

11

Исследование неавтономного состояния нанопленок иттербия, индуцированного хемосорбированными молекулами кислорода, с помощью фотоэлектронной спектроскопии

© Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.А. Митцев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: m.mittsev@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 4 июня 2012 г.

С помощью фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения исследовано влияние хемосорбированных молекул кислорода на электронную структуру пленок иттербия нанометровой толщины. Показано, что при хемосорбции молекул O_2 приповерхностные слои пленок иттербия переходят из двухвалентного состояния в трехвалентное. Произведена оценка глубины возмущения, вызываемого молекулами. Эти оценки показывают, что указанная глубина может иметь очень большие значения, достигающие 22 слоев пленки или 7.5 nm.

В настоящее время значительный интерес представляют исследования модификации свойств объектов нанометрового масштаба. В недавно опубликованных наших работах [1,2] впервые было показано, что такая модификация может осуществляться не только традиционным способом — путем изменения размеров нанобъектов (размерный эффект), но и путем хемосорбции на их поверхности чужеродных частиц. В частности, хемосорбция молекул кислорода или монооксида углерода на поверхности пленок иттербия толщиной от 1 до 16 монослоев (ML), напыленных на кремниевую подложку, сопровождается коренной перестройкой электронной структуры пленок (включая их объем), а также резким изменением свойств раздела пленка–подложка. Иными словами, была продемонстрирована принципиальная возможность получения ранее неизвестного неавтономного состояния иттербия, которое индуцировано хемосорбированными молекулами и которое невозможно реализовать в обычных условиях. Было показано также,

что объемное окисление пленок иттербия при выдержке их в атмосфере кислорода (давление $\sim 10^{-6}$ Torr) при комнатной температуре не происходит (см., например, статьи [3,4], а также ссылки в них на предыдущие наши публикации). Доказательства этого были получены, в частности, с помощью методов термодесорбционной спектроскопии (ТДС) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС). С помощью первого из этих методов было показано, что испарение из структур, формирующихся при хемосорбции молекул на нанопленках иттербия, происходит при температурах 1000–1200 К, в то время как полукислотный оксид Yb_2O_3 испаряется, согласно литературным данным, при температурах, превышающих 2000 К. Кроме того, с помощью метода ТДС было установлено, что при комнатной температуре скорость диффузии кислорода в объем пленки иттербия пренебрежимо мала. Такой вывод основан на сравнении термодесорбционных (ТД) спектров структур двух видов: а) адсорбированный слой молекул–нанопленка иттербия–подложка; б) структур, формируемых путем поочередного осаждения на поверхность подложки монослоя иттербия, затем слоя кислорода, снова монослоя иттербия и т.д. ТД-спектры описанных структур отличаются радикально. Возможность же формирования при комнатной температуре сложных силикатных соединений с участием кремния и кислорода не подтверждается ЭОС.

Для объяснения полученных в работах [1–4] результатов было высказано предположение, что при хемосорбции молекул O_2 и CO образуется донорно-акцепторная связь между ними и иттербием, в результате чего $5d$ -уровень металла, изначально (до адсорбции) находившийся выше уровня Ферми, опускается ниже этого уровня. Этот процесс сопровождается электронным переходом $4f \rightarrow 5d$, в результате чего иттербий из двухвалентного состояния переходит в трехвалентное, т.е. в d -металл с электронной конфигурацией $4f^{13}5d^16s^2$. Такое состояние стабилизировано поверхностным слоем хемосорбированных молекул.

Целью данной работы было экспериментально подтвердить сделанные ранее выводы о валентном переходе в иттербии, происходящем при адсорбции на его поверхности молекул. Для этого в качестве метода исследования была выбрана фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) с применением синхротронного излучения. Этот выбор был обусловлен тем, что фотоэлектронные (ФЭ) спектры $4f$ -уровня иттербия, находящегося в двух- (Yb^{2+}) и трехвалентном (Yb^{3+}) состоянии, полностью разделены на шкале энергии [5–8]. Благодаря такому разделению метод

