

13,12

# Трансформация электронных Оже-спектров пленок иттербия нанометровой толщины, вызываемая адсорбированными молекулами монооксида углерода и кислорода

© 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 13 июля 2010 г.)

Изучена трансформация электронных Оже-спектров пленок иттербия нанометровой толщины, происходящая при хемосорбции на их поверхности молекул СО и О<sub>2</sub>. Показано, что адсорбция указанных молекул сопровождается коренной перестройкой электронной структуры нанопленок, в процессе которой 5*d*-уровень иттербия опускается ниже уровня Ферми. Это делает возможным переход одного электрона с 4*f*-уровня на 5*d*-уровень, который в свою очередь создает условия для гигантского резонанса 4*d* → 4*f* и следующего за ним суперперехода Костера–Кронига  $4d^9 4f^{14} \rightarrow 4d^{10} 4f^{12} + \text{Оже-электрон}$ , сопровождающегося эмиссией одного 4*f*-электрона в вакуум.

Полученные результаты показывают, что хемосорбированные на поверхности нанопленок молекулы могут вызывать качественные изменения свойств поверхности и объема этих пленок. Очевидно, что это открывает путь создания нанообъектов с заданными свойствами.

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований Президиума РАН № 21 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“.

## 1. Введение

В настоящее время уделяется огромное внимание исследованиям объектов нанометрового размера. В рамках этого направления значительный интерес представляет разработка методов направленного изменения свойств указанных объектов. Эти изменения могут вызываться хемосорбированными атомами и молекулами, наносимыми на их поверхность. Такое предположение основано на том, что указанные адсорбаты, как правило, связаны прочными связями с поверхностью нанообъекта, а потому способны оказывать значительное воздействие на его свойства.

Задачей настоящей работы было исследовать изменения в электронных Оже-спектрах нанопленок, вызываемые адсорбированными молекулами. Постановка такой задачи была обусловлена тем, что структура Оже-спектров тесно связана с электронной структурой изучаемых объектов. Поэтому, если при хемосорбции Оже-спектры будут трансформироваться, то анализ произошедших изменений может дать информацию об электронных процессах в исследуемых пленках, стимулированных молекулами адсорбата. Такая информация необходима для разработки методов направленного изменения свойств нанообъектов.

В настоящей работе исследовалась трансформация электронных Оже-спектров нанопленок иттербия, вызываемая хемосорбированными молекулами монооксида углерода и кислорода. Выбор нанопленок иттербия в качестве объекта исследований был обусловлен тем, что металлический иттербий в обычном состоянии двухвалентен. Однако, если при адсорбции молекул он станет

трехвалентным, то это приведет к значительным изменениям его свойств. На возможные изменения валентности указывают результаты ряда работ [1–6], в которых такие изменения в приповерхностных слоях предположительно наблюдались после пребывания пленок иттербия макроскопической толщины в атмосфере кислорода (дозы кислорода до 5000 Лэнгмюр (L) ( $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$ )).

Что же касается выбора адсорбатов, то он был обусловлен следующим. Во-первых, моноокись углерода и кислорода способны образовывать прочные адсорбционные связи с металлическими подложками и поэтому их воздействие на эти подложки может быть значительным. А во-вторых, механизм хемосорбции и СО и О<sub>2</sub> на металлах достаточно хорошо изучен и это обстоятельство может существенно облегчить трактовку получаемых результатов.

