исследовано влияние адсорбированных молекул монооксида углерода на термические свойства пленок редкоземельного металла иттербия нанометровой толщины. Пленки создавались при комнатной температуре путем осаждения металла на монокристаллические кремниевые подложки с ориентацией поверхности Si(111) или текстурированные вольфрамовые ленты с преимущественным выходом на поверхность грани (100). Показано, что адсорбированные молекулы замедляют испарение иттербия. Величина этого замедления зависит от химической природы материала подложки. Установлено, что подложки через нанопленки влияют на состояние адсорбированных молекул. Это, в свою очередь, сказывается на скорости испарения материала нанослоев.

Ключевые слова: термическая стабильность нанопленок, поверхность, адсорбированные молекулы, монооксид углерода, иттербий, кремний, вольфрам, электронная оже-спектроскопия, масс-спектрометрия.

DOI: 10.21883/JTF.2022.05.52380.312-21

Введение

В настоящее время значительное внимание уделяется изучению объектов нанометрового размера (например, [1–10]). Одним из направлений этих исследований является изучение влияния адсорбированных молекул на свойства металлических пленок нанометровой толщины. В рамках этих исследований было показано, что адсорбированные в молекулярной форме молекулы монооксида углерода и кислорода на поверхности нанопленок редкоземельного металла иттербия индуцируют в них переход из двухвалентного состояния в трехвалентное [11]. Такой переход означает, что адсорбированные молекулы могут вызывать также качественные изменения других свойств нанообъектов. В частности, валентный переход может сопровождаться изменением типа связей между атомами в кристаллической решетке иттербия. Доказательство такого вывода было получено в работе [12]. В ней было показано, что при адсорбции кислорода в молекулярной форме на поверхности пленок иттербия толщиной 16 монослоев (ML) в них происходит переход металл–полупроводник. Таким образом, адсорбция молекул CO и O₂ на поверхности нанопленок иттербия может сопровождаться значительными изменениями целого ряда их характеристик и, в частности, термических свойств. Исследование взаимосвязи термических свойств материалов и их электронной и атомной структуры является актуальной научной и практической задачей. В частности, такие исследования важны для разработки принципиально новых методов повышения устойчивости различных нанообъектов [13]. Целью настоящей работы было исследовать характер

и масштабы изменений термостабильности нанопленок иттербия, происходящих при адсорбции молекул CO.

1. Методы исследований

В настоящей работе были исследованы нанопленки иттербия, осаждаемые на подложки двух типов: кремниевые монокристаллы с ориентацией поверхности Si(111) и толщиной $3 \cdot 10^{-2}$ см и текстурированные вольфрамовые ленты толщиной 10^{-3} см. Как известно [14,15], поверхность таких лент после их прогрева при высоких температурах образована достаточно крупными кристаллитами, грань (100) которых ориентирована параллельно поверхности. Ленты обезуглероживались прогревом в атмосфере кислорода при давлении последнего 10^{-4} Торр. Нанопленки иттербия осаждались на поверхность подложек путем термического испарения металла из танталовых испарителей в вакууме $3 \cdot 10^{-7}$ Торр. Во время осаждения металла температура подложек была комнатной. Скорость осаждения иттербия равнялась, как правило, 1 ML/min. Во время исследований наноструктур давление остаточных газов в вакуумной камере не превышало $3 \cdot 10^{-8}$ Торр.

Модификация свойств нанопленок иттербия производилась путем адсорбции на их поверхности молекул монооксида углерода CO при комнатной температуре. При данных условиях адсорбированные молекулы находились в молекулярной форме, так как их замкнутые электронные оболочки чрезвычайно стабильны [16].

Изучались структуры CO–Yb-подложка, получаемые при различных дозах адсорбированных газов. Но чаще всего эта доза была равна 480 Лэнгмюр (L, $1 \text{ L} = 10^{-4}$ Торр·с). Напуск монооксида углерода в ва-

куумную камеру установки осуществлялся с помощью системы напуска после тщательной ее очистки *in situ*. Чистота напускаемого газа контролировалась масс-спектрометром, находившимся в непосредственной близости от исследуемых образцов.

