

13,01

Валентный переход $2+ \rightarrow 3+$ в нанопленках иттербия, индуцируемый хемосорбированными на их поверхности молекулами CO и O₂

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 5 марта 2015 г.)

Исследованы процессы трансформаций поверхности и объема пленок иттербия нанометровой толщины, происходящих при взаимодействии поверхности этих пленок с различными молекулами-лигандами. Показано, что совокупность двух факторов — наличия неподеленной электронной пары в молекулах CO и O₂ и незаполненного *5d*-уровня, лежащего вблизи уровня Ферми в металлическом двухвалентном иттербии, — обуславливает формирование устойчивого хемосорбционного состояния молекула–поверхностный слой нанопленки, в котором между молекулами газа и поверхностными ионами металла образуются донорно-акцепторные связи. В результате этого иттербий как на поверхности, так и в объеме нанопленки переходит в неавтономное, обусловленное хемосорбцией трехвалентное электронное состояние. Установлена величина, на которую этот переход распространяется в глубь нанопленки, и объяснено, почему она имеет аномально большое значение (по разным оценкам от 9 до 22 слоев). Также показано, что процесс заполнения слоя молекул-лигандов на поверхности иттербия имеет две стадии. Отражением двухстадийного характера этого процесса является немонотонный ход концентрационных зависимостей работы выхода структур CO–Yb и O₂–Yb.

Все представленные в работе результаты, за исключением данных фотоэлектронной спектроскопии (рис. 3), были получены при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 1 „Наноструктуры: физик, химия, биология, основы технологий“ (проект № 1.1.8.6).

1. Введение

В настоящее время значительное внимание уделяется изучению свойств низкоразмерных структур [1,2]. В частности, ряд работ [3–10] посвящен исследованию адсорбционных свойств пленок металлов нанометровой толщины, на поверхности которых контролируемым образом создаются хемосорбированные слои молекул CO, CO₂, H₂O или O₂. Однако, несмотря на большой интерес к указанным системам (т.е. структурам вида мономолекулярный слой–нанопленка металла–чужеродная подложка), в литературе для них до сих пор отсутствует целый комплекс важных данных, а также не решен ряд фундаментальных проблем. К нерешенным вопросам можно, в частности, отнести следующие: влияют ли хемосорбированные молекулы на электронное состояние (а также иные свойства) нанопленок и, если да, на какое расстояние это влияние распространяется в глубь их объема?

Задачами настоящей работы являются исследование механизма адсорбции молекул CO и O₂ на поверхности пленок иттербия нанометровой толщины, изучение валентного перехода $2+ \rightarrow 3+$ в нанопленках иттербия, индуцированного адсорбированными на их поверхности молекулами CO и O₂, а также анализ процессов, происходящих в объеме нанопленок иттер-

бия при адсорбции на их поверхности молекул CO и O₂.

2. Методика эксперимента

Исследовались структуры CO–нанопленки Yb–Si(111) и O₂–нанопленки Yb–Si(111). Выбор иттербия в качестве материала нанопленок и молекул монооксида углерода и кислорода в качестве адсорбатов был обусловлен следующим. Согласно данным работы [11], в металлическом иттербии для возбуждения одного *4f*-электрона в валентную зону требуется всего 0.4 eV. Поэтому можно было ожидать, что при хемосорбции молекул будет происходить валентный переход вида $2+ \rightarrow 3+$ в поверхностных и приповерхностных слоях нанопленок. Что же касается молекул CO и O₂, то их особенностью является наличие двух электронов, не участвующих в образовании связи между атомами. Поэтому можно было предполагать, что указанные электроны образуют донорно-акцепторную связь с *5d*-уровнем пленки, в результате чего этот уровень опустится ниже уровня Ферми, а иттербий трансформируется в *d*-металл.

Структуры, исследовавшиеся в работе, создавались *in situ* при комнатной температуре, при которой образование силицидов иттербия не происходит. Сначала

на поверхность кремния наносилась пленка иттербия необходимой толщины l . Затем в вакуумную камеру напускался соответствующий газ до заданного давления и при этом давлении структура Yb–Si(111) выдерживалась заданное время. После этого газ откачивался и производились необходимые измерения.