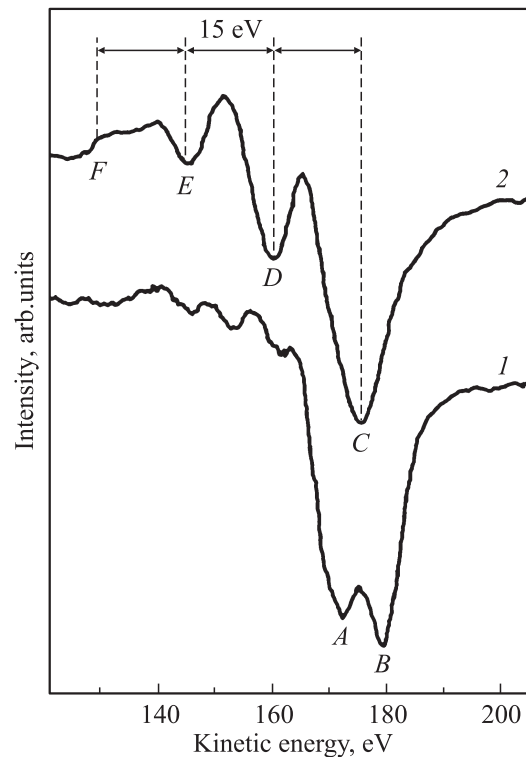
## 2. Методика эксперимента

Исследования проводились с помощью электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), дифракции медленных электронов (ДМЭ), 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 ( $\phi_0$ ) и работы выхода этой же подложки, покрытой тонкими пленками ( $\phi$ ). Все перечисленные методы были реализованы в сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением  $6 \cdot 10^{-11} \text{ Torr}$ . В качестве подложек в экспериментах использовались кремниевые образцы *n*-типа (удельное

сопротивление  $1 \Omega \cdot \text{cm}$ ) с ориентацией поверхности Si(111). 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 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  $7 \times 7$ . Пленки иттербия создавались путем напыления металла на поверхность образцов при комнатной температуре. Скорость осаждения иттербия обычно составляла 0.01 ML/s (ML-монослой). Калибровка потока атомов иттербия производилась с помощью метода ТДС по появлению характерных особенностей в спектрах для системы Yb–Si(111) [7]. За один монослой атомов Yb на Si(111) была принята величина поверхностной концентрации атомов  $7.84 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , равная концентрации атомов Si на нереконструированной поверхности Si(111)  $1 \times 1$ .

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены электронные Оже-спектры пленок иттербия (толщина 16 ML), поверхность которых свободна от адсорбированных молекул (спектр 1), и пленок иттербия, поверхность которых покрыта адсорбированным слоем молекул CO (доза адсорбции 480 L) (спектр 2). Похожие спектры были зарегистрированы и при других толщинах пленок иттербия. Из рис. 1 следует, что имеются значительные различия в спектрах 1 и 2. Так, спектр 1 образован двумя четко выраженными Оже-пиками A и B, а также рядом малоинтенсивных равноудаленных друг от друга пиков, лежащих в области меньших кинетических энергий. Спектр же 2 представлен пиком C с энергией 175.0 eV, лежащим между пиками A и B, а также пиками D, E и F, из которых два первых имеют амплитуду, существенно превосходящую амплитуду тех пиков спектра 1, которые лежат левее пиков A и B. Характерной особенностью Оже-пиков D, E и F является то, что расстояние между ними, как и расстояние между пиками D и C, равно 15 eV. Это свидетельствует о том, что пики D, E и F обусловлены плазмонными потерями Оже-электронов, формирующих пик C, и что величина этих потерь равна 15 eV. Эта величина близка к значению потерь, наблюдавшихся в работе [2] для окисла иттербия. В окисле, согласно этой работе, иттербий трехвалентен. Близость значений характеристических потерь, определенных в настоящей работе и в [2] для окисла иттербия, дает возможность предполагать, что и в нанопленках иттербия, когда на их поверхности хемосорбированы молекулы CO, атомы Yb находятся в трехвалентном состоянии. Такое заключение полностью согласуется с выводами, сделанными в нашей работе [8], в которой исследовались зависимости работы выхода



**Рис. 1.** Электронные Оже-спектры пленок иттербия толщиной 16 ML. Спектр 1 получен для пленок, на поверхности которых нет адсорбированных молекул. Спектр 2 зарегистрирован для пленок, покрытых хемосорбированными молекулами CO (доза 480 L). Вертикальные штриховые линии, наложенные на спектр 2, показывают энергетические положения пиков плазмонных потерь с энергией, кратной 15 eV (подробности приведены в тексте).