Для исследования термических свойств использовались два экспериментальных метода: электронная оже-спектроскопия (ЭОС) и масс-спектрометрия. Первый метод реализовывался с помощью оже-спектрометра с анализатором типа „цилиндрическое зеркало“. Второй метод реализовывался с помощью магнитного 90-градусного секторного масс-спектрометра. С помощью метода ЭОС изучались оже-спектры компонентов структур до и после их прогрева при различных температурах в течение 45 с.

С помощью масс-спектрометрии исследовались зависимости скорости испарения иттербия из исследуемых структур при различных их температурах.

Предполагалось, что при нагреве структур, создаваемых при комнатной температуре, могут происходить целый ряд процессов:

а) упорядочение структур. Из более рыхлых они могут трансформироваться в более плотноупакованные.

б) в результате упорядочения структур может измениться состояние адсорбированных на поверхности молекул. Если до прогрева они были частично погружены в поверхность, то после прогрева и упорядочения они должны всплыть над поверхностью.

в) всплытие молекул может сопровождаться увеличением оже-сигналов атомов, из которых образованы адсорбированные молекулы.

г) молекулы при нагреве могут диссоциировать. Освобождающиеся при этом атомы будут либо оставаться на поверхности, либо диффундировать в нанопленки иттербия, либо испаряться в вакуум.

д) будет происходить испарение атомов Yb из нанопленок.

Предполагалось, что использовавшиеся в работе экспериментальные методы дадут возможность проанализировать указанные процессы и, следовательно, получить данные о термических свойствах изучаемых структур.

2. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 приведены результаты, полученные для структур CO (480 L)–Yb (16 ML)–Si(111) с помощью метода ЭОС. Приведенные температурные зависимости обладают рядом характерных особенностей. Видно, что интенсивность оже-линий иттербия (кинетическая энергия 170–180 eV), углерода (273 eV) и кислорода (503 eV) начинают заметно уменьшаться уже при прогреве до сравнительно низких температур. Это уменьшение для оже-пика кислорода заканчивается при $T = 400$ K, а для оже-сигналов углерода и иттербия — при 600 K. При прогреве до более высоких температур

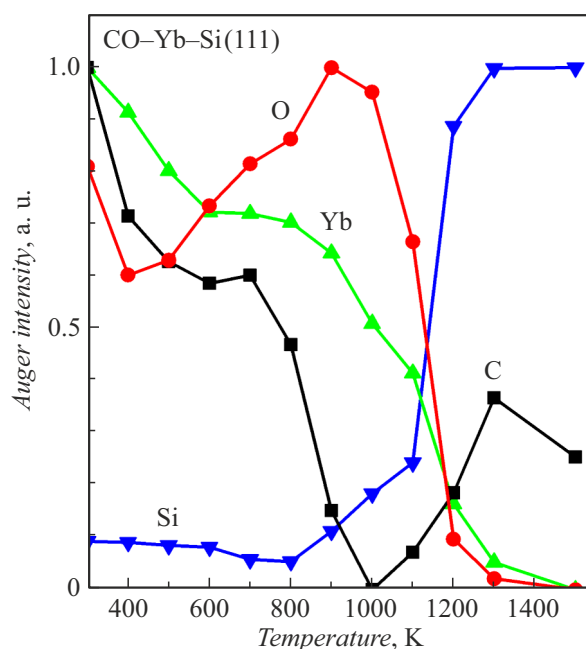


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности оже-сигналов углерода, кислорода, иттербия и кремния для структуры CO (480 L)–Yb (16 ML)–Si(111).

оже-сигналы углерода и иттербия остаются примерно постоянными в области температур 600–800 K, а затем начинают уменьшаться (в случае углерода это уменьшение наблюдается уже при температурах выше 700 K). Температурная зависимость интенсивности оже-пика кислорода качественно отличается от только что рассмотренных. Этот пик в области температур 400–1000 K заметно возрастает, а затем при более высоких температурах уменьшается. Указанное различие между температурными зависимостями углерода и кислорода при $T > 400$ K дает возможность предположить, что в данной области температур происходит диссоциация молекул CO, степень которой увеличивается с ростом температуры. Рост оже-пика кислорода при этом свидетельствует, скорее всего, о том, что атомы O, освобождающиеся при диссоциации молекул, остаются на поверхности, а не диффундируют в объем пленки, образуя окисел. Этот вывод подтверждается также тем, что испарение атомов иттербия и кислорода с поверхности кремния заканчивается при $T = 1300–1500$ K. Однако если бы на поверхности происходило окисление и образовывался стабильный оксид иттербия Yb_2O_3 , то его испарение должно было бы происходить при гораздо более высоких температурах [17].

