

# Размерные зависимости адсорбционных свойств поверхности нанопленок иттербия, осаждаемых на поверхность кремния: система CO—Yb—Si(111)7 × 7

© М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: M.Mittsev@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 25 июня 2008 г.)

Исследована адсорбция молекул CO на поверхности нанопленок иттербия различной толщины, осажденных на кремний Si(111)7 × 7 при комнатной температуре. Изучены зависимости двух видов: поверхностной концентрации адсорбированных молекул от дозы CO, выраженной в Лэнгмюрах, и работы выхода пленок от дозы CO. Показано, что вид этих зависимостей определяется размерными эффектами и осцилляциями Фриделя, генерируемыми границей раздела иттербий—кремний. И те и другие оказывают влияние на связь молекул CO с поверхностью. Эта связь при малых концентрациях молекул осуществляется неподеленной парой электронов, локализованных на углеродном конце молекул. Указанные электроны образуют донорно-акцепторную связь с незаполненным 5*d*-уровнем металла, в результате чего этот уровень опускается ниже уровня Ферми. При больших концентрациях молекул CO картина усложняется: вследствие увеличения кулоновского взаимодействия происходит частичный уход электронов с 5*d*-уровня на незанятую 2*л*\*-орбиталь молекул CO.

PACS: 73.30.+y, 68.43.-h

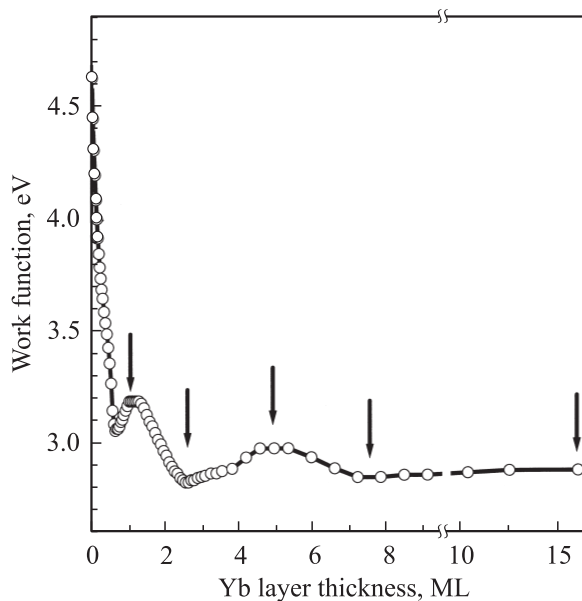
## 1. Введение

В настоящее время огромное внимание уделяется исследованиям объектов нанометрового размера. В рамках этого направления большое число работ посвящено изучению объемных свойств нанопленок, создаваемых на различных подложках, в частности размерных зависимостей этих свойств. Значительно меньше внимания уделяется изучению поверхности пленок нанометровой толщины. Так, например, авторам настоящей статьи известна только одна экспериментальная работа [1], в которой была изучена размерная зависимость адсорбционных свойств пленок Cu, толщина которых изменялась от 2 до 15 монослоев (ML). А между тем такие исследования крайне важны с технологической точки зрения, так как при современной миниатюризации электронных приборов поверхность играет все более значимую роль.

В недавней нашей работе [2] было показано, что такая характеристика состояния поверхности, как работа выхода, для пленок иттербия, нанесенных на кремниевую подложку Si(111)7 × 7 при комнатной температуре, немонотонно зависит от их толщины (рис. 1). Характерно, что осциллирующий характер размерной зависимости, показанной на рис. 1, наблюдался в довольно широкой области толщин пленок (от 0 до 10 ML). Изучение адсорбции атомов Si на таких пленках показало [3], что свойства адсорбированных слоев кремния также немонотонно зависят от толщины пленок Yb: при некоторых толщинах осаждение атомов Si приводит к повышению работы выхода, в то время как при других — к понижению. Последнее особенно удивительно, поскольку кремний является элементом, имеющим значительную электроотрицательность. Поэтому можно

было ожидать, что адсорбция атомов этого элемента будет сопровождаться ростом работы выхода.

В только что отмеченных работах [2,3] характер наблюдавшихся размерных зависимостей позволил сделать вывод, что они являются проявлением осцилляций Фриделя, генерируемых границей раздела иттербий—кремний.



