

13,12

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия нанопленок иттербия с адсорбированным на их поверхности кислородом

© М.В. Кузьмин, М.А. Митцев

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

E-mail: m.kuzmin@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 10 марта 2022 г.

В окончательной редакции 10 марта 2022 г.

Принята к публикации 12 марта 2022 г.

Впервые исследованы рентгеновские фотоэлектронные спектры пленок иттербия нанометровой толщины вместе с нанесенными на их поверхность слоями адсорбированных молекул кислорода. Обнаружено, что спектры содержат пики двух- и трехвалентного иттербия. Величина отношения интенсивности этих пиков возрастает при увеличении толщины пленок (размерный эффект). Показано, что указанные особенности фотоэлектронных спектров являются результатом формирования при ионизации $4f$ -уровня атомов Yb фотонами с энергией 1253.6 eV двух конечных состояний, соответствующих двух- и трехвалентному иттербию, тогда как при использовании фотонов с энергией 142 eV реализуется только одно из них — трехвалентное.

Ключевые слова: иттербий, нанопленки, адсорбированные молекулы, электронное состояние, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.21883/FTT.2022.07.52576.309

1. Введение

Ранее в целом ряде работ было исследовано влияние адсорбированных молекул на состоянии пленок нанометровой толщины (см., например, [1–8]). В частности, в некоторых из этих работ [7,8] было установлено, что недиссоциативная адсорбция молекул монооксида углерода и кислорода на нанопленках редкоземельного металла иттербия сопровождается переходом его из двухвалентного состояния в трехвалентное, т.е., переходом вида $[\text{Xe}]4f^{14}6s^2 \rightarrow [\text{Xe}]4f^{13}5d6s^2$, где $[\text{Xe}]$ — электронная конфигурация атома ксенона. Анализ использованных в этих работах экспериментальных методов и полученных с их помощью результатов показал, что в рассматриваемых исследованиях реально изучалось влияние адсорбатов примерно на ~ 10 монослоев (ML) иттербия, ближайших к адсорбированным молекулам. Эти ограничения определяются глубиной выхода электронов, анализируемых с помощью использованных в работах экспериментальных методов: фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения и электронной оже-спектроскопии. В первом из этих методов кинетическая энергия детектируемых электронов составляла ~ 125 – 138 eV, а во втором — 170 – 180 eV. Согласно кривой зависимости длины свободного пробега электронов λ от их энергии [9], эта величина равна примерно 6.0 – 6.5 Å. Такая величина λ дает возможность получать информацию примерно о десяти слоях нанопленок иттербия, ближайших к адсорбированным молекулам.

Одним из путей увеличения глубины анализа нанопленок является повышение энергии характеристических

электронов, создаваемых при взаимодействии фотонов с объектом исследования. Такой вывод вытекает из универсальной кривой зависимости длины свободного пробега электронов от их энергии. Очевидно, что увеличение энергии электронов может быть достигнуто путем увеличения энергии фотонов, выбивающих электроны из анализируемого твердого тела. Одним из путей достижения этого увеличения является использование рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). В одном из вариантов этого метода, как известно, используется характеристическое рентгеновское излучение, энергия которого равна 1253.6 eV, если используется $K\alpha$ -линия магниевого анода, и 1486.6 eV в случае $K\alpha$ -линии алюминиевого анода. Целью настоящей работы было с помощью метода РФЭС исследовать влияние адсорбированных молекул на электронное состояние нанопленок иттербия. При этом ставилась задача уделить особое внимание глубине, на которую в нанопленках распространяется влияние адсорбированных молекул.

2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились *in situ* с помощью сверхвысоковакуумной (СВВ) установки с базовым давлением ниже $1 \cdot 10^{-10}$ Torr, включающей три отдельные СВВ-камеры, которые были предназначены для ввода, приготовления и характеристики образцов, имели индивидуальные системы откачки и были соединены системой транспортировки держателя образца. В качестве подложек использовались кремниевые образцы размером