Обращает на себя внимание сложный ход зависимости интенсивности оже-пика углерода в области самых высоких температур. Так, при $T > 700$ K этот пик начинает уменьшаться, при $T = 1000$ K он становится равным нулю, а еще при более высоких температурах он появляется вновь. Такой ход температурной зависимости свиде-

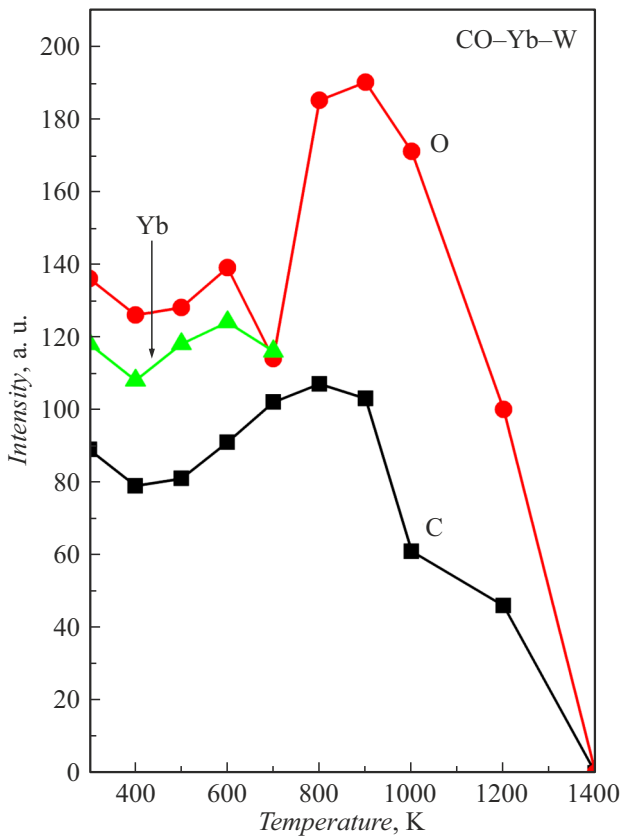


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности оже-сигналов углерода, кислорода и иттербия для структуры CO (480 L)–Yb (16 ML)–W.

тельствует о том, что атомы углерода, освобождающиеся при диссоциации молекул CO, при $T > 700$ K диффундируют через пленку иттербия к поверхности подложки. Из-за ограниченности длины свободного пробега оже-электронов углерода их оже-сигнал становится равным нулю. Он вновь появляется тогда, когда пленка иттербия частично или полностью испаряется.

На рис. 2 приведены температурные зависимости оже-сигналов компонентов структур CO (480 L)–Yb (16 ML)–W. Обращает на себя внимание ряд особенностей этих зависимостей, отличающих их от зависимостей рис. 1. Во-первых, это значительно более слабо выраженное уменьшение оже-сигналов при росте температуры в области низких ее значений. Во-вторых, параллелизм в ходе зависимостей. В частности, из рис. 2 видно, что кривые, полученные для углерода и кислорода, имеют очень похожий вид в отличие от аналогичных зависимостей для системы CO–Yb–Si(111). Наконец, в-третьих, отсутствие свидетельства того, что атомы углерода диффундируют через пленки иттербия к подложке, как это имеет место в случае структур CO–Yb–Si(111). Как уже отмечалось, отражением последнего является достижение оже-сигналом углерода минимума при некоторых температурах (~ 1000 K), а