**Рис. 1.** Зависимость работы выхода пленок иттербия, наносимых на поверхность Si(111)7 × 7 при комнатной температуре, от их толщины (в монослоях). Стрелками отмечены значения толщин пленок, при которых на их поверхности проводилась адсорбция молекул CO.

Настоящая работа является продолжением работ [2,3]. Ее задачей являлось дальнейшее изучение размерных зависимостей адсорбционных свойств нанопленок иттербия. В качестве адсорбата использовались молекулы СО. Такой выбор был обусловлен тем, что зачастую адсорбция этих молекул на различных подложках используется как удобный модельный объект, дающий в силу своей специфики возможность изучать электронные процессы, которые происходят на поверхности при взаимодействии с ней адсорбата. Эта особенность молекул СО использовалась в настоящей работе.

## 2. Методика эксперимента

Исследования проводились с помощью дифракции медленных электронов (ДМЭ), 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 ( $\phi_0$ ) и работы выхода этой подложки, покрытой тонкими пленками ( $\phi$ ). Все перечисленные методы были реализованы в сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением  $6 \cdot 10^{-11}$  Торр, описанной в [4].

В экспериментах использовались кремниевые образцы *n*-типа (удельное сопротивление  $1 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Перед началом экспериментов они прогревались в вакууме сначала при 900 К в течение нескольких часов, а затем осуществлялась их окончательная очистка кратковременными прогревами при 1450–1500 К. Нагрев производился прямым пропусканием постоянного тока. Температура измерялась оптическим и инфракрасным пирометрами. Контроль чистоты образцов производился с помощью ЭОС. Для контроля структурного совершенства их поверхности использовался метод ДМЭ. Иттербий испарялся из танталовых ампул, нагреваемых танталовыми спиралями. Давление в вакуумной камере во время испарения не превышало  $6 \cdot 10^{-10}$  Торр. Скорость осаждения иттербия на кремниевые образцы обычно составляла 0.01 ML/s. Калибровка потока атомов иттербия производилась с помощью метода ТДС по появлению характерных особенностей в спектрах для системы Yb–Si(111) [5]. За 1 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)  $1 \times 1$ .

## 3. Результаты и их обсуждение

Напыление иттербия на поверхность кремния производилось при комнатной температуре. Как показали структурные исследования, при таких условиях сначала при 0.1–0.2 ML исчезают рефлексы дифракционной картины  $7 \times 7$ , а затем при  $\theta = 1 \text{ ML}$  — рефлексы картины  $1 \times 1$ . Никаких новых дифракционных рефлексов

обнаружено не было. Эти результаты свидетельствуют о том, что дальний порядок в пленках иттербия, полученных указанным способом, отсутствует. Следовательно, пленки являются либо аморфными, либо в них присутствует только ближний порядок.

Как известно, размерные зависимости можно исследовать только тогда, когда слои, осаждаемые на какую-либо подложку, однородны по толщине. В настоящей работе контроль однородности по толщине осуществлялся с помощью ЭОС. Этим методом 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.

В процессе выполнения настоящего исследования были проведены опыты двух типов. В одних при разной толщине пленок прослеживались зависимости количества адсорбированных молекул от дозы СО, выраженной в Лэнгмюрах (L). В качестве количественной меры числа адсорбированных молекул использовалась величина Оже-пика кислорода ( $KL_{2,3}L_{2,3}$ , 503 eV) в электронных дифференцированных Оже-спектрах. Эта величина в субмонослойной области покрытий пропорциональна степени покрытия  $\theta(\text{CO})$  поверхности пленок адсорбированными молекулами. Эксперименты проводились на пленках иттербия, значения толщины  $d$  которых показаны на рис. 1 стрелками. Эти толщины соответствуют либо экстремальным точкам (максимумам или минимумам), либо насыщению зависимости  $\phi = f(d)$ .

В других экспериментах изучались зависимости работы выхода пленок от дозы СО.

На рис. 2 представлены зависимости, полученные в экспериментах первого типа. Можно выделить две их характерные особенности.