$10 \times 5 \times 0.4$ mm, вырезанные из пластин, легированных фосфором (*n*-тип), с удельным сопротивлением $\sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$. После ввода в установку кремниевые образцы подвергались повторяющимся быстрым нагревам до 1550 K для очистки поверхностей от чужеродных примесей. Нагрев осуществлялся путем пропускания постоянного тока через образец. Температура определялась с помощью оптического пирометра марки Minolta Land Ciclops 152. После очистки образцов наблюдалась дифракционная картина (7×7) с четкими рефлексами от их поверхностной реконструкции. Чистота поверхности контролировалась с помощью метода РФЭС. Нанопленки иттербия создавались на атомарно-чистой подложке Si(111)(7×7) путем напыления металла из испарителя, нагреваемого с помощью вольфрамовой спирали. Скорость напыления составляла один ML в минуту. Температура образца при этом поддерживалась равной 300 K. За 1 ML была принята величина $7.84 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, равная концентрации атомов кремния на нереконструированной поверхности Si(111). Как показано ранее [10], нанопленки иттербия, полученные на Si(111) при указанных условиях, имеют очень высокую однородность по толщине, и перемешивание в области границ раздела нанопленок с кремнием практически отсутствует.

Адсорбция молекул O_2 на нанопленках иттербия проводилась в камере подготовки образцов при 300 K путем напуска молекулярного кислорода и выдержки образцов при давлении $2 \cdot 10^{-7}$ Torr. Доза составляла 100 Langmuir (L, $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$). Согласно полученным ранее результатам [11], при данной дозе на поверхности нанопленок иттербия происходит насыщение слоя адсорбированных молекул кислорода. После приготовления описанным выше методом структуры вида Yb–Si(111) и O_2 –Yb–Si(111) передавались в аналитическую камеру для их последующего исследования.

Аналитическая камера была оборудована рентгеновским фотоэлектронным спектрометром с полусферическим коническим энергоанализатором EA 125 фирмы Omicron (Германия). Для возбуждения фотоэлектронов из исследуемых образцов использовался магниевый анод (энергия квантов $h\nu$, как уже указывалось в разделе 1, равна 1253.6 eV), так как ширина его $K\alpha$ -линии (0.7 eV) меньше, чем в случае алюминиевого анода (0.85 eV). До исследования образцов рентгеновская трубка была тщательно обезгажена. Во время регистрации спектров давление в аналитической камере всегда было ниже, чем $1 \cdot 10^{-9}$ Torr. Энергетическое разрешение анализатора составляло 1.0 eV. Фотоэлектронные спектры регистрировались при нормальном угле эмиссии электронов с поверхности образца. Для калибровки шкалы энергий приводимых в статье спектров использовался пик Si 2*p* для чистой поверхности кремниевого образца (энергия связи равна 99.3 eV). Значения энергии связи на этой шкале отсчитываются относительно энергии уровня Ферми.

