

Взаимодействие пленок иттербия нанометровой толщины, выращенных на вольфрамовых подложках, с кислородом

© 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 28 июня 2011 г.)

С помощью электронной Оже-спектроскопии, термодесорбционной спектроскопии и метода измерения контактной разности потенциалов изучено взаимодействие пленок иттербия нанометровой толщины, напыленных на вольфрамовые подложки, с кислородом. Показано, что при комнатной температуре в результате указанного взаимодействия оксид не образуется. Вместо оксида на поверхности нанопленок иттербия формируется хемосорбированный слой недиссоциировавших молекул O_2 . Этот слой модифицирует иттербий. В результате этой модификации иттербий переходит из двухвалентного в трехвалентное состояние.

Работа выполнена по Программе фундаментальных исследований президиума РАН № 21 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“ (раздел 2: наноматериалы).

1. Введение

В целом ряде работ, выполненных в различные годы [1–7], изучались электронные свойства пленок иттербия после их взаимодействия с кислородом. Пленки выращивались, как правило, на металлических подложках. При этом толщина пленок и температуры, при которых они создавались, в соответствующих статьях не указываются. Результаты изучения электронных свойств обычно трактуются как соответствующие оксидам или поверхностным оксидам. Однако, как показали исследования, проведенные авторами настоящей статьи, такой подход оказался неприемлемым для пленок иттербия, выращенных на поверхности кремния $Si(111)7 \times 7$ при комнатной температуре. Так, было показано [8,9], что при помещении пленок иттербия в атмосферу кислорода при давлении последнего $\approx 10^{-7} - 10^{-6}$ Торр их окисления не происходит. Вместо этого на поверхности пленок создается адсорбированный слой недиссоциированных молекул O_2 , который модифицирует свойства иттербия на значительную глубину (около 10 монослоев).

Для того чтобы убедиться, что выводы авторов настоящего сообщения справедливы и для пленок иттербия, выращенных на металлических подложках, в настоящей работе были исследованы слои этого металла, осажденные на вольфрам.

2. Методика эксперимента

В качестве подложек в работе использовались ленты шириной 2 мм, вырезанные из вольфрамовой фольги, толщиной $5 \cdot 10^{-3}$ см. Как известно [10,11], поверхность таких лент после прогрева при высоких температурах образована достаточно крупными кристаллитами, грань (100) которых ориентирована параллельно поверх-

ности. Ленты обезуглероживались прогревом в атмосфере кислорода при давлении последнего 10^{-6} Торр.

Иттербий наносился на поверхность лент, как правило, при комнатной температуре (RT) путем испарения его из танталовых ампул. Давление в вакуумной камере во время его испарения не превышало $3 \cdot 10^{-9}$ Торр. Скорость напыления обычно составляла $7.7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ или около 0.92 монослоя (ML) в min. Максимальная толщина пленок $d(\text{Yb})$ была равна 16 ML (около 6 nm).

Исследования проводились с помощью 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 работы выхода этой же подложки, покрытой тонкими пленками (ϕ). Все перечисленные методы были реализованы в сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением $4 \cdot 10^{-11}$ Торр, описанной в [12]. В этой установке термодесорбционные спектры регистрировались с помощью секторного 90° магнитного масс-спектрометра.

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

Указанными выше методиками исследовались пленки иттербия, осажденные на подложки при комнатной температуре, до их помещения в атмосферу кислорода и после этого. Кроме того, изучались структуры, создаваемые при RT путем поочередного осаждения на поверхность подложек одного ML иттербия, затем слоя кислорода и т.д. При этом предполагалось, что при последующем прогреве такой структуры на поверхности образуется полуторный оксид Yb_2O_3 .

3. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 представлены Оже-спектры иттербия: для случая, когда на его поверхности нет адсорбированных молекул O_2 (спектр 1), и спектр 2, полученный после адсорбции на иттербии молекул кислорода (доза кислорода 360 Лэнгмюр (L) ($1 L = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$). Видно, что адсорбция кислорода приводит к существенной перестройке спектров: вместо двух Оже-пигов *A* и *B* появляется один пик *C*. Кроме того, левее пика *C* возникает серия типов *D*, *E* и *F*, смещенных в сторону меньших энергий на величину, кратную 15 эВ. Это пики плазмонных потерь, соответствующих трехвалентному иттербию [4]. Характерно, что спектр 2 в точности совпадает со спектрами, которые были зафиксированы нами после адсорбции кислорода и оксида углерода на пленках иттербия, выращенных на поверхности кремния Si(111) 7×7 при RT. В наших работах [8,9,13,14] спектры трактовались как спектры, соответствующие трехвалентному иттербию. Переход в трехвалентное состояние рассматривался как результат модификации иттербия адсорбированными на его поверхности молекулами кислорода или оксида углерода.

Указанная выше трактовка Оже-спектров может быть использована и для объяснения природы спектров, приведенных на рис. 1. Для того чтобы ее подтвердить, был

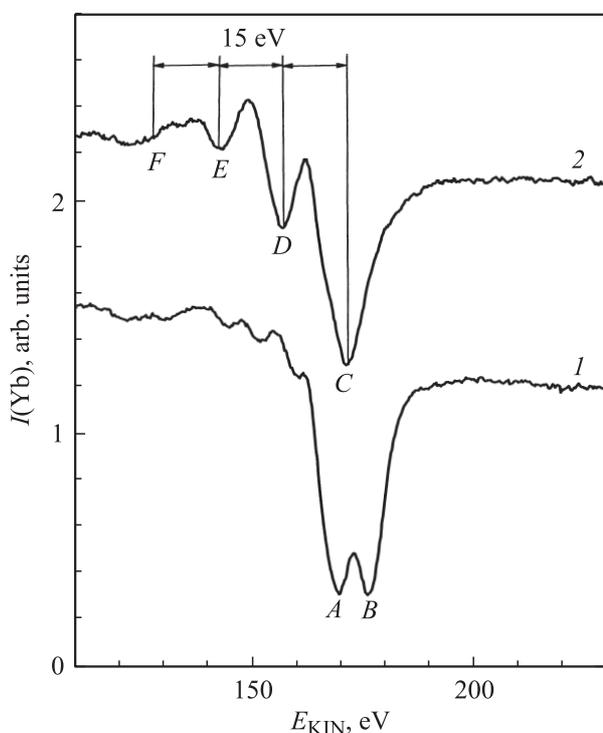


Рис. 1. 1 — Оже-спектр пленок иттербия, толщиной 8 ML, напыленных на вольфрамовые подложки при RT; 2 — Оже-спектр таких же по толщине пленок иттербия после адсорбции на их поверхности молекул O_2 . *I* — интенсивность оже-сигнала.

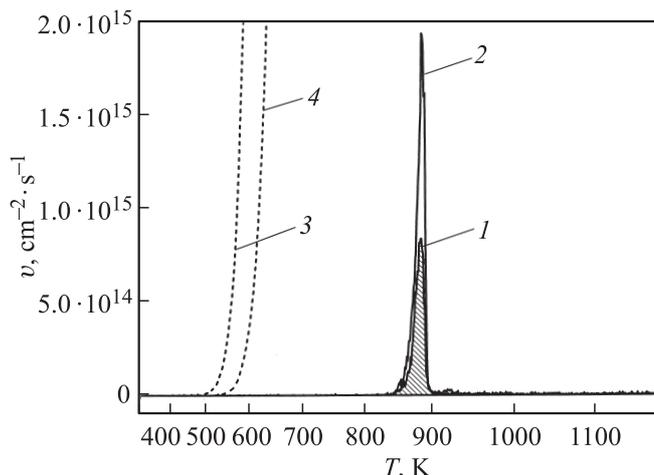


Рис. 2. ТД-спектры для пленок иттербия, напыленных на поверхность вольфрамовых подложек при RT: 1 — спектр для $d(\text{Yb}) = 8 \text{ ML}$; 2 — спектр для $d(\text{Yb}) = 16 \text{ ML}$; 3 и 4 — температурные зависимости скорости испарения иттербия, рассчитанные по значениям давлений его паров в [15] и [16] соответственно. *v* — скорость испарения атомов Yb с поверхности.

