

# Влияние адсорбированного кислорода на свойства пленок иттербия нанометровой толщины

© 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 13 октября 2009 г.)

Изучено влияние молекул  $O_2$ , адсорбированных на поверхности пленок иттербия нанометровой толщины, на свойства объема и поверхности этих пленок. Показано, что зависимость работы выхода пленок от концентрации адсорбированных молекул  $O_2$  носит немонотонный характер: сначала работа выхода уменьшается, а затем, достигнув минимума, начинает расти. При больших дозах кислорода этот рост прекращается. Адсорбция кислорода вызывает коренную перестройку Оже-спектров иттербия: Оже-пики, которые наблюдаются до адсорбции кислорода, полностью исчезают при его осаждении на поверхность, и вместо них появляются новые. Полученные результаты на качественном уровне совпадают с аналогичными данными, полученными авторами при исследовании адсорбции молекул  $CO$  на поверхности пленок иттербия. Эти результаты являются отражением сложных процессов обмена электронами между этими пленками и адсорбированными молекулами  $O_2$ . Следствием этих процессов является качественная перестройка электронной структуры той части объема пленок, которая прилегает к поверхности: в ней иттербий трансформируется в  $d$ -металл.

Работа выполнена по Программе фундаментальных исследований Президиума РАН № 27 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“ (раздел 2: Наноматериалы).

## 1. Введение

Как известно, свойства нанометровых пленок могут зависеть от их толщины (размерный эффект). Очень существенно, что этот эффект должен касаться всех свойств нанообъектов, включая адсорбционные свойства их поверхности. Последнее было прекрасно проиллюстрировано в единственной (насколько известно авторам) пока работе [1]. В ней было установлено, что максимум термодесорбционного пика  $T_{max}$  при термическом испарении молекул окиси углерода с поверхности меди смещается в сторону низких температур при переходе от массивных монокристаллов  $Cu$  к пленкам нанометровой толщины. Кроме того, впервые было показано, что величина  $T_{max}$  меняется немонотонно при изменении толщины нанопленок.

Однако до сих пор не было проведено никаких исследований, которые бы отвечали на вопрос: влияют ли адсорбированные слои на свойства поверхности и объема нанопленок и, если влияют, то каким образом? Единственным исключением являются две наши работы [2,3], в которых было показано, что слои окиси углерода, адсорбированные на нанопленках иттербия, оказывают огромное влияние на свойства как поверхности, так и объема этих пленок. Полученные в этих исследованиях данные позволяют предположить, что результатом возмущающего действия адсорбированных молекул  $CO$  является трансформация прилегающих к поверхности слоев пленок в  $d$ -металл. И, что очень существенно, это возмущение распространяется вглубь пленок на значительные расстояния.

Адсорбция  $CO$  на  $d$ -металлах характеризуется сложным взаимным обменом электронами между адсорбатом

и поверхностью металла. Считается, что в его основе лежит наличие молекул  $CO$  на ее углеродном конце пары неподеленных электронов, которые при адсорбции образуют связь с металлом [4,5]. Если исходить из этой модели, то при адсорбции молекул кислорода в том случае, когда они не диссоциируют на поверхности, должны происходить похожие электронные процессы. Такой вывод основан на том, что молекулы  $O_2$  имеют два неспаренных электрона [6]. Он и послужил основой, на которой формулировались задачи настоящей работы. Одной из них было изучить влияние адсорбированного кислорода на работу выхода и Оже-спектры пленок иттербия нанометровой толщины. Второй задачей было сравнить полученные экспериментальные результаты с аналогичными данными для случая, когда на поверхности пленок иттербия адсорбированы молекулы  $CO$  [2,3].

## 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 этой же подложки, покрытой тонкими пленками ( $\phi$ ). Все перечисленные методы были реализованы в сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением  $6 \cdot 10^{-11}$  Торр, описанной в [7].

Пленки иттербия создавались путем осаждения металла *in situ* на поверхность монокристаллических кремни-

евых подложек Si(111) со сверхструктурой  $7 \times 7$ . Осаждение производилось путем термического испарения иттербия из танталовых ампул. Давление в вакуумной камере во время испарения не превышало  $6 \cdot 10^{-10}$  Торр.