нанопленок иттербия от количества адсорбированных на их поверхности молекул CO. В этой работе на основе полученных данных было сделано заключение, что при адсорбции молекул CO  $5d$ -уровень иттербия опускается ниже уровня Ферми, в результате чего происходит частичное перетекание электронов с  $4f$ -уровня на  $5d$ -уровень, т.е. происходит переход  $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}$ . Указанные процессы будут сопровождаться существенными изменениями состояния пленок иттербия. В частности, может измениться их кристаллографическая структура. Это следует, например, из того, что радиус трехвалентных атомов Yb примерно на 10% меньше радиуса двухвалентных атомов [9,10].

Изменение валентности иттербия при адсорбции молекул CO должно сопровождаться увеличением величины плазмонных потерь, так как плазменная частота  $\omega_p$  в модели свободных электронов связана с концентрацией электронов проводимости  $n$  соотношением [11]

$$\omega_p = \left( \frac{4\pi e^2 n}{m} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $e$  — заряд электрона, а  $m$  — его масса. И действительно, если для двухвалентного иттербия величина

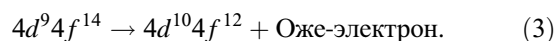
плазмонных потерь по данным работы [2] примерно равна  $9\text{ eV}$ , то для трехвалентного металла —  $15\text{ eV}$ . Это не единственное следствие изменения валентности. С ростом энергии плазмонных потерь должно возрастать сечение  $\sigma$  возбуждения плазмонов, так как величина  $\sigma$  определяется уравнением [12,13]

$$\sigma = \frac{\hbar\omega_p/2r_0}{E_e \ln\left\{\frac{(1+y_p)^{1/2}-1}{x-(x^2-y_p)^{1/2}}\right\}}, \quad (2)$$

где  $x = (E_e/E_F)^{1/2}$ ,  $y_p = \hbar\omega_p/E_F$ ,  $E_e$  — кинетическая энергия электронов,  $r_0$  — радиус Бора,  $E_F$  — энергия Ферми. Знаменатель в (2) слабо зависит от энергии плазмонных потерь и поэтому приближенно можно считать, что отношение сечений при одной и той же энергии  $E_e$  равно отношению величин потерь  $\hbar\omega_p$ . Это означает, что для трех- ( $\text{Yb}^{3+}$ ) и двухвалентного ( $\text{Yb}^{2+}$ ) иттербия отношение сечений приближенно равно  $\sigma(\text{Yb}^{3+})/\sigma(\text{Yb}^{2+}) = 1.7$ .

Основываясь на проведенной оценке, а также на том, что для двухвалентного иттербия наблюдается ряд отмеченных выше малоинтенсивных Оже-пиков, можно предполагать, что они также обусловлены плазменными потерями. Однако сложность анализа этих пиков состоит в том, что в двухвалентном иттербии есть две близкие по энергии группы Оже-электронов (пики  $A$  и  $B$ ), испытывающие потери, и поэтому неясно, какой вид будет иметь суммарный спектр потерь. Можно ожидать, что при суммировании амплитуды пиков уменьшатся. Это ожидание основано на том, что Оже-линии  $A$  и  $B$  смещены друг относительно друга на  $\Delta E = 7\text{ eV}$  — величину, меньшую энергии плазмонных потерь для двухвалентного иттербия ( $9\text{ eV}$ ). При таком соотношении произойдет сглаживание зависимости суммарного Оже-сигнала от кинетической энергии электронов. Скорее всего, этим объясняется то, что амплитуды пиков в спектре потерь  $\text{Yb}^{2+}$  отличаются от аналогичных величин для  $\text{Yb}^{3+}$  больше, чем это было оценено по формуле (2).

Физическая природа Оже-пиков  $A$  и  $B$  в спектрах  $\text{Yb}^{2+}$ -иттербия рассматривалась в целом ряде работ (см., например, [2]), и поэтому ее анализ в настоящем сообщении проводиться не будет. Что же касается физической природы Оже-пика  $C$  для системы  $\text{CO}-\text{Yb}-\text{Si}(111)$ , то она может быть выяснена путем сопоставления результатов настоящей работы и работ [2,6]. Согласно последним, в спектре потерь энергии первичных электронов (энергия  $1500\text{ eV}$ ) для пленок иттербия макроскопической толщины, экспонированных в атмосфере кислорода (доза до  $1000\text{ L}$ ), наблюдается потеря, равная  $181.5\text{ eV}$ . Она обусловлена гигантским резонансом  $4d \rightarrow 4f$ , который возможен только в том случае, когда  $4f$ -оболочка заполнена не полностью. Обратный переход  $4f \rightarrow 4d$  будет сопровождаться эмиссией одного Оже-электрона (суперпереход Костера—Кронига  $N_{45}N_{67}N_{67}$ ), т. е. процесс будет происходить по схеме