Для исследования структур использовалась электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) в том ее варианте, когда для возбуждения фотоэлектронов используется синхротронное излучение, и метод измерения контактной разности потенциалов (КРП), который, как известно, дает возможность измерять разность работ выхода $\Delta\phi = \phi_0 - \phi$ чистой поверхности подложки (ϕ_0) и этой же подложки, покрытой чужеродными слоями (ϕ). Для регистрации Оже-спектров использовался анализатор типа цилиндрическое зеркало с разрешением $E/\Delta E \sim 10^2$. Фотоэлектронные (ФЭ) спектры были получены на синхротроне MAX-lab (Швеция) с помощью полусферического анализатора с задерживающим полем при энергии фотонов $h\nu = 142$ eV и угле вылета электронов с поверхности образца, близком к нормали. Угол их сбора составлял $\pm 8^\circ$. Полное энергетическое разрешение при регистрации ФЭ-спектров составляло 0.12 eV. Что же касается метода КРП, то он оказался очень чувствительным к электронным процессам, происходящим при адсорбции молекул газов на поверхности нанопленок иттербия.

В качестве подложек использовались монокристаллические кремниевые образцы n -типа (удельное сопротивление $1 \Omega \cdot \text{cm}$). Перед началом экспериментов они сначала прогревались в вакууме при 900 K в течение нескольких часов, а затем производилась их окончательная очистка кратковременными прогревами при 1500–1550 K. Контроль чистоты образцов производился с помощью ЭОС или ФЭС. Для контроля структурного совершенства поверхности использовался метод дифракции медленных электронов. Этот метод показал, что после указанной температурной обработки на поверхности кремния Si(111) всегда формируется сверхструктура 7×7 .

Скорость осаждения иттербия обычно составляла 1 монослой (ML) в минуту. Калибровка потока атомов Yb производилась с помощью метода термодесорбционной спектроскопии по появлению характерных особенностей в термодесорбционных спектрах для системы Yb–Si(111) [12]. За 1 ML была принята величина $7.84 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, равная концентрации атомов Si на нереконструированной поверхности Si(111) 1×1 .

Адсорбция газов на поверхность пленок Yb производилась, как правило, при их давлении в вакуумной камере, равном $2 \cdot 10^{-7}$ Torr. Система напуска газов в вакуумную камеру имела дифференциальную откачку и перед экспериментами подвергалось *in situ* тщательной очистке. Чистота напускаемых газов контролировалась масс-спектрометром, находившимся в непосредственной близости от исследуемых образцов.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлена серия дифференцированных Оже-спектров пленок иттербия. Эти спектры соответствуют одной и той же толщине пленок (16 ML), но разным дозам монооксида углерода, выраженным в Ленгмюрах (L) ($1\text{L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$). Такие же спектры были зарегистрированы и для других толщин пленок, меньших 16 ML. Подобные результаты были получены также и для структур вида $\text{O}_2\text{–Yb–Si}(111)$.

Из рис. 1 следует, что с увеличением дозы CO происходит трансформация спектров. Так, при дозе CO, равной нулю, спектры имеют два отрицательных выброса A и B. Как показано в [13–15], эти выбросы обусловлены целым рядом Оже-переходов. При адсорбции молекул CO форма Оже-спектров меняется. В процессе их эволюции пики A и B постепенно исчезают, а вместо них появляются пик C с энергией ~ 175 eV и два менее интенсивных пика D и E, смещенных относительно пика C в сторону меньших энергий. Расстояние между пиками C и D и D и E равно 15 eV. Заканчивается эволюция спектров при дозе 70 L.

Аналогичная трансформация спектров происходит и при адсорбции молекул O_2 на поверхности нанопленок

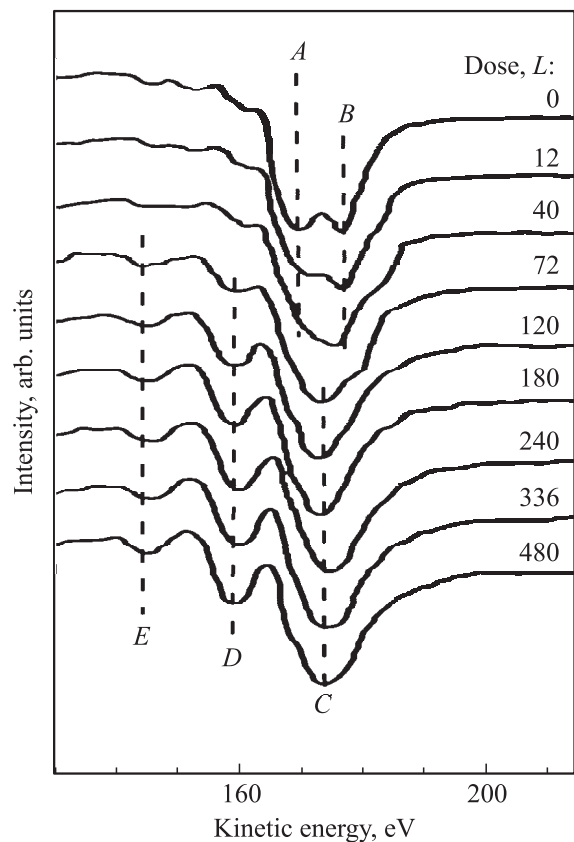


Рис. 1. Дифференцированные Оже-спектры пленок иттербия толщиной 16 ML, полученные при различных дозах адсорбированных молекул CO (от 0 до 480 L). Штриховыми линиями обозначены пики A, B, C, D и E.