Подложки изготовлялись из кремния *n*-типа (удельное сопротивление  $1 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Для очистки поверхности от адсорбированных газов они прогревались в вакууме сначала при 90 К в течение нескольких часов, а затем в течение нескольких секунд при 1500 К. Нагрев производился прямым пропусканием постоянного тока. Температура измерялась оптическим и инфракрасным пирометрами. Контроль чистоты поверхности образцов производился с помощью ЭОС. Для контроля структурного совершенства поверхности, который включал в себя наблюдение за формой и интенсивностью рефлексов сверхструктуры  $7 \times 7$ , использовался метод ДМЭ. Этот метод показал, что всегда после указанной температурной обработки на поверхности кремния Si(111) формируется сверхструктура  $7 \times 7$ .

Скорость осаждения иттербия на поверхность кремниевых образцов обычно составляла 0.01 монослоя в секунду. Калибровка потока атомов иттербия производилась с помощью метода ТДС по появлению характерных особенностей в спектрах для системы Yb–Si(111) [8]. За один монослой (ML) 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)  $1 \times 1$ .

Напуск кислорода в вакуумную камеру установки осуществлялся с помощью системы напуска после тщательной ее очистки *in situ*. Чистота напускаемого кислорода контролировалась масс-спектрометром, находившимся в непосредственной близости от исследуемых образцов. Все результаты, приведенные далее, были получены для систем Yb–Si(111) и  $\text{O}_2$ –Yb–Si(111), создаваемых при комнатной температуре. Исследования проводились также при комнатной температуре.

### 3. Результаты и их обсуждение

Как показали структурные исследования, напыление иттербия на поверхность кремния приводило сначала к исчезновению рефлексов сверхструктуры  $7 \times 7$  (при 0.1–0.2 ML), а затем, при  $\theta = 1$  ML, — рефлексов дифракционной картины  $1 \times 1$ . Никаких новых особенностей на дифракционных картинах обнаружено не было. Эти результаты свидетельствуют о том, что дальний порядок в пленках иттербия, полученных указанным способом, отсутствует. Следовательно, либо пленки являются аморфными, либо в них присутствует только ближний порядок.

Важнейшим качеством пленок нанометровой толщины является, как известно, их однородность по толщине. Исследования, проводившиеся в настоящей работе, также предъявляют достаточно жесткие требования к указанному параметру пленок. Для контроля за этим параметром в описываемых исследованиях использовался

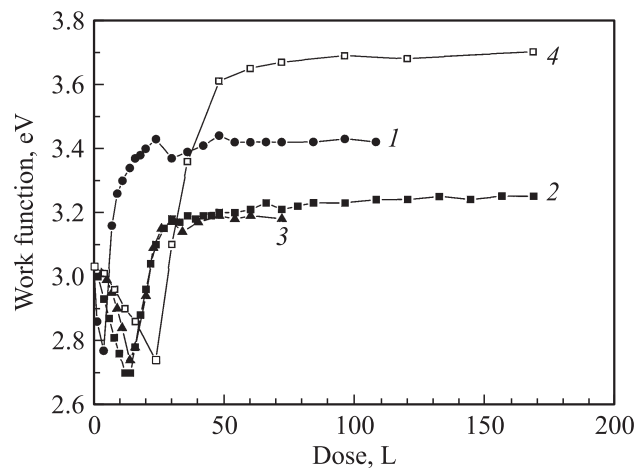


Рис. 1. Зависимость работы выхода пленок иттербия различной толщины от дозы кислорода (1–3) и окиси углерода (4). Толщина пленок, ML: 1 — 8, 2, 4 — 16, 3 — 32.