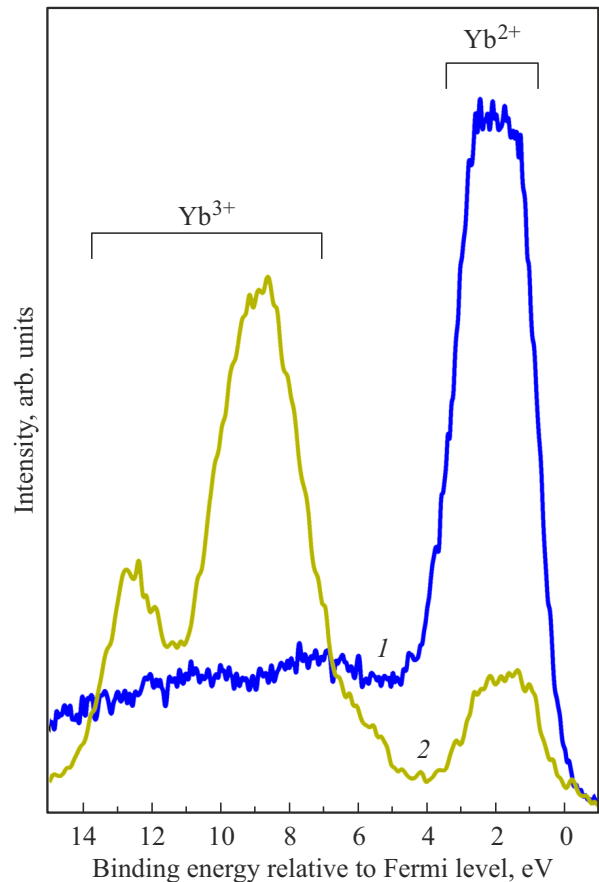


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры нанопленок иттербия с поверхностями двух типов: 1 — на поверхности отсутствуют молекулы кислорода (атомарно-чистая поверхность), 2 — на поверхности сформирован адсорбированный слой молекул кислорода (доза 100 L). Горизонтальными линиями над спектрами отмечены участки на шкале энергий, которые соответствуют эмиссии из двух- (Yb^{2+}) и трехвалентных (Yb^{3+}) состояний атомов иттербия. Толщина нанопленок равна 16 ML.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены два вида фотоэлектронных спектров пленок иттербия толщиной 16 ML. Спектр 1 получен для нанопленок, когда на их поверхности нет адсорбированных молекул. Видно, что этот спектр содержит один широкий максимум. Положение этого максимума на шкале энергий связи (~ 2 eV) дает возможность однозначно интерпретировать его как пик, соответствующий фотоионизации 4*f*-уровня двухвалентного иттербия [12].

Спектр претерпевает существенные изменения, если на поверхность нанопленок иттербия той же толщины нанести слой адсорбированных молекул кислорода (доза молекул 100 L). Теперь он уже содержит несколько характерных особенностей (рис. 1, спектр 2). Одной из них является пик с энергией ~ 2 eV, соответствующий двухвалентному иттербию Yb^{2+} , а две другие особенно-

сти — пики с энергиями 8.9 и 12.6 eV, соответствующие трехвалентному Yb^{3+} [12].

На первый взгляд, спектр 2 рис. 1 противоречит результатам, полученным ранее с помощью электронной Оже-спектроскопии [7] и фотоэлектронной спектроскопии в том ее варианте, когда для возбуждения фотоэлектронов используется синхротронное излучение (энергия квантов 142 eV) [13]. Указанными методами было установлено, что при адсорбции молекул O_2 на поверхности нанопленок иттербия различной толщины происходит валентный переход $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, в результате которого полностью исчезает сигнал двухвалентного иттербия и появляется сигнал трехвалентного. Существенным при этом является то, что глубина, на которую внутрь пленок распространяется этот переход, превышает глубину, которую могут анализировать используемые методы (~ 10 ML). Было показано также, что валентный переход индуцируется молекулами кислорода, находящимися на поверхности нанопленок в молекулярной форме [7].

Чтобы разрешить указанное противоречие, были исследованы рентгеновские фотоэлектронные спектры нанопленок иттербия различной толщины вместе с нанесенным на их поверхность слоем адсорбированных

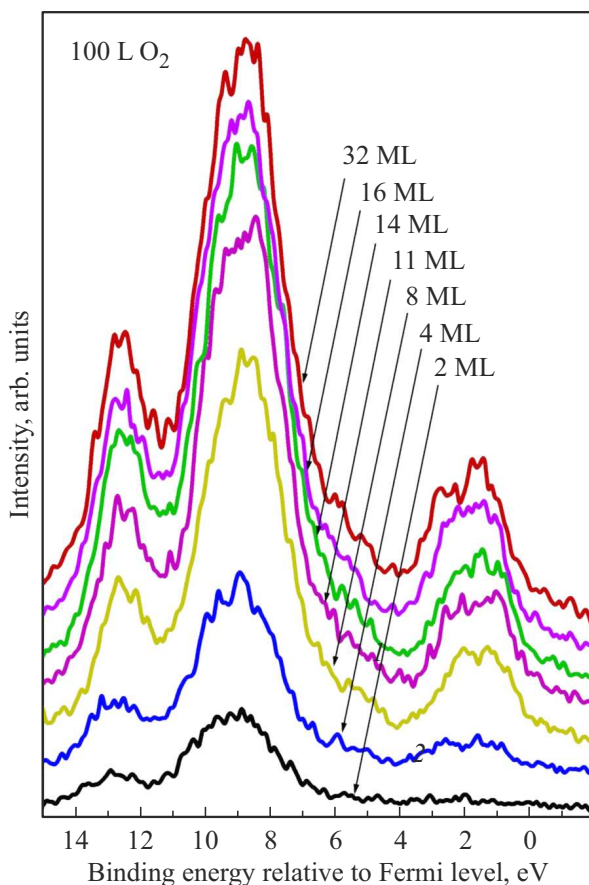


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры структур $\text{O}_2\text{-Yb-Si}(111)$ при различных толщинах (от 2 до 32 ML) нанопленок иттербия. Доза кислорода равна 100 L.