затем его рост при еще более высоких их значениях. Все отмеченные особенности температурных зависимостей для структур CO–Yb–W дают основание предположить, что в них при нагреве диссоциация молекул CO не происходит. Указанное различие свойств двух структур указывает на то, что подложки оказывают существенное влияние на их свойства. Этот вывод находит яркое подтверждение в результатах, полученных масс-спектрометрическим методом. Часть из них приведена на рис. 3. На этом рисунке в координатах „скорость испарения атомов Yb–обратная температура“ приведены результаты для трех структур: Yb (16 ML)–W (кривая 1), CO (480 L)–Yb (16 ML)–W (кривая 2) и CO (480 L)–Yb (8, 16 и 24 ML)–Si(111) (кривые 3–5). Кроме того, на этом же рисунке приведены зависимость скорости испарения металлического иттербия от температуры, рассчитанная по давлению его равновесных паров [18] (кривая 6), а также аналогичная зависимость для испарения иттербия из пленки дисилицида YbSi_{2-x}, сформированной путем прогрева структуры Yb (16 ML)–Si(111) при 800 K в течение 300 s (кривая 7).

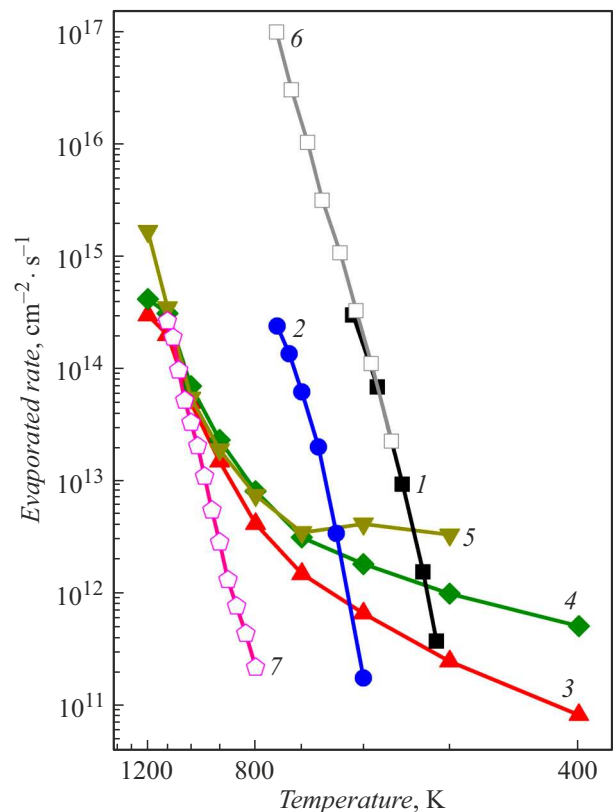


Рис. 3. Температурные зависимости скорости испарения атомов иттербия из структур Yb (16 ML)–W (кривая 1), CO (480 L)–Yb (16 ML)–W (кривая 2) и CO (480 L)–Yb–Si(111) (кривые 3–5). Толщина нанопленок иттербия в структурах CO (480 L)–Yb–Si(111): 3–8, 4–16, 5–24 ML. Для сравнения приведены также аналогичные зависимости, полученные для массивных трехмерных образцов металлического иттербия (кривая 6) и нанопленки дисилицида иттербия в структуре Yb (16 ML)–Si(111) (кривая 7).

Сравнение зависимостей 1 и 6 показывает, что они очень близки. Это означает, что испарение иттербия из пленок толщиной 16 ML не отличается от такого же процесса из трехмерных образцов. Осаждение молекул CO на поверхность нанопленок иттербия приводит к существенному сдвигу зависимости скорости испарения от температуры в области высоких ее значений (зависимость 2). Однако ее характер и, в частности, тангенс угла наклона, определяемый энергией активации процесса испарения, остаются при этом практически неизменными. Отмеченные особенности указывают на то, что при адсорбции молекул CO значительно увеличивается термическая стабильность пленок иттербия. Происходит это вследствие уменьшения вероятности того, что атом Yb, получив энергию, которая достаточна для перевода его из пленки в газовую фазу, испарится. Также обращает на себя внимание то, что зависимость 2, как и зависимость 1, имеет практически линейный характер во всей области температур, в которой происходит испарение иттербия. Это означает, что в процессе испарения атомов металла свойства образованной ими нанопленки практически не изменяются, а система CO–Yb–W не подвержена термически активированной перестройке.