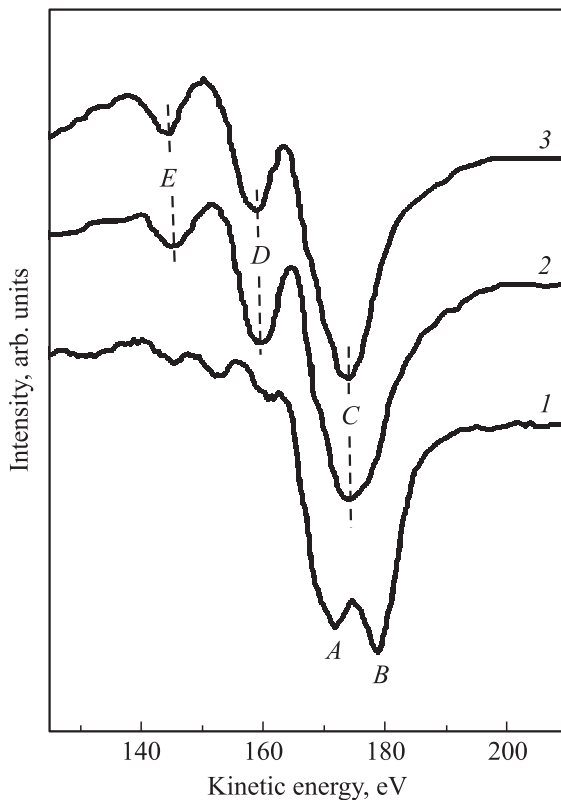


Рис. 2. Сравнение Оже-спектров пленок иттербия, на поверхности которых нет адсорбированных молекул (1), и пленок иттербия, поверхность которых покрыта слоями адсорбированных молекул CO (2) и O₂ (3). Толщина пленок равна 16 ML. Доза молекул CO и O₂ равна 480 и 360 L соответственно.

иттербия. На рис. 2 приведены для сравнения нормированный Оже-спектр пленок иттербия, на поверхности которых нет адсорбированных молекул (спектр 1), и нормированные спектры структур CO–Yb–Si(111) (спектр 2) и O₂–Yb–Si(111) (спектр 3) для больших доз газов, при которых спектры принимают окончательную форму. Видно, что спектры 2 и 3 полностью совпадают. Это свидетельствует о том, что электронные процессы в пленках, происходящие при адсорбции как молекул CO, так и молекул O₂, идентичны.

Описанные трансформации спектров могут быть легко объяснены, если предположить, что под воздействием молекул газа иттербий переходит в трехвалентное состояние. Такое предположение подтверждается при сопоставлении спектров структур O₂–Yb–Si(111), полученных при больших дозах кислорода, с Оже-спектрами полупрозрачного оксида Yb₂O₃, в котором иттербий трехвалентен. Спектры для оксида были получены в работе [13] с помощью полусферического анализатора, имевшего разрешение $E/\Delta E = 500$.

Еще более весомое доказательство перехода в трехвалентное состояние было получено в настоящей работе при исследовании ФЭ-спектров 4f-уровня иттербия в структурах Yb–Si(111) и O₂–Yb–Si(111). Эти спектры

приведены на рис. 3. Видно, что при адсорбции кислорода спектр, соответствующий двухвалентному металлу [16], полностью исчезает и появляется спектр трехвалентного иттербия [17]. ФЭ-спектры, приведенные на рис. 3, свидетельствуют о том, что при взаимодействии пленок с кислородом происходит валентный переход $2+ \rightarrow 3+$ в иттербии.

Аналогичный вывод можно сделать и для структур CO–Yb–Si(111). Основанием для него служит полное совпадение Оже-спектров структур CO–Yb–Si(111) и O₂–Yb–Si(111) при больших дозах адсорбируемых газов (рис. 2).