использован метод ТДС. С его помощью регистрировались термодесорбционные (ТД) спектры для структур двух типов: Yb-W и $\text{O}_2\text{-Yb-W}$. На рис. 2 приведены ТД спектры структур Yb-W для $d(\text{Yb}) = 8$ и 16 ML. На этом же рисунке приведены скорости испарения иттербия, рассчитанные по давлению его равновесных паров. Значения равновесных давлений взяты из двух источников [15,16]. Видно, что рассчитанные по данным разных источников температурные зависимости скорости испарения значительно отличаются друг от друга. Но все они сдвинуты относительно ТД-спектров структур Yb-W в сторону гораздо более низких температур. Это свидетельствует о том, что вольфрамовая подложка оказывает существенное воздействие на состояние нанесенных на нее нанопленок иттербия. Это воздействие приводит к замедлению его испарения.

На рис. 3 приведены ТД-спектры структур Yb-W для $d(\text{Yb}) = 8 \text{ ML}$ (спектр 1) и структур $\text{O}_2\text{-Yb-W}$ для $d(\text{Yb}) = 8$ и 16 ML (спектры 2 и 3 соответственно). Видно, что спектры структур $\text{O}_2\text{-Yb-W}$ содержат три пика с максимумами при 900, 950 и 1930 К. Самый низкотемпературный из этих пиков смещен на 15 К относительно пика структур Yb-W в сторону высоких температур. Можно предполагать, что этот пик обусловлен испарением атомов Yb из нанослоя иттербия, модифицированного кислородом. Эта модификация и приводит к его смещению относительно пика 1 в область более высоких температур. Высокотемпературный же пик обусловлен, по-видимому, испарением атомов Yb из полуторного оксида Yb_2O_3 , который формируется в процессе регистрации ТД-спектров: при высоких температурах хемосорбированный кислород вступает в реакцию с иттербием, образуя оксид. Количество последнего будет

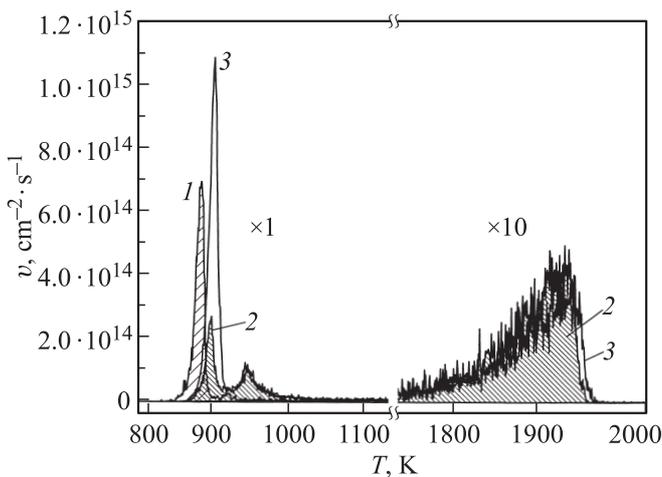


Рис. 3. ТД-спектры структур Yb–W и O₂–Yb–W: 1 — спектр структур Yb–W с $d(\text{Yb}) = 8 \text{ ML}$; 2 — спектр структур O₂–Yb–W, доза O₂ — 360 L, $d(\text{Yb}) = 8 \text{ ML}$; 3 — спектр структур O₂–Yb–W, доза O₂ — 360 L, $d(\text{Yb}) = 16 \text{ ML}$. v — скорость испарения атомов Yb с поверхности.