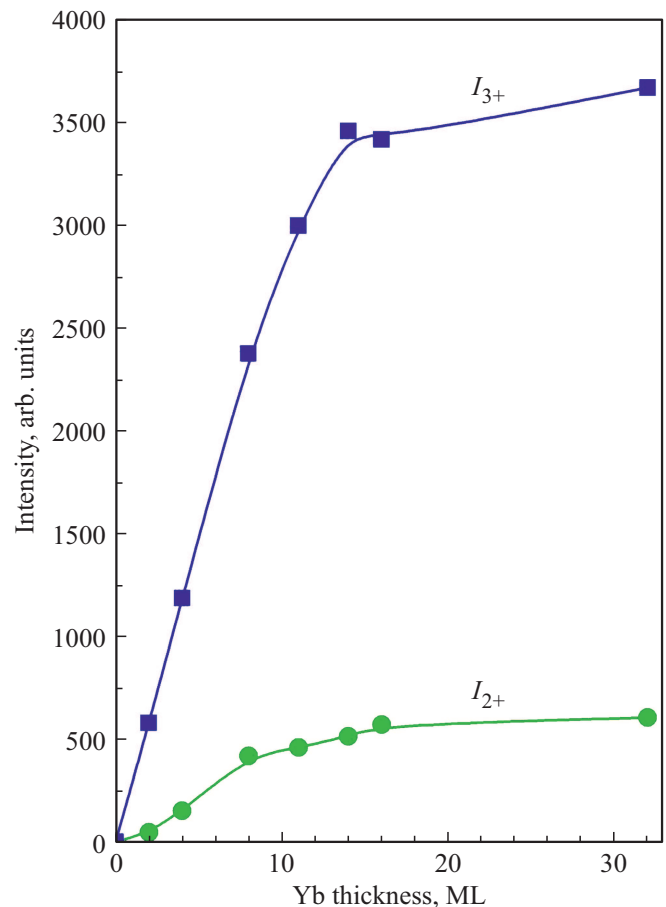


Рис. 3. Зависимости интенсивности сигналов от атомов иттербия в двухвалентном (I_{2+}) и трехвалентном (I_{3+}) состояниях от толщины нанопленки в структурах $\text{O}_2\text{-Yb-Si}(111)$.

молекул O_2 . Полученные спектры показаны на рис. 2. Из него следует ряд важных выводов. Во-первых, особенности, обусловленные иттербием как в двухвалентном, так и трехвалентном состоянии, присутствуют в спектрах структур $\text{O}_2\text{-Yb-Si}(111)$ при всех исследованных в настоящей работе толщинах пленок (от 2 до 32 ML). Во-вторых, интенсивности сигналов двух- и трехвалентного иттербия возрастают при увеличении толщины. И наконец, в-третьих, фотоэмиссия из трехвалентного состояния иттербия является доминирующей при всех толщинах.

Для количественного анализа интенсивности сигналов двух- и трехвалентных атомов иттербия (I_{2+} и I_{3+} соответственно) из спектров вычитался фон с помощью метода Ширли (Shirley) [14], и затем вычислялись площади под графиками в интервале энергий 0–4 eV для состояния Yb^{2+} и 4–15 eV для состояния Yb^{3+} . Полученные таким образом значения I_{2+} и I_{3+} представлены в виде зависимостей от толщины пленки иттербия на рис. 3. Из него сразу можно сделать вывод, что обе зависимости имеют очень сходный характер. Так, в частности, на начальном участке (до 8 ML) величины I_{2+} и I_{3+} возраст-