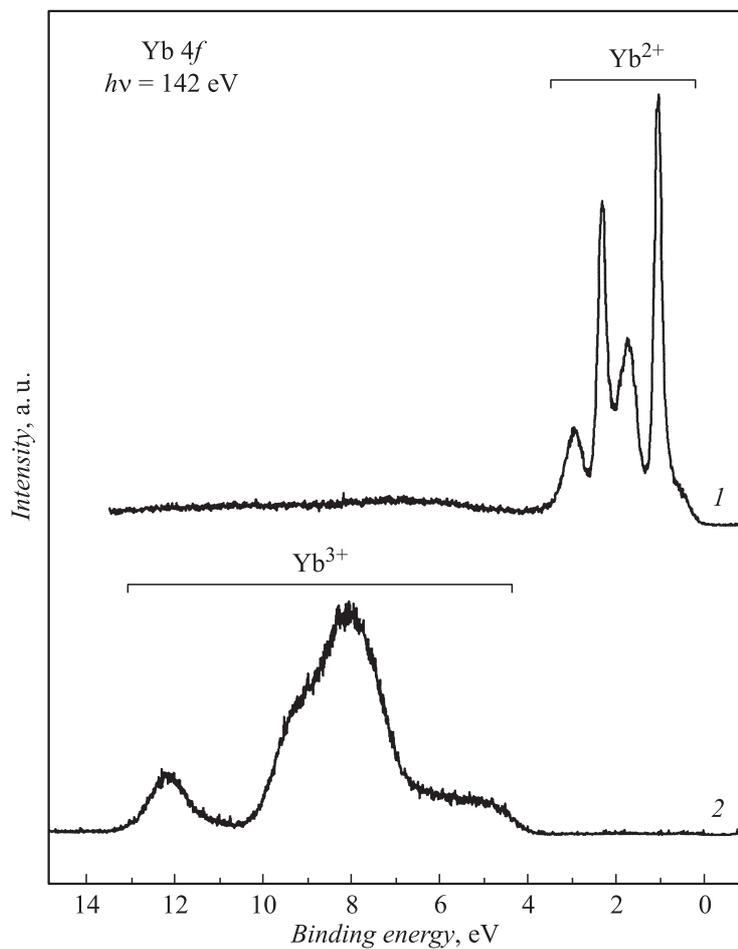
ФЭС дает возможность четко идентифицировать валентные переходы в иттербии.

Эксперименты проводились на синхротроне MAX-lab (Швеция). Спектры были получены при комнатной температуре (300 К). Для их регистрации использовались фотоны с энергией $h\nu = 142 \text{ eV}$. При такой энергии сечение ионизации $4f$ -уровня имеет максимальное значение [9]. Регистрировались электроны, вылетающие под углом, близким к нормали к поверхности образца. Угол их сбора составлял $\pm 8^\circ$. Полное энергетическое разрешение, определяемое анализатором, монохроматором и температурным уширением ($\sim 4kT$), составляло $\sim 120 \text{ meV}$ при выбранной энергии фотонов. В качестве подложек использовались кремниевые образцы Si(111) n -типа (удельное сопротивление $1\Omega \cdot \text{cm}$). Иттербий наносился на поверхность образцов при 300 К. За один монослой (1 ML) была принята величина поверхностной концентрации атомов Yb, равной $7.84 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Модификация пленок иттербия производилась путем выдерживания их в атмосфере кислорода при давлении $2 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$ при 300 К. Доза составляла 360 Лэнгмюр (L) ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$). Другие детали эксперимента можно найти в наших предыдущих работах [1,2].

На рисунке представлены фотоэлектронные $4f$ -спектры пленок иттербия толщиной 16ML, полученные до адсорбции кислорода (спектр 1) и после адсорбции (спектр 2). Для чистой пленки металла, как видно из рис. 1, наблюдается ряд пиков в области энергий 0–3.5 eV, соответствующих двухвалентному состоянию иттербия. Этот результат полностью согласуется с результатами предыдущих исследований [5–8].

После адсорбции кислорода вид $4f$ -спектра (спектр 2) полностью трансформируется. Пики, наблюдавшиеся в области энергий 0–3.5 eV в спектре 1, полностью исчезают. Вместо них появляются особенности в области энергий 4–13 eV, соответствующие трехвалентному иттербию. Следовательно, адсорбция кислорода переводит этот металл из двухвалентного в трехвалентное d -состояние. Этот переход сопровождается передачей $4f$ -электрона на $5d$ -уровень. Необходимо отметить, что это состояние неавтономно и стабилизировано хемосорбированными молекулами O_2 .

Таким образом, результаты, полученные с помощью ФЭС, подтверждают сделанные ранее заключения [1,2] об электронных процессах, происходящих в иттербиевых пленках при адсорбции на их поверхности молекул O_2 . Использованный метод, кроме этого, дал возможность



Фотоэлектронные 4f-спектры для структур Yb-Si(111) (спектр 1) и O₂-Yb-Si(111) (спектр 2). Толщина пленок иттербия 16 ML. Доза кислорода 360 L. Энергия фотонов $h\nu = 142 \text{ eV}$. Энергия связи на оси абсцисс отсчитывается относительно уровня Ферми.