зависеть от имевшегося до реакции кислорода, т. е. будет определяться заселенностью хемосорбированного слоя. Если эта заселенность при одной и той же дозе кислорода слабо зависит от толщины пленок иттербия, то тогда величина высокотемпературного пика ($T = 1930 \text{ K}$) в ТД-спектрах структур O₂–Yb–W будет одной и той же для пленок иттербия различной толщины. Спектры, приведенные на рис. 3, подтверждают этот вывод. Действительно, площади высокотемпературных пиков спектров 2 и 3 очень близки друг к другу. И это является еще одним свидетельством того, что кислород в структурах O₂–Yb–W локализован в хемосорбированном слое.

Предположение об образовании полупрозрачного оксида в процессе регистрации ТД-спектров дает возможность высказать некоторые соображения, касающиеся малоинтенсивного пика при $T = 950 \text{ K}$. Не исключено, что его появление связано с испарением атомов Yb, адсорбированных на поверхности полупрозрачного оксида. Если величина их энергии связи с поверхностью оксида превосходит аналогичную величину для атомов Yb, адсорбированных на поверхности вольфрама, то тогда и будет наблюдаться пик, лежащий при более высоких температурах.

Для проверки высказанных выше предположений относительно природы самого высокотемпературного пика были исследованы структуры, образующиеся на поверхности вольфрамовых лент при поочередном нанесении на них слоев иттербия и кислорода. Вначале на поверхность вольфрама наносился один монослой иттербия, а затем в вакуумную камеру напускался кислород до давлений $2 \cdot 10^{-6}$ Торр и в течение 180 s (доза 360 L) производилась адсорбция газа. После этого снова наносился монослой иттербия, и т. д. При таком методе создания слоистой структуры необходимо было убедиться, что не происходит вытеснение кислорода с поверхности

n -го слоя иттербия вновь наносимыми атомами Yb, т. е. что не происходит „всплывание“ кислорода и он все время концентрируется (сегрегирует) на поверхности слоистой структуры. Для этого были проведены специальные эксперименты. В этих экспериментах с помощью ЭОС прослеживалась зависимость амплитуды Оже-сигнала кислорода, осажденного на пленки иттербия ($d(\text{Yb}) = 16 \text{ ML}$), от количества нанесенного поверх этого кислорода атомов Yb. Схема создания структур иллюстрируется вставкой на рис. 4. На этом же рисунке приведены полученные экспериментальные результаты. Видно, что Оже-сигнал кислорода по мере напыления иттербия монотонно ослабевает, что свидетельствует об отсутствии сегрегации кислорода на поверхности слоистой структуры.

На рис. 5 приведен ТД-спектр слоистой структуры, имеющей 8 ML иттербия. Видно, что этот спектр содержит только один пик, максимум которого расположен при 1925 K. Передний фронт пика очень растянут; испарение атомов Yb фиксируется уже при температуре около 1300 K. Предполагалось, что такая затянута обусловлена тем, что в процессе нагрева при регистрации ТД-спектров происходит испарение тех атомов Yb, которые не успели вступить в реакцию, в результате которой на поверхности образуется полупрозрачный оксид Yb₂O₃. Однако прогрев слоистой структуры при $T = 1200 \text{ K}$ в течение 5 min до регистрации ТД-спектра его вида не изменил. Было также высказано предположение, что при нагреве с поверхности кроме атомов Yb испаряются молекулы (например, YbO или Yb₂O₃) и что при их ионизации электронным ударом в ионном источнике масс-спектрометра образуются ионы Yb⁺. Однако контрольные эксперименты показали, что при скоростях нагрева,