Переход в трехвалентное состояние может в принципе происходить в результате того, что молекулы на поверхности пленок диссоциируют, выделившийся при этом кислород окисляет иттербий, вследствие чего последний переходит в трехвалентное состояние. Однако возможен и другой вариант: молекулы находятся на поверхности пленок в недиссоциированном состоянии. И если их хемосорбционное взаимодействие с иттербием значительное, то его результатом может стать переход поверхностных и приповерхностных слоев пленок в трехвалентное состояние. Для того чтобы определить, какой вариант реализуется, необходимо иметь данные о состоянии молекул CO и O₂ на поверхности пленок. Такие данные были получены в наших работах [18–22]. В них было показано, что при комнатной температу-

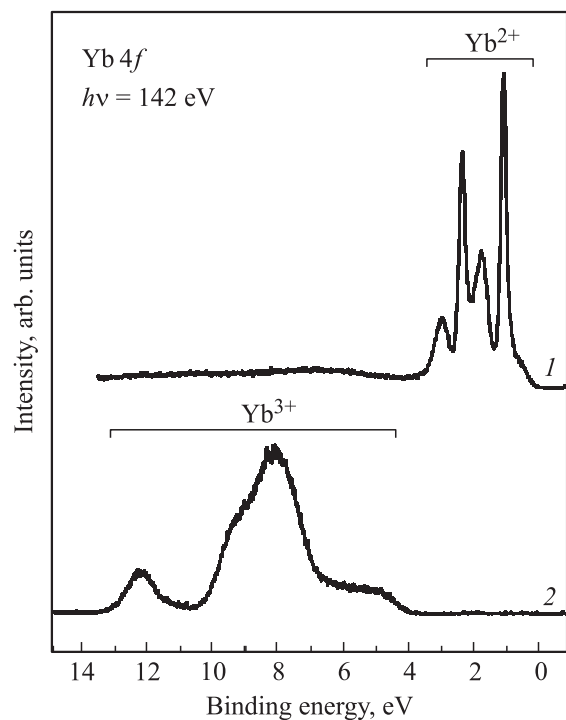


Рис. 3. Фотоэлектронные 4f-спектры для структур Yb–Si(111) (1) и O₂–Yb–Si(111) (2). Толщина пленок иттербия 16 ML. Доза кислорода 360 L. Энергия фотонов равна 142 eV. По оси абсцисс отложена энергия связи, отсчитываемая от уровня Ферми.

ре, при которой создавались структуры и проводились эксперименты, молекулы CO и O₂ находятся на поверхности в недиссоциированном состоянии. Это означает, что валентный переход $2+ \rightarrow 3+$ в пленках иттербия является результатом хемосорбционного взаимодействия молекул CO и O₂ с иттербием.

Метод ФЭС и полученные с его помощью данные позволяют оценить глубину, на которую распространяется внутрь пленок возмущающее действие хемосорбированных молекул O₂. Удобство метода ФЭС для указанных целей состоит в том, что ФЭ-спектры двух- и трехвалентного иттербия полностью разнесены по энергии. Оценка была проведена с помощью простой модели, согласно которой приповерхностный слой двухвалентной пленки иттербия толщиной $l_m \leq l$ при адсорбции молекул переходит в трехвалентное состояние. Очевидно, что в рамках такой модели величина ФЭ-сигнала двухвалентного иттербия будет равна

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

где I_0 — величина ФЭ-сигнала пленки, когда на ее поверхности нет адсорбированных молекул, λ — длина свободного пробега электронов с энергией E_{kin} (в настоящей работе $E_{kin} = 136$ eV, см. рис. 3) в слое l_m .

Согласно полученным в работе экспериментальным данным, величина ФЭ-сигнала двухвалентного иттербия после адсорбции молекул O₂ не превышает величины $0.01I_0$. Тогда с помощью (1), используя указанную предельную величину I , можно легко оценить нижний предел толщины l_m . Такие оценки были проведены. При этом использовались значения λ , полученные в работе [23] ($\lambda = 4.7a$ 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 [24]). 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 [23]: $\lambda = 4.7a = 1.6$ nm, $l_m = 7.5$ nm. Это значение l_m эквивалентно 22 слоям нанопленок.

2. На основе универсальной зависимости длины свободного пробега электронов от их энергии [24]: $\lambda = 0.67$ nm, $l_m = 3.1$ nm (9 слоев нанопленок).

Из проведенных оценок следует, 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 нанопленок, вызываемая адсорбированными молекулами кислорода, очень велика.

Для понимания механизма валентного перехода, происходящего под действием адсорбированных молекул, описанных результатов недостаточно. Нужны дополнительные данные. В настоящей работе такие данные были получены с помощью метода КРП. Выбор этого