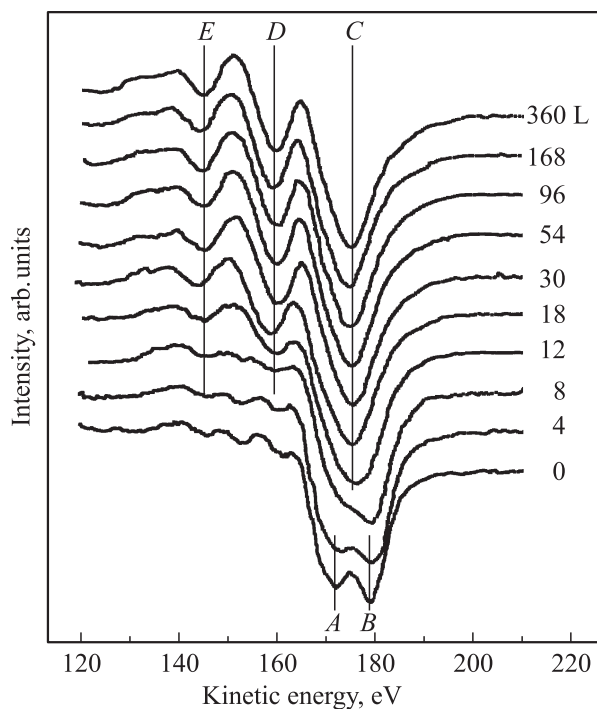
метод ЭОС. С помощью этого метода было установлено, что рост пленок иттербия на поверхности Si(111)  $7 \times 7$  при комнатной температуре происходит по послойному механизму. Это означает, что такие пленки могли быть использованы для решения поставленных в работе задач.

На рис. 1 показаны зависимости работы выхода пленок иттербия разной толщины (выраженной в ML) от дозы кислорода (выраженной в Лэнгмюрах — L). На этом же рисунке для сравнения приведена аналогичная зависимость для системы  $\text{CO}$ –Yb–Si(111) (кривая 4), взятая из нашей работы [2]. Эта зависимость соответствует пленкам Yb толщиной 16 ML. Из рис. 1 следует, что зависимости для системы  $\text{O}_2$ –Yb–Si(111) обладают рядом характерных особенностей: сначала (при малых дозах  $\text{O}_2$ ) работа выхода уменьшается, а затем, достигнув минимума, начинает снова расти. При дозах, превышающих 50 ML, этот рост прекращается. Положение минимума зависит от толщины пленок. При сравнении кратко описанных результатов с данными для системы  $\text{CO}$ –Yb–Si(111) [2,3], в частности с зависимостью 4, приведенной на рис. 1, сразу бросается в глаза их полное качественное сходство. И в том и другом случае зависимости имеют минимум, который сдвигается в сторону больших доз при увеличении толщины пленок. После минимума наблюдается довольно быстрый рост работы выхода, а затем при близких значениях доз все зависимости (включая зависимость 4) переходят в квазинасыщение. Основное количественное различие между двумя системами наблюдается в области насыщения. В этой области доз работа выхода системы  $\text{CO}$ –Yb–Si(111) заметно превосходит аналогичные значения для системы  $\text{O}_2$ –Yb–Si(111).

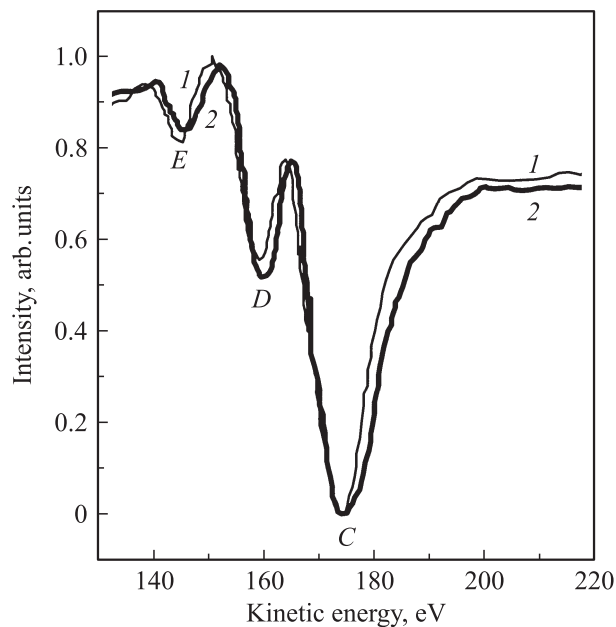
Зависимости 1–3 рис. 1 заметно отличаются от аналогичных зависимостей, полученных в [9,10]. В этих работах пленки иттербия создавались напылением металла на молибденовые подложки, однако другие подробности