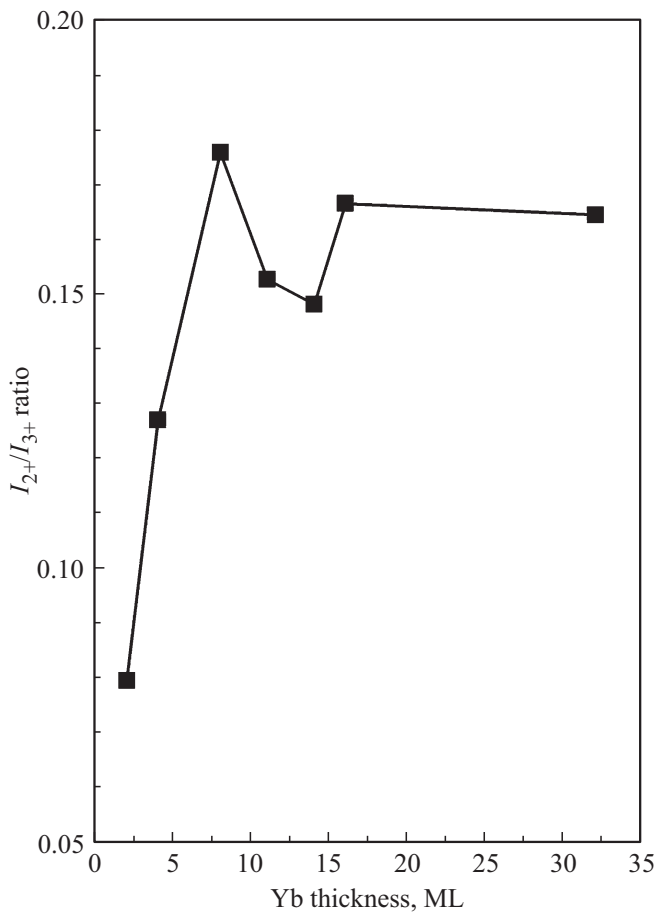


Рис. 4. Зависимость отношения I_{2+}/I_{3+} от толщины нанопленки для структур $O_2-Yb-Si(111)$.

тают с увеличением толщины нанопленки практически линейно. Для более же толстых нанопленок увеличение интенсивности сигналов вначале замедляется и, наконец, при толщинах ≥ 16 ML сигналы практически не зависят от количества монослоев в пленке, т.е., зависимости достигают насыщения.

Для понимания природы особенностей фотоэлектронных спектров структур $O_2-Yb-Si(111)$ важное значение также имеет зависимость от толщины отношения интенсивностей I_{2+}/I_{3+} . Эта зависимость приведена на рис. 4. Видно, что отношение сигналов I_{2+}/I_{3+} возрастает при увеличении толщины. Этот рост происходит в интервале толщин 0–16 ML. Дальнейшее увеличение толщины к росту отношения I_{2+}/I_{3+} уже не приводит.

Сопоставление всех экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, с результатами предыдущих исследований, и, в частности, вытекающее из него отмеченное выше кажущееся противоречие между ними, дает возможность предположить, что особенности в спектрах рис. 2 соответствуют двум конечным состояниям атомов иттербия — $4f^{12}5d6s^2$ и $4f^{13}6s^2$. В одном (первом) из них иттербий находится в трехвалентном состоянии, а в другом — в двухвалентном. Такая двойственность

является отражением того факта, что после удаления фотоном основного электрона валентный электрон в атоме может оказаться в основном состоянии, но может находиться и на возбужденном уровне („встряхивание (shake-up)“ электрона [15]). Попутно отметим, что интенсивные пики-спутники, обусловленные эффектами встряхивания, ранее уже отмечались в $4f$ -спектрах некоторых соединений редкоземельных металлов, имеющих неспаренные электроны на $4f$ -оболочках [15]. В исследуемых в настоящей работе структурах вида $O_2-Yb-Si(111)$ при фотоэмиссии $4f$ -электронов основным конечным состоянием атомов Yb является трехвалентное ($4f^{12}5d6s^2$), а возбужденным — двухвалентное ($4f^{13}6s^2$). Учитывая, что начальным состоянием атомов иттербия в структурах Yb–Si(111) и $O_2-Yb-Si(111)$ является двухвалентная ($4f^{14}6s^2$) и трехвалентная ($4f^{13}5d6s^2$) конфигурация соответственно и что валентный переход $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ в нанопленках происходит в результате адсорбции молекул O_2 на их поверхности, можно предположить, что оба указанных состояния близки по энергии, и поэтому в спектрах РФЭС, полученных в настоящей работе для структур $O_2-Yb-Si(111)$, наблюдается не только трехвалентное, но также и двухвалентное конечное состояние (рис. 2).