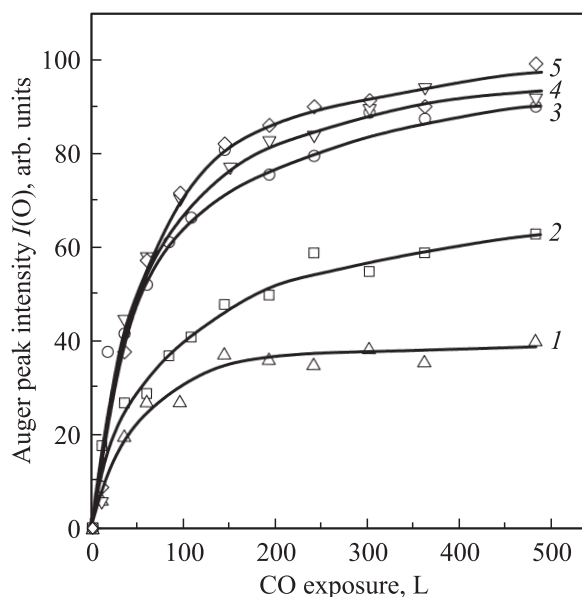
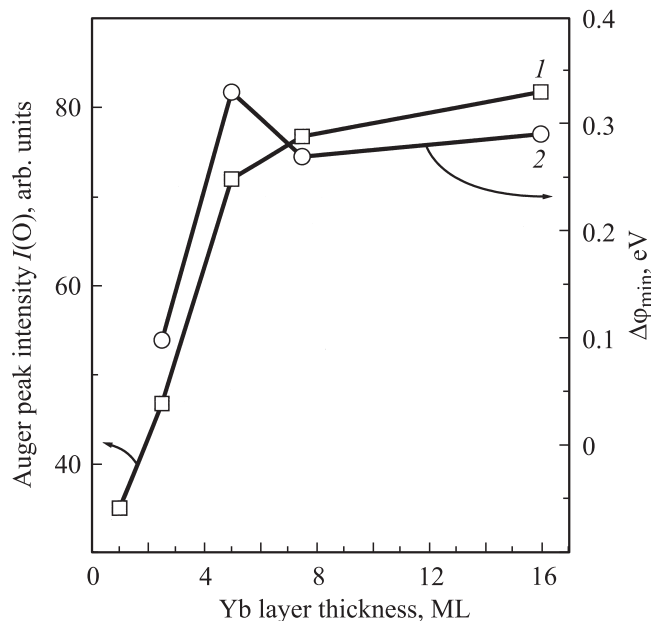


Рис. 2. Зависимости амплитуд Оже-пика кислорода от дозы СО (в лэнгмюрах) для пленок иттербия толщиной 1 (1), 2.5 (2), 5 (3), 7.5 (4) и 16 ML (5).



**Рис. 3.** Зависимость амплитуды Оже-пика кислорода от толщины пленок итербия для дозы CO, равной 150 L (1), и зависимость величины  $\Delta\phi_{\min}$  (см. текст) от толщины пленок итербия (2).

1) При выбранных дозах CO насыщающее покрытие достигается только при  $d = 1$  ML. Для других толщин пленок быстрый рост количества адсорбированных молекул сменяется при дозах 150–200 L значительно более медленным („квасинасыщение“). Однако увеличение поверхностной концентрации адсорбата продолжается при всех дозах. Замедление адсорбции свидетельствует о том, что при дозах 150–200 L происходит значительное уменьшение коэффициента прилипания молекул CO к поверхности. Необходимо отметить, что и при  $d = 1$  ML отмеченное выше отсутствие зависимости  $\theta(\text{CO})$  от дозы CO при больших значениях последней может быть кажущимся. Это будет тогда, когда коэффициент прилипания молекул CO после достижения некоторого покрытия  $\theta(\text{CO})$  снизится до очень малых значений.

2) Квасинасыщающее покрытие зависит от толщины пленок: с ростом величины  $d$  это покрытие растет. Однако этот рост носит неравномерный характер. Для дозы 150 L он представлен на рис. 3 (кривая 1). Видно, что наибольший рост квазинасыщающего покрытия наблюдается в интервалах изменения толщины пленок от 1 до 2.5 ML (от первого максимума до самого глубокого минимума на зависимости рис. 1) и, в особенности, 2.5–5 ML (от самого глубокого минимума до максимума при  $\theta = 5$  ML). Это свидетельствует о том, что изменения электронного состояния поверхности пленки, вызываемые осцилляциями Фриделя, оказывают влияние на адсорбционные процессы. В первую очередь эти осцилляции могут влиять на величину барьера, который молекула CO должна преодолеть для того, чтобы перейти из физадсорбированного состояния (предсостояния) в хемосорбированное. Как известно [6], величина этого