(температура, скорость напыления) в соответствующих публикациях не указываются. Главное отличие зависимостей работы выхода, полученных в настоящей работе, от приведенных в рассматриваемых публикациях [9,10] состоит в том, что первые имеют четко выраженные минимумы, в то время как вторые такими особенностями не обладают. Из-за отмеченных выше неопределенностей, касающихся условий проведения экспериментов в работах [9,10], указать возможную причину расхождений не представляется возможным.

Сходство в экспериментальных результатах для систем  $O_2$ -Yb-Si(111) и  $CO$ -Yb-Si(111), на которое указывалось выше, проявляется и в данных, полученных методом ЭОС. Так, трансформации Оже-спектров иттербия, инициируемые адсорбированными молекулами  $O_2$ , очень близки к изменениям этих же спектров, наблюдавшихся при адсорбции молекул  $CO$  [3]. Указанные трансформации спектров для системы  $O_2$ -Yb-Si(111) иллюстрируются на рис. 2, на котором приведены Оже-спектры иттербия при разных дозах кислорода для пленок толщиной 16 ML. Видно, что сначала при увеличении дозы  $O_2$  (при дозах, меньших 12 L) в спектрах исчезают пики *A* и *B* и появляется новый пик *C*. Затем, при дозах, превышающих 12 L, начинают формироваться и расти два новых пика *D* и *E*, в то время как пик *C* меняется мало. Аналогичные результаты были получены и для пленок иттербия, имеющих другую толщину.



**Рис. 2.** Оже-спектры пленок иттербия (толщина 16 ML) при различных дозах кислорода. Значения доз приведены около каждого спектра. Спектры нормированы на величину разности интенсивности фона при кинетической энергии 210 eV и интенсивности Оже-сигналов при энергиях, соответствующих самым глубоким минимумам.



**Рис. 3.** Оже-спектры пленок иттербия (толщина 16 ML) при дозе кислорода 360 L (1) и дозе окисла углерода 480 L (2). Спектры нормированы на величину разности интенсивности фона при кинетической энергии 210 eV и интенсивности Оже-сигналов в точках минимумов *C*.

Как уже указывалось, описанные изменения в Оже-спектрах подобны тем, которые наблюдались нами для системы  $CO$ -Yb-Si(111). Степень этого подобия иллюстрируется на рис. 3, на котором сопоставлены Оже-спектры пленок иттербия (толщина 16 ML), полученные при больших дозах  $O_2$  и  $CO$ . Спектры нормированы на величину разности интенсивности фона при кинетической энергии 210 eV и интенсивности Оже-сигналов в точках минимумов *C*. Видно, что сходство спектров носит ярко выраженный характер.

Таким образом, сравнение результатов для двух систем, т.е. для  $O_2$ -Yb-Si(111) и  $CO$ -Yb-Si(111), показывает, что на качественном уровне они полностью совпадают. Различие в результатах носит чисто количественный характер. Это дает основание считать, что для системы  $O_2$ -Yb-Si(111) могут быть сделаны те же самые выводы, что и для системы  $CO$ -Yb-Si(111) [2,3]. Эти выводы можно свести к следующим пунктам.

1) Молекулы  $O_2$ , так же как и молекулы  $CO$ , при комнатной температуре не диссоциируют на поверхности пленок иттербия нанометровой толщины.

2) Подобие результатов для двух систем обусловлено наличием в молекулах  $O_2$  и  $CO$  двух электронов, не участвующих в образовании связи в молекулах. При адсорбции этих молекул на пленках иттербия указанные электроны могут образовывать донорно-акцепторную связь с  $5d$ -уровнем иттербия, в результате чего он опускается ниже уровня Ферми. Когда смещение этого уровня станет значительным, на него может начаться перетекание электронов с  $4f$ -уровня, т.е. будет происхо-

дить электронный переход  $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}$ . Такой переход при адсорбции кислорода на иттербии наблюдался с помощью резонансной фотоэлектронной спектроскопии в работе [11].