Зависимости 3–5 (рис. 3), полученные для структур CO–Yb–Si(111) с толщиной пленок иттербия 8, 16 и 24 ML, качественно отличаются от первых двух: они существенно нелинейны. Сначала в очень широкой области температур 300–900 K наблюдается медленное нарастание скорости испарения иттербия. И только при $T > 900$ K происходит значительное ускорение этого процесса. Такой ход кривых испарения является отражением зависящих от температуры перестроечных процессов, происходящих в структурах, которые завершаются при $T \approx 900$ K. В процессе этих перестроек увеличивается их термическая стабильность. Этим обеспечивается медленный рост скорости испарения иттербия при увеличении температуры. Характерным при этом является то, что в процессе этих перестроек вплоть до температур $T = 800$ K оже-сигнал кремния (92 eV) не увеличивается (рис. 1). Это свидетельствует о том, что активного перемешивания атомов Si и Yb при этом не происходит.

Интенсивное испарение иттербия из структур CO–Yb–Si(111) происходит в области температур $T > 900$ K, значительно превышающих аналогичные значения для зависимостей 1 и 2. Существенным при этом является то, что в области высоких температур (~1000 K и выше) скорости испарения иттербия из структур CO–Yb–Si(111) совпадает с аналогичными величинами для пленки дисилицида иттербия (зависимость 5). Следовательно, при $T \geq 1000$ K в структурах CO–Yb–Si(111) возможно образование дисилицида иттербия, что подтверждается результатами термодесорбционной спектроскопии [19], а также согласуется с результатами ЭОС на рис. 1.

Таким образом, полученные в настоящей работе экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что

адсорбция молекул CO на нанопленках иттербия приводит к существенному сдвигу кривых интенсивного испарения атомов Yb в область более высоких температур. Так, в случае структур CO–Yb–W этот сдвиг составляет 100 K, а для структур CO–Yb–Si(111) — 400 K (рис. 3). Эти результаты означают, что термические свойства изученных структур существенным образом зависят от подложки. Эта зависимость определяется тем, что на вольфрамовых подложках, согласно полученным в работе экспериментальным данным, диссоциация молекул CO на поверхности нанопленок не происходит, и поэтому термическая стабильность последних определяется находящимися на них адсорбированными слоями монооксида углерода. Полученные результаты свидетельствуют также о том, что слои адсорбированных молекул действуют как некоторая оболочка, которая задерживает испарение материала нанопленки. Создается нечто вроде испарительной ячейки, внутри которой давление пара определяется свойствами испаряемого материала (в данном случае иттербия). В результате этого поток испаряемых атомов определяется давлением пара и свойствами слоя адсорбированных молекул.

В случае структур CO–Yb–Si(111) ситуация более сложная. Молекулы CO при повышенных температурах диссоциируют. Высвобождающиеся при этом атомы C диффундируют к подложке, а атомы O остаются на поверхности. В результате становятся возможными несколько процессов. Главными среди них, по мнению авторов, являются два. Во-первых, атомы O могут образовывать молекулы O₂, которые, находясь на поверхности в адсорбированном состоянии, могут вызывать более существенное, по сравнению с молекулами CO, увеличение термической стабильности нанопленок иттербия. Во-вторых, атомы кислорода могут вступать вместе с атомами Si в химическую реакцию с атомами Yb, образуя сложные силикатные соединения. На возможность участия атомов Si в реакциях указывает рост оже-сигнала кремния, наблюдающийся в области температур, в которой происходит интенсивное испарение иттербия (900–1200 K). Рассмотренные процессы могут приводить к увеличению термической стабильности нанопленок иттербия.

Возникает вопрос: почему на одних и тех же нанопленках иттербия молекулы CO при повышенных температурах диссоциируют на атомы, как это имеет место в структурах CO–Yb–Si(111), в то время как на пленках, являющихся составной частью структур CO–Yb–W, этого не происходит. Одной из возможных причин указанного различия является то, что на различных подложках при комнатной температуре создаются пленки, имеющие разную структуру или микроструктуру. В таком случае у них на поверхности могут различаться расстояния между адсорбционными центрами. Одно из них может способствовать процессу диссоциации молекул, в то время как другое будет менее благоприятным для этого процесса.

Очевидно, что в рамках предложенной модели возникает сложный вопрос, касающийся механизма прохождения атомов Yb через адсорбированные слои в процессе их перехода из нанопленок в вакуум. Возможно, что это происходит через какие-либо дефекты в этих слоях, либо, если адсорбированный слой полностью не заполнен, через незанятые адсорбционные центры.