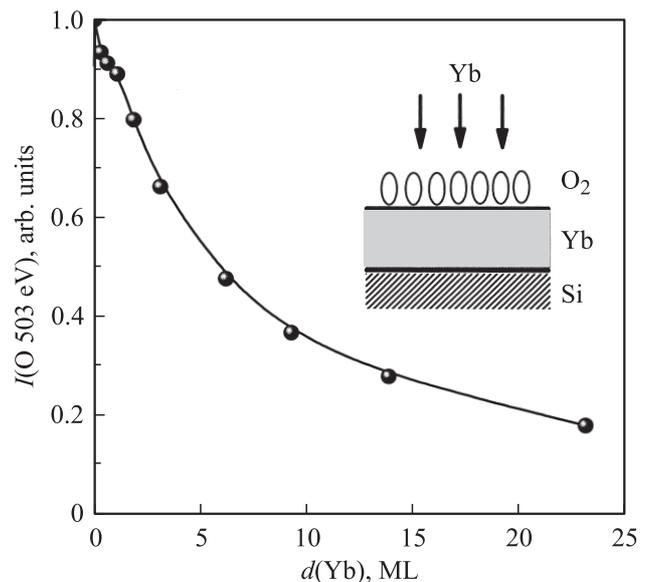


Рис. 4. Зависимость интенсивности Оже-сигнала кислорода, адсорбированного (доза 360 L) на пленках Yb с $d(\text{Yb}) = 16 \text{ ML}$, от количества осажденного на этот кислород иттербия.

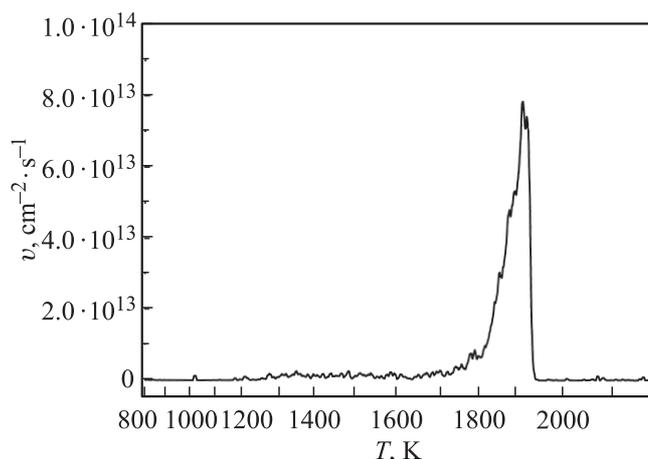


Рис. 5. ТД-спектр слоистых структур, сформированных путем последовательного осаждения на поверхность W-подложки при РТ монослоя иттербия, затем кислорода (доза 360L), затем снова слоя иттербия, и т.д. Количество монослоев иттербия — 8. v — скорость испарения атомов Yb с поверхности.

использованных в настоящей работе при регистрации ТД-спектров (~ 3 K/s), десорбции молекул не происходит. Поэтому природа затянутости ТД-пика (рис. 5) осталась невыясненной. Что же касается природы самого пика, то с достаточным основанием можно высказать предположение, что он обусловлен испарением иттербия из полупрозрачного оксида Yb_2O_3 . Во-первых, в работах, результаты которых обобщены в монографии [17], было показано, что равновесный пар над полупрозрачным оксидом состоит, в основном, из атомов Yb. Во-вторых, согласно оценочным данным испарение оксида Yb_2O_3 происходит при очень высоких температурах (выше 2000 K) [17]. В-третьих, спектры, подобные приведенному на рис. 5, наблюдаются только для слоистых структур, создаваемых по описанной выше технологии. В то же время для структур вида $\text{O}_2(\text{адс.})-\text{Yb}-\text{W}$ термодесорбционные спектры имеют совершенно иной вид: основная часть иттербия испаряется при сравнительно низких температурах, около 900 K (низкотемпературный пик, рис. 3), и только меньшая часть испаряется при высоких температурах, около 1930 K (высокотемпературный пик, рис. 3). Как уже отмечалось, этот пик обусловлен, по видимому, испарением атомов Yb из оксида, который образуется в результате реакции между иттербием, и хемосорбированным кислородом при высоких температурах.