оценить глубину, на которую внутрь пленок распространяется возмущающее действие хемосорбированных молекул O_2 . Удобство метода ФЭС для указанных целей состоит в том, что ФЭ-спектры двух- и трехвалентного иттербия полностью разнесены по энергии. Оценка была произведена с помощью простой модели, согласно которой приповерхностный слой двухвалентной пленки иттербия толщиной L при адсорбции молекул переходит в трехвалентное состояние. Очевидно, что в рамках такой модели величина ФЭ-сигнала двухвалентного иттербия будет равна

$$I = I_0 \exp(-L/\lambda), \quad (1)$$

где I_0 — величина ФЭ-сигнала пленки, когда на ее поверхности нет адсорбированных молекул, λ — длина свободного пробега электронов с энергией E_{kin} (в данной работе $E_{kin} = 136$ eV, см. рисунок) в слое L . Согласно полученным в работе экспериментальным данным, величина ФЭ-сигнала двухвалентного иттербия после адсорбции молекул O_2 не превышает величины $0.01I_0$. Тогда с помощью (1), используя указанную предельную величину I , можно легко оценить нижний предел толщины L . Такие оценки были произведены. При этом использовались значения λ , полученные в работе [10] ($\lambda = 4.7a$ для 136 eV, где a — толщина одного слоя атомов Yb), а также значение, которое можно получить из универсальной зависимости длины свободного пробега электронов от их энергии ($\lambda = 0.67$ nm [11]). При расчетах использовалось значение толщины одного слоя атомов Yb, равное $a = 0.34$ nm. Эта величина была вычислена по известной плотности иттербия. В результате были получены следующие результаты.

1. На основе данных работы [8]: $\lambda = 4.7a = 1.6$ nm, $L = 7.5$ nm. Это значение L эквивалентно 22 слоям нанопленки.

2. На основе универсальной зависимости длины свободного пробега электронов от их энергии [9]: $\lambda = 0.67$ nm, $L = 3.1$ nm (9 слоев нанопленки).

Видно, что результаты, полученные с помощью двух значений длины свободного пробега фотоэлектронов, значительно отличаются друг от друга. Однако и те и другие показывают, что глубина возмущения пленок, вызываемая адсорбированными молекулами кислорода, очень велика. В настоящее время отсутствуют физические представления или модели, которые могли бы объяснить такую аномально большую величину.

Оценка глубины возмущения производилась авторами данного сообщения и ранее [1] по экспериментальным данным, полученным с помощью ЭОС. Тогда были получены меньшие значения L . Учитывая, что оценки по данным, полученным с помощью ЭОС, менее надежны из-за перекрывания оже-спектров двух- и трехвалентного иттербия, предпочтение следует отдать результатам, полученным с помощью фотоэлектронной спектроскопии (данная работа).

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований президиума РАН № 22 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“.

Список литературы

- [1] Кузьмин М.В., Митцев М.А. // ФТТ. 2010. Т. 52. В. 3. С. 577–584.
- [2] Кузьмин М.В., Митцев М.А. // ФТТ. 2011. Т. 53. В. 3. С. 569–572.
- [3] Кузьмин М.В., Митцев М.А. // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 2. С. 378–381.
- [4] Кузьмин М.В., Митцев М.А. // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 10. С. 1988–1992.
- [5] Johansson L.I., Allen J.W., Lindau I., Hecht M.N., Hagstrom S.B.M. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 4. P. 1408–1411.
- [6] Schmidt-May J., Gerken F., Nyholm R., Davis L.C. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 10. P. 5560–5565.
- [7] Meier R., Weschke E., Bievetski A., Scüßler-Langeheine C., Hu Z., Kaindl G. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 292. P. 507–514.
- [8] Danzenba S., Kuchernko Yu., Laubschat C., Vyalikh D.V., Hossain Z., Geibel C., Zhou X.J., Yang W.L., Mannella N., Hussain Z., Shen Z.-X., Molodtsov S.L. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 106402(1–4).
- [9] Yeh J.J., Lindau I. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1985. V. 32. N 1. P. 1–156.
- [10] Gerken F., Barth J., Kammerer R., Johansson L.I., Flodstrom A. // Surf. Sci. 1982. V. 117. N 2. P. 468–474.
- [11] Фельдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989. 342 с.