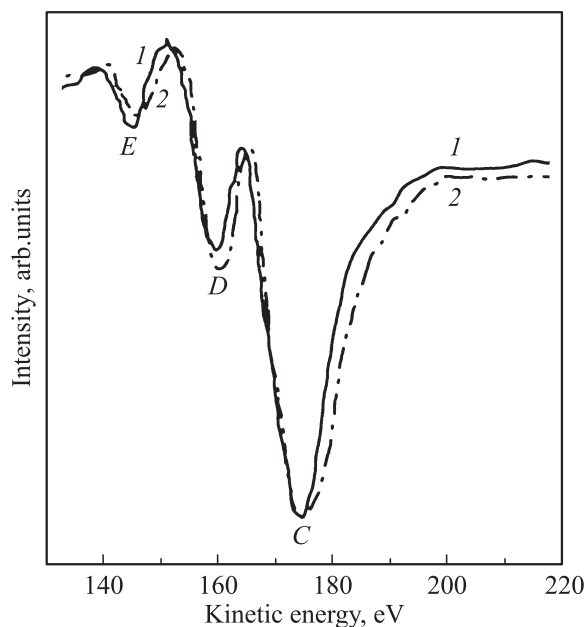
В результате этого процесса в Оже-спектрах будет формироваться интенсивный пик. Таким пиком в зарегистри-

рованных в настоящей работе Оже-спектрах является интенсивный пик  $C$ . Его интенсивность ослаблена тем, что при прохождении формирующих его электронов через пленку они теряют часть своей энергии на возбуждение плазмонов. Это означает, что при отсутствии плазмонных потерь интенсивность пика была бы значительно большей.

Важно отметить, что одним из следствий гигантского резонанса  $4d \rightarrow 4f$  и суперперехода Костера—Кронига  $N_{45}N_{67}N_{67}$  является упрощение (если не учитывать спектры плазменных потерь) Оже-спектров. Так, в Оже-спектрах системы  $\text{Yb}-\text{Si}(111)$  зарегистрированы два пика  $A$  и  $B$  (спектр 1 на рис. 1), в то время как Оже-спектры системы  $\text{CO}-\text{Yb}-\text{Si}(111)$  имеют только один пик  $C$  (спектр 2 на рис. 1).

Таким образом, результаты, полученные с помощью ЭОС, свидетельствуют о том, что адсорбция молекул  $\text{CO}$  на поверхности нанопленок иттербия сопровождается не только частичным заполнением  $5d$ -уровня, но и (что очень существенно) переходом  $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}$ . Последний происходит путем промотирования  $4f$ -электрона на  $5d$ -уровень. Результатом рассмотренных электронных процессов является переход иттербия из двухвалентного состояния в трехвалентное.

Переход из двухвалентного состояния в трехвалентное происходит и при адсорбции молекул  $\text{O}_2$  на поверхности пленок иттербия нанометровой толщины. Такой вывод вытекает, в частности, из сравнения Оже-спектров систем  $\text{O}_2-\text{Yb}-\text{Si}(111)$  и  $\text{CO}-\text{Yb}-\text{Si}(111)$ . Это сравнение проведено на рис. 2. Показанные на нем спектры нормированы на величину пика  $C$ . Видно, что они прак-



**Рис. 2.** Сравнение электронных Оже-спектров пленок иттербия, на поверхности которых адсорбированы молекулы  $\text{CO}$  (1) и молекулы  $\text{O}_2$  (2). Толщина пленок  $16\text{ ML}$ . Спектр 1 соответствует дозе адсорбции  $480\text{ L}$ , спектр 2 —  $360\text{ L}$ . Спектры нормированы на величину пика  $C$ .