Выводы

С помощью ЭОС и масс-спектрометрии исследовано влияние адсорбированных молекул монооксида углерода на термические свойства пленок редкоземельного металла иттербия нанометровой толщины. Пленки создавались при комнатной температуре путем осаждения металла на монокристаллические кремниевые подложки с ориентацией поверхности Si(111) или текстурированные вольфрамовые ленты с преимущественным выходом на поверхность грани (100). Изучались пленки иттербия толщиной 8, 16 и 24 монослоя. Показано, что адсорбированные молекулы замедляют испарение иттербия. Величина этого замедления зависит от химической природы материала подложки. Показано, что подложки через нанопленки влияют на состояние адсорбированных молекул. В одних случаях (структуры CO–Yb–Si(111)) молекулы CO на поверхности нанопленок при повышенных температурах диссоциируют, в других случаях (структуры CO–Yb–W) при температурах, при которых наблюдается испарение материала нанопленок, монооксид углерода остается на поверхности в молекулярной форме. Диссоциации является отправной точкой нескольких процессов, следствием которых может явиться образование других молекул или структур, замедляющих испарение атомов Yb.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.М. Шикин. *Формирование, электронная структура и свойства низкоразмерных структур на основе металлов* (BBN, СПб, 2011), ISBN978-5-9651-0519-9
- [2] G. Cao, Y. Wang. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications* (World Scientific, 2011), v. 2, 596 p. DOI: 10.1142/7885
- [3] B. Kumanek, D.J. Janas. *Mater. Sci.*, **54**, 7397–7427 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03368-0>
- [4] Wang Xudong, Yao Chunhua, Fei Wang, Zhaodong Li, Small, **13** (42), 1702240 (2017). DOI:10.1002/smll.201702240
- [5] Yue Zhu, Lele Peng, Zhiwei Fang, Chunshuang Yan, Xiao Zhang, Guihua Yu. *Adv. Mater.*, **30** (15), 1706347 (2018).
- [6] K.E. Sapsford, W.R. Algar, L. Berti, K.B. Gemmill, B.J. Casey, E. Oh, M.H. Stewart, I.L. Medintz. *Chem. Rev.*, **113** (3), 1904–2074 (2013).
- [7] E. Wetterskog, M. Agthe, A. Mayence, J. Grins, D. Wang, S. Rana, A. Ahniyaz, G. Salazar-Alvarez, L. Bergström. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **15** (5), 055010 (2014). DOI:10.1088/1468-6996/15/5/055010
- [8] M. Grzelczak, J. Vermant, E.M. Furst, L.M. Liz-Marzán. *ACS Nano*, **4** (7), 3591–3605 (2010). DOI:10.1021/nn100869j
- [9] X. Huang, R. Gonzalez-Rodriguez, R. Rich, Z. Gryczynski, J.L. Coffey. *Chem. Commun.*, **49** (51), 5760–5762 (2013). DOI:10.1039/C3CC41913D
- [10] N.W. Hendrickx, W.I.L. Lawrie, M. Russ, F. van Riggelen, S.L. de Snoo, R.N. Schouten, A. Sammak, G. Scappucci, M. Veldhorst. *Nature*, **591**, 580 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03332-6>
- [11] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ*, **57** (9), 1822 (2015).
- [12] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *ЖТФ*, **91** (7), 1189 (2021).
- [13] R.A. Andrievski. *J. Mater. Sci.*, **49**, 1449 (2014). DOI: 10.1007/s10853-013-7836-1
- [14] F. Gonzales, J.L. de Segovia. *Vacuum*, **37**, 461 (1987).
- [15] X.L. Zhou, J.M. White. *Appl. Surf. Sci.*, **35**, 435 (1989).
- [16] Э. Зенгуил. *Физика поверхности*, пер. с англ. (Мир, М., 1980), с. 251.
- [17] Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков. *Испарение оксидов* (Наука, М., 1997), с. 501.
- [18] R.E. Honig. *RCA Rev.*, **23** (4), 56 (1962).
- [19] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *ФТТ*, **54** (12), 1988 (2012).