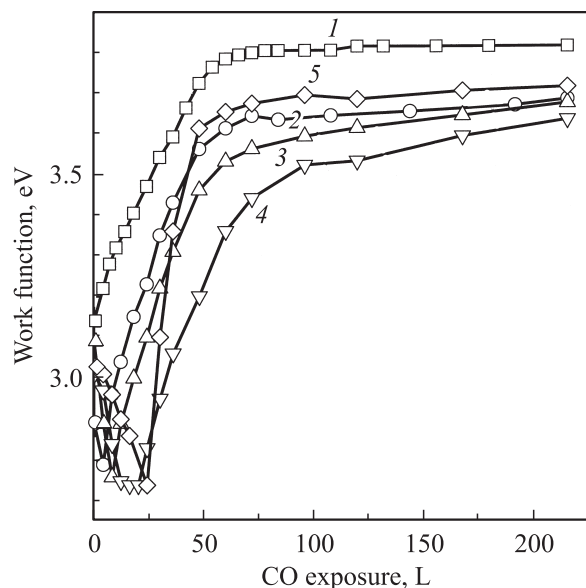
барьера прямым образом влияет на значение коэффициента прилипания молекул к поверхности.

На рис. 4 представлены зависимости работы выхода пленок различной толщины от дозы CO. Видно, что все они, кроме зависимости для 1 ML, имеют минимум и что этот минимум при увеличении толщины пленок итербия сдвигается в сторону больших доз. Видно также, что все зависимости не имеют насыщения при больших дозах. Исключение составляет зависимость для 1 ML. Эти результаты находятся в полном соответствии с данными, приведенными на рис. 2.

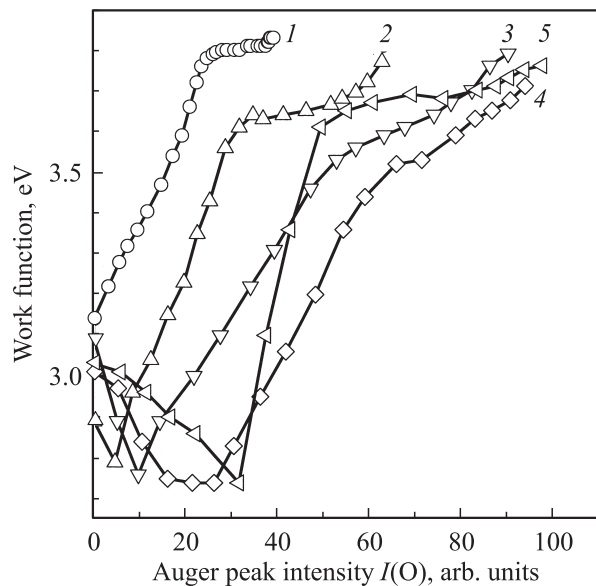
Очевидно, что экспериментальные результаты, представленные на рис. 2 и 4, позволяют проследить зависимость работы выхода  $\phi$  пленок различной толщины от количества адсорбированных на их поверхности молекул CO. Как уже указывалось, эта величина прямым образом связана с величиной Оже-пика кислорода  $I(\text{O})$ . На рис. 5 представлена связь между  $\phi$  и  $I(\text{O})$ . Отметим некоторые характерные особенности результатов, представленных на этом рисунке.

1) Значения работы выхода в минимумах  $\phi_{\min}$  для всех толщин пленок близки друг к другу. Однако величина разности  $\Delta\phi_{\min} = \phi_0 - \phi_{\min}$  между работой выхода чистой и покрытой адсорбированным слоем молекул поверхности пленок зависит от их толщины. Эта зависимость представлена на рис. 3 (кривая 2). Видно, что ход зависимости  $\Delta\phi_{\min}$  от  $d$  немонотонен и что эта немонотонность коррелирует с зависимостью работы выхода не покрытых молекулами CO пленок от величины  $d$  (рис. 1). Это указывает на то, что изменения электронного состояния поверхности пленок, вызываемые осцилляциями Фриделя, проявляются в зависимости величины  $\Delta\phi_{\min}$  от толщины  $d$ .