тически полностью совпадают. Это означает, что и при адсорбции молекул  $O_2$  происходит переход  $4d^{14} \rightarrow 4f^{13}$ , в результате чего создаются условия для гигантского резонанса  $4d \rightarrow 4f$  и Оже-процесса (3).

Общность результатов для двух изученных систем обусловлена наличием в молекулах CO и  $O_2$  пары электронов, которые не участвуют в образовании связи в молекулах. Эти электроны при адсорбции молекул на поверхности нанопленок образуют донорно-акцепторную связь с  $5d$ -уровнем иттербия, в результате чего этот уровень опускается ниже уровня Ферми. Указанный процесс создает условия для перехода электронов с  $4f$ -уровня на  $5d$ -уровень, а следовательно, и условия для гигантского резонанса.

Очевидно, что образование донорно-акцепторной связи возможно только тогда, когда молекулы CO и  $O_2$  при адсорбции не диссоциируют. В противном случае процессы на поверхности будут совсем иными.

Таким образом, в настоящей работе изучена трансформация электронных Оже-спектров пленок иттербия нанометровой толщины, происходящая при хемосорбции молекул CO и  $O_2$  на поверхности нанообъектов. Показано, что адсорбция указанных молекул сопровождается коренной перестройкой электронной структуры нанопленок, в процессе которой  $5d$ -уровень иттербия опускается ниже уровня Ферми. Этот процесс делает возможным переход одного электрона с  $4f$ -уровня на  $5d$ -уровень, который в свою очередь создает условия для гигантского резонанса  $4d \rightarrow 4f$  и следующего за ним суперперехода Костера–Кронига  $4d^9 4f^{14} \rightarrow 4d^{10} 4f^{12} + \text{Оже-электрон}$ , сопровождающегося эмиссией Оже-электрона.

Полученные в работе результаты показывают, что хемосорбированные на поверхности нанопленок молекулы могут вызывать качественные изменения свойств поверхности и объема этих пленок. Очевидно, что это открывает путь создания нанообъектов с заданными свойствами.

## Список литературы

- [1] L.I. Johansson, J.W. Allen, I. Lindau, M.H. Hecht, S.B.M. Hagstrom. *Phys. Rev. B* **21**, 1408 (1980).
- [2] E. Bertel, G. Strasser, F.P. Netzer, J.A.D. Matthew. *Surf. Sci.* **118**, 387 (1982).
- [3] F.P. Netzer, G. Strasser, J.A.D. Matthew. *Solid State Commun.* **45**, 171 (1983).
- [4] J. Schmidt-May, E. Gerken, R. Nyholm, L.C. Davis. *Phys. Rev. B* **30**, 5560 (1984).
- [5] G.M. Luobriel. In: *Giant resonances in atoms, molecules, and solids*. V. 151. NATO Advanced Study Institute Ser. B: Physics/ Eds J.P. Conerode, J.-M. Esteve, R.C. Karnatak. Plenum, N.Y. (1987). P. 339.
- [6] J.A.D. Matthew. In: *Giant resonances in atoms, molecules, and solids*. V. 151. NATO Advanced Study Institute. Ser. B: Physics/ Eds J.P. Conerode, J.-M. Esteve, R.C. Karnatak. Plenum, N.Y. (1987). P. 353.
- [7] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **39**, 256 (1997).
- [8] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **51**, 795 (2009).
- [9] Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов, Г.И. Терехов, А.В. Тюнис, В.А. Шабуров. *Письма в ЖЭТФ* **50**, 15 (1989).
- [10] K. Sumiyama, K. Yanai, K. Suzuki, E. Ivanov, H. Yamauchi. *J. Magn. Magn. Mater.* **139**, 255 (1995).
- [11] Д. Пайнс. *Элементарные возбуждения в твердых телах* / Пер. с англ. Мир, М. (1965). 382 с.
- [12] N.V. Smith, W.E. Spicer. *Phys. Rev.* **188**, 593 (1969).
- [13] Т. Карлссон. *Фото-электронная и Оже-спектроскопия*. Пер. с англ. Машиностроение, Л. (1981). 431 с.