Количественную оценку различия в энергиях двух- и трехвалентного состояний иттербия можно сделать на основе анализа фотоэмиссии $4f$ -электронов из структур Yb–Si(111) и $O_2-Yb-Si(111)$ при их облучении монохроматическими фотонами с энергией $h\nu$. Для структуры Yb–Si(111) закон сохранения энергии для такого процесса можно записать в виде [9]:

$$h\nu + E_i(Yb[4f^{14}6s^2]) = E_{kin} + E_f(Yb[4f^{13}6s^2]), \quad (1)$$

где $E_i(Yb[4f^{14}6s^2])$ и $E_f(Yb[4f^{13}6s^2])$ — полные энергии соответственно начального и конечного состояний атома иттербия, E_{kin} — кинетическая энергия фотоэлектрона, испускаемого с $4f$ -оболочки в вакуум. Для системы $O_2-Yb-Si(111)$, как уже отмечалось выше, появляются уже два возможных канала фотоэмиссии с $4f$ -уровня. Для них законы сохранения энергии имеют следующий вид

$$h\nu + E_i(Yb[4f^{13}5d6s^2]) = E'_{kin} + E_f(Yb[4f^{12}5d6s^2]), \quad (2)$$

$$h\nu + E_i(Yb[4f^{13}5d6s^2]) = E''_{kin} + E_f(Yb[4f^{13}6s^2]), \quad (3)$$

где $E_i(Yb[4f^{13}5d6s^2])$ — полная энергия начального состояния атома иттербия в структуре $O_2-Yb-Si(111)$, $E_f(Yb[4f^{12}5d6s^2])$ и $E_f(Yb[4f^{13}6s^2])$ — полные энергии конечных состояний, E'_{kin} и E''_{kin} — кинетические энергии электронов, эмитируемых с $4f$ -уровня.

Вычитая уравнение (1) из (3), можно получить величину различия в энергиях начальных состояний трех- и

двухвалентных атомов иттербия для нанопленки толщиной 16 ML:

$$\begin{aligned} \Delta E_i &= E_i(\text{Yb}[4f^{13}5d6s^2]) - E_i(\text{Yb}[4f^{14}6s^2]) \\ &= E''_{\text{kin}} - E'_{\text{kin}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Эта величина может быть определена из рис. 1. Она составляет ~ 0.24 eV. Полученное значение согласуется с результатами расчетов, приведенных в работе [16]. Согласно им, различие в энергиях двух- и трехвалентного состояний в металлическом иттербии составляет ~ 10 kcal/mol, что соответствует ~ 0.43 eV. Ясно, что столь малое различие в энергиях двух электронных конфигураций атомов иттербия и объясняет, почему в нанопленках этого редкоземельного элемента происходит валентный переход при адсорбции различных молекул на его поверхности, затрагивающий значительное число слоев пленки.

Аналогичным образом из анализа уравнений (2) и (3) можно получить данные об энергетическом различии двух- и трехвалентных конечных состояний атомов иттербия в структурах $\text{O}_2\text{-Yb-Si}(111)$. Оно равно

$$\begin{aligned} \Delta E_f &= E_f(\text{Yb}[4f^{12}5d6s^2]) - E_f(\text{Yb}[4f^{13}6s^2]) \\ &= E''_{\text{kin}} - E'_{\text{kin}} \end{aligned} \quad (5)$$

Значение ΔE_f было определено из спектров на рис. 2. Оно составляет $\sim 7.0\text{--}7.1$ eV (предполагалось, что E'_{kin} равна кинетической энергии электронов, которая соответствует наиболее интенсивному максимуму состоящей из нескольких мультиплетов фотоэлектронной линии, обусловленной трехвалентным иттербием).

Из сравнения результатов настоящей работы с данными, полученными с помощью фотоэлектронной спектроскопии с применением синхротронного излучения [13], вытекает и еще один физически важный вывод. Состоит он в том, что если при энергии фотонов 1253.6 eV отмеченное выше „встряхивание“ валентных электронов происходит, в результате чего наблюдаются два конечных состояния, то при $h\nu = 142$ eV (синхротронное излучение) реализуется только одно, трехвалентное, конечное состояние.