Общий вывод, который вытекает из результатов, полученных в настоящей работе, и который в корне отличается от выводов, сделанных в упомянутых во введении работах, состоит в том, что при адсорбции кислорода на пленках иттербия при комнатной температуре оксид иттербия не образуется. При указанных условиях на поверхности пленок формируется хемосорбированный слой недиссоциированных молекул O_2 , который модифицирует нанослой иттербия. Такое заключение вытекает из анализа трансформаций Оже-спектров

иттербия, происходящих при адсорбции кислорода. Эти трансформации имеют точно такой же характер, как и те, что наблюдались нами при адсорбции кислорода и оксида углерода на нанопленках иттербия, выращенных на поверхности кремния $\text{Si}(111)7 \times 7$ [8,9,13,14]. В только что перечисленных работах они трактовались как отражение перехода иттербия из двухвалентного в трехвалентное состояние, стимулированного адсорбированными молекулами. Необходимым условием указанного перехода является адсорбция газов на поверхности в виде недиссоциировавших молекул [8,13]. Очевидно, что выводы, которые были сделаны нами для структур вида „хемосорбированный газ—Yb—Si(111)“, могут быть отнесены и к структурам $\text{O}_2-\text{Yb}-\text{W}$, исследованным в настоящей работе.

4. Заключение

Таким образом, полученные в работе экспериментальные результаты показывают, что при взаимодействии кислорода с пленками иттербия нанометровой толщины, осажденных на вольфрам при комнатной температуре, оксид не образуется. При указанных условиях на поверхности нанопленок иттербия формируется адсорбированный слой недиссоциированных молекул O_2 . Этот слой модифицирует иттербий. В результате этой модификации иттербий переходит из двухвалентного в трехвалентное состояние.

Список литературы

- [1] B.D. Padalia, J.K. Gimzewski, S. Affrosman, W.C. Lang, L.M. Watson, D.J. Fabian. *Surf. Sci.* **61**, 468 (1976).
- [2] L.I. Jochansson, J.W. Allen, I. Lindau, M.H. Hecht, S.B.M. Hagström. *Phys. Rev.* **B 21**, 1408 (1980).
- [3] G. Strasser, E. Bertel, F.P. Netzer. *J. Catalysis* **79**, 420 (1983).
- [4] F.P. Netzer, G. Strasser, J.A.D. Matthew. *Solid State Commun* **45**, 171 (1983).
- [5] Y. Takakuwa, S. Suzuki, T. Yokotsuka, T. Sagawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 687 (1984).
- [6] J. Schmidt-May, F. Gerken, R. Nyholm, L.C. Davis. *Phys. Rev.* **B 30**, 5560 (1984).
- [7] R. Meier, E. Weschke, A. Bievetski, C. Shüßler-Langeheine, Z. Hu, G. Kaindl. *Chem. Phys. Lett.* **292**, 507 (1998).
- [8] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *ФТТ* **52**, 1202 (2010).
- [9] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *ФТТ* **53**, 569 (2011).
- [10] F. Gonzales, J.L. de Segovia. *Vacuum* **37**, 461 (1987).
- [11] X.L. Zhou, J.M. White. *Appl. Surf. Sci.* **35**, 435 (1989).
- [12] T.V. Krachino, M.V. Kuzmin, M.V. Loginov, M.A. Mittsev. *Appl. Surf. Sci.* **182**, 115 (2001).
- [13] Свойства элементов. Ч. I. Физические свойства / Под ред. Г.В. Самсонова. Металлургия, М. (1976). 599 с.
- [14] The Characterization of High Temperature Vapours / Ed. J. Margrave. John Wiley & Sons. N. Y. (1967). 555 p.
- [15] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **51**, 795 (2009).
- [16] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *ФТТ* **52**, 577 (2010).
- [17] Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков. *Испарение оксидов*. Наука, М., (1997). 501 с.