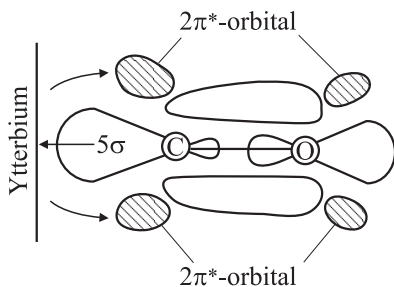
2) Участки зависимостей  $\phi = f[I(\text{O})]$ , лежащие правее минимумов, смещаются в сторону больших значе-



**Рис. 4.** Зависимость работы выхода пленок итербия различной толщины от дозы CO. Толщина пленок, ML: 1 — 1, 2 — 2.5, 3 — 5, 4 — 7.5, 5 — 16.



**Рис. 5.** Зависимость работы выхода пленок иттербия различной толщины от количества осажденных на поверхность молекул СО. Толщина пленок, ML: 1 — 1, 2 — 2.5, 3 — 5, 4 — 7.5, 5 — 16.



**Рис. 6.** Модель донорно-акцепторной связи молекул СО с поверхностью нанопленок иттербия.

ний  $I(O)$  при увеличении толщины пленок. Этот сдвиг, также как и сдвиг значений  $\phi_{\min}$ , носит неравномерный характер.

Для качественного объяснения полученных результатов могут быть использованы современные представления об электронных процессах, происходящих при адсорбции молекул СО на  $d$ -металлах [7–9]. Согласно этим представлениям, при образовании хемосорбционной связи между молекулой СО и поверхностью металла происходят согласованный переход электронов с наивысшей занятой молекулярной  $5\sigma$ -орбитали на  $d$ -уровень металла и обратный переход  $d$ -электронов на самую нижнюю незаполненную  $2\pi^*$ -орбиталь СО. Схема переходов показана на рис. 6. Указанные процессы сопровождаются понижением  $5\sigma$ -орбитали, а также увеличением кулоновского взаимодействия между  $d$ -электронами. Последнее и обуславливает их переход на  $2\pi^*$ -орбиталь молекул.

В металлическом иттербии  $5d$ -уровень не заполнен, так как он лежит выше уровня Ферми. Однако учитывая, что расстояние между уровнем Ферми и  $5d$ -уровнем невелико [10,11], можно предположить следующее. При адсорбции молекул СО неподеленные электроны их  $5\sigma$ -орбитали образуют донорно-акцепторную связь с  $5d$ -уровнем металла, в результате чего последний опускается ниже уровня Ферми. Очевидно, что этот процесс должен сопровождаться понижением работы выхода. Очевидно также, что обратный процесс, т.е. переход  $d$ -электронов на  $2\pi^*$ -орбиталь адсорбированных молекул, начнется только при достижении некоторой заселенности  $5d$ -уровня, а следовательно, при некотором минимальном покрытии  $\theta_{\min}$  поверхности пленок адсорбированными молекулами СО. Сказанное означает, что при покрытиях, меньших этой величины, рост поверхностной концентрации молекул будет сопровождаться уменьшением работы выхода, в то время как при  $\theta > \theta_{\min}$  — ее ростом. Следовательно, при  $\theta_{\min}$  на зависимости работы выхода от поверхностной концентрации молекул СО должен наблюдаться минимум. В рамках предложенной модели возникают два вопроса.

1) Различаются ли абсолютные величины изменения работы выхода при росте степени покрытия  $\theta$  до и после минимума?

2) Чем определяется зависимость величины  $\theta_{\min}$  от толщины пленок иттербия?

На первый вопрос, если основываться на модели рис. 6, напрашивается положительный ответ. Более того, эта модель указывает на то, что абсолютные значения изменений работы выхода до минимума должны быть меньшими, чем после минимума. Действительно, из рис. 6 следует, что неподеленные электроны, локализованные на углеродном конце молекулы СО, расположены ближе к поверхности пленок, чем электроны, перешедшие на  $2\pi^*$ -орбиталь. Очевидно, что при переходе неподеленных электронов в металл на поверхности пленки будет формироваться электростатический дипольный слой с таким направлением дипольного момента, который вызовет понижение работы выхода. В случае же перехода электронов из металла на  $2\pi^*$ -орбиталь молекул СО будет формироваться электростатический дипольный слой, который вызовет повышение работы выхода. Ясно, что абсолютные величины понижения и повышения работы выхода будут определяться плотностью зарядов в дипольных слоях и расстояниями между разноименными зарядами в каждом слое. Если при переходе  $5\sigma$ -электронов в металл остающиеся положительные заряды локализованы, как и электроны, на атомах углерода, то расстояние между разноименными зарядами в дипольном слое, понижающем работу выхода, будет меньше, чем аналогичное расстояние в слое, повышающем работу выхода. Поэтому можно ожидать, что при росте поверхностной концентрации молекул СО величина понижения работы выхода будет меньше роста этой величины. Экспериментальные результаты полностью подтверждают этот вывод. Так, максимальная