3) На начальных этапах адсорбции кислорода (т. е. при малых адсорбционных покрытиях) происходит перенос электронов из молекул в металл, в результате чего работа выхода уменьшается при адсорбции молекул. Однако затем при увеличении количества адсорбированного кислорода начинается обратный процесс перехода электронов из металла в молекулы. Этот процесс сопровождается ростом работы выхода. Такие результаты свидетельствуют о сложном, зависящем от адсорбционного покрытия характере обмена электронами между металлом и адсорбированным молекулярным слоем.

4) Оже-спектры пленок иттербия, поверхность которых свободна от адсорбированных молекул  $O_2$  и пленок, поверхность которых покрыта адсорбированным слоем этих молекул, полностью отличны друг от друга. Это является следствием заполнения  $5d$ -уровня иттербия и перехода  $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}$ , т. е. следствием процессов, инициированных адсорбированными молекулами  $O_2$ .

5) Перестройка электронной структуры, вызываемая адсорбированными молекулами  $O_2$ , так же как и в случае системы  $CO-Yb-Si(111)$ , распространяется в глубь пленок на значительные расстояния. По оценкам, проведенным в нашей работе [3] для системы  $CO-Yb-Si(111)$ , глубина проникновения возмущения может составлять от 5–6 до 11 монослоев. Эти оценки полностью применимы к системе  $O_2-Yb-Si(111)$ , исследованной в настоящей работе.

## 4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе изучено влияние молекул  $O_2$ , адсорбированных на поверхности пленок иттербия нанометровой толщины, на свойства объема и поверхности этих пленок. Исследования проводились с помощью электронной Оже-спектроскопии, дифракции медленных электронов, термодесорбционной спектроскопии и метода измерения контактной разности потенциалов. Показано, что зависимость работы выхода пленок от концентрации адсорбированных молекул  $O_2$  носит немонотонный характер: сначала работа выхода уменьшается, а затем, достигнув минимума, начинает расти. При больших дозах кислорода этот рост прекращается. Адсорбция кислорода вызывает коренную перестройку Оже-спектров иттербия: Оже-пики, которые наблюдаются до адсорбции кислорода, полностью исчезают при его осаждении на поверхность, и вместо них появляются новые. Полученные в работе результаты на качественном уровне полностью совпадают с аналогичными данными, полученными авторами при исследовании адсорбции молекул  $CO$  на поверхности пленок иттербия. Эти результаты являются отражением сложных процессов обмена электронами между пленками и адсорбированными молекулами  $O_2$ . Следствием

этих процессов является качественная перестройка электронной структуры той части объема пленок, которая прилегает к поверхности: в ней иттербий трансформируется в  $d$ -металл.

## Список литературы

- [1] A.G. Danese, F.G. Curti, R.A. Bartynski. Phys. Rev. B **70**, 165 420 (2004).
- [2] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **51**, 795 (2009).
- [3] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **52**, 577 (2010).
- [4] G. Blyholder. J. Phys. Chem. **68**, 2772 (1964).
- [5] D. Kockmann, B. Poelsema, H.J.W. Zandvliet. Phys. Rev. B. **78**, 245 421 (2008).
- [6] Э. Зенгуил. Физика поверхности. Мир, М. (1990). 536 с.
- [7] T.V. Krachino, M.V. Kuzmin, M.V. Loginov, M.A. Mittsev. Appl. Surf. Sci. **182**, 115 (2001).
- [8] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **39**, 256 (1997).
- [9] E. Bertel, G. Strasser, F.P. Netzer, J.A.D. Mattheew. Surf. Sci. **118**, 387 (1982).
- [10] G. Strasser, E. Bertel, F.P. Netzer. J. Catalysis **79**, 420 (1983).
- [11] J. Smidt, F. Gerken, R. Nyholm, L.C. Davis. Phys. Rev. B **30**, 5560 (1984).