Предложенная трактовка полученных с помощью РФЭС результатов полностью согласуется с выводами, сделанными в предыдущих исследованиях: иттербий в нанопленках при адсорбции на их поверхности достаточной дозы молекул кислорода полностью переходит из двухвалентного в трехвалентное состояние. Глубина, на которую адсорбированные молекулы модифицируют иттербий, может быть оценена на основании следующего. Сигнал двухвалентного иттербия может являться, как уже отмечалось выше, частичным результатом ионизации атомов Yb, находящихся в трехвалентном состоянии. Но этот же сигнал, в принципе, может генерироваться и при ионизации атомов Yb, находящихся в пленке на большой глубине, т.е., не перешедших в трехвалентное состояние

под действием молекул кислорода, находящихся на поверхности нанопленок. С этой точки зрения тот факт, что зависимости рис. 3 и 4 переходят в насыщение одновременно при одной и той же толщине 16 ML, указывает на то, что метод РФЭС позволяет анализировать пленки иттербия на такую глубину. Кроме того, отмеченный выше аналогичный ход зависимостей интенсивностей Yb^{2+} и Yb^{3+} свидетельствует о том, что глубина модификации нанопленок иттербия адсорбированными молекулами O_2 превышает 16 ML. Это является аномально большой величиной. Она обусловлена тем, что, как показал количественный анализ экспериментальных результатов, двух- и трехвалентные конфигурации иттербия в структурах $\text{O}_2\text{-Yb-Si}(111)$ близки по энергии.

4. Заключение

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы спектры пленок иттербия нанометровой толщины вместе с нанесенными на их поверхность слоями адсорбированных молекул кислорода. Найдено, что спектры содержат пики двух- и трехвалентного иттербия. Величина отношения интенсивности этих пиков возрастает при увеличении толщины пленок (размерный эффект). Показано, что указанные особенности фотоэлектронных спектров являются результатом формирования при фотоионизации атомов Yb двух конечных состояний, соответствующих двух- и трехвалентному иттербию. Определено различие в энергиях двух- и трехвалентных начальных состояний. Оно составляет ~ 0.24 eV. Аналогичная величина для конечных состояний равна $\sim 7.0\text{--}7.1$ eV. Полученные результаты дают возможность также определить глубину модификации нанопленок иттербия адсорбированными молекулами O_2 . Она превышает 16 ML.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B. Yang, X. Lin, H.-J. Gao, N. Nilius, H.-J. Freund. *J. Phys. Chem. C* **114**, 19, 8997 (2010).
- [2] L. Zhu, L. Zhang, A.V. Virkar. *J. Electrochem. Soc.* **165**, 3, F232 (2018).
- [3] Z.-H. Qin, M. Lewandowski, Y.-N. Sun, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 13, 134019 (2009).
- [4] E.L. Wilson, Q. Chen, W.A. Brown, G. Thornton. *J. Phys. Chem. C* **111**, 38, 14215 (2007).
- [5] P. Jakob, A. Schlappa. *Surf. Sci.* **601**, 17, 3556 (2007).
- [6] F. Voigts, F. Bebensee, S. Dahle, K. Volgmann, W. Maus-Friedrichs. *Surf. Sci.* **603**, 1, 40 (2009).

- [7] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **57**, 9, 1822 (2015).
- [8] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ЖТФ **89**, 7, 1086 (2019).
- [9] Л. Фелдман, Д. Майер. Основы анализа поверхности и тонких пленок. Пер с англ. Мир, М. (1989). 342 с.
- [10] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ЖТФ **91**, 7, 1189 (2021).
- [11] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **53**, 6, 1224 (2011).
- [12] L.I. Johansson, J.W. Allen, I. Lindau, M.H. Necht, S.V.M. Hagström. Phys. Rev. B **21**, 4, 1408 (1980).
- [13] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. Письма в ЖТФ **38**, 21, 22 (2012).
- [14] D.A. Shirley. Phys. Rev. B **5**, 12, 4709 (1972).
- [15] Д. Бриггс, Дж.К. Ривьер. В сб.: Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. Мир, М. (1987). 600 с.
- [16] V. Johansson. Phys. Rev. B **19**, 12, 6615 (1979).

Редактор Е.В. Толстякова