величина понижения работы выхода составляет 0.3 eV. В то же время рост работы выхода после минимума достигает 1 eV (рис. 5).

Обсудим второй вопрос. Как уже указывалось, положение минимума на концентрационной зависимости работы выхода зависит от толщины пленок иттербия: с ростом величины  $d$  он смещается в сторону больших покрытий молекул CO. Такой сдвиг обусловлен, по мнению авторов, монотонным понижением  $5d$ -уровня в иттербии, вызванным увеличением толщины пленок. При таком сдвиге должна увеличиваться поверхностная концентрация молекул CO, при которой кулоновское расталкивание будет достаточным для того, чтобы началось перетекание электронов из металла на  $2\pi^*$ -орбиталь адсорбированных молекул.

Понижение  $5d$ -уровня при увеличении толщины металлических пленок может в принципе сопровождаться уменьшением высоты барьера, который молекулы CO должны преодолеть при переходе из предсостояния в хемосорбированное состояние и от которого, следовательно, зависит величина коэффициента прилипания молекул. Именно этим понижением барьера объясняется, по-видимому, рост „квaziнасыщающего“ покрытия, наблюдающегося при увеличении толщины пленок (рис. 2).

#### 4. Заключение

Исследованы адсорбционные свойства нанопленок иттербия различной толщины, осажденных на кремний Si(111)  $7 \times 7$  при комнатной температуре. В качестве адсорбата были использованы молекулы CO. Изучены зависимости двух видов: количества адсорбированных молекул от дозы CO и работы выхода от количества адсорбированных молекул. Анализ полученных результатов показал, что наблюдавшиеся закономерности соответствуют следующей динамике электронных процессов на поверхности, происходящих при адсорбции CO. Сначала при малых поверхностных концентрациях адсорбированных частиц неподеленная пара электронов, локализованных на углеродном конце молекул ( $5\sigma$ -орбиталь), образует донорно-акцепторную связь с  $5d$ -уровнем металла, в результате чего этот уровень опускается ниже уровня Ферми. Однако затем по мере возрастания на нем количества электронов увеличивается кулоновское взаимодействие, что вызывает переход части электронов на самую нижнюю свободную  $2\pi^*$ -орбиталь молекул CO. Описанная схема электронных процессов дает возможность понять, почему зависимость работы выхода от степени покрытия  $\theta(\text{CO})$  поверхности нанопленок молекулами CO имеет минимум, и почему этот минимум при увеличении толщины пленок сдвигается в сторону больших значений  $\theta(\text{CO})$ .

Авторы благодарят К.Д. Цэндина за плодотворное обсуждение экспериментальных данных.

#### Список литературы

- [1] A.G. Danese, F.G. Curti, R.A. Bartinski. Phys. Rev. B **70**, 165 420 (2004).
- [2] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **48**, 2085 (2006).
- [3] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **50**, 354 (2008).
- [4] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев, Т.В. Крачино. ФТТ **37**, 1030 (1995).
- [5] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **39**, 256 (1997).
- [6] М. Робертс, Ч. Макки. Химия поверхности раздела металл–газ / Пер. с англ. Мир, М. (1989). 539 с.
- [7] G. Blyholder. J. Phys. Chem. **68**, 2772 (1964).
- [8] G. Doyen, G. Ertl. Surf. Sci. **43**, 197 (1974).
- [9] Э.Зенгуил. Физика поверхности / Пер. с англ. Мир, М. (1990). 536 с.
- [10] G. Rossi, A. Barski. Solid State Commun. **57**, 277 (1986).
- [11] Y. Kubo. J. Phys. F: Met. Phys. **17**, 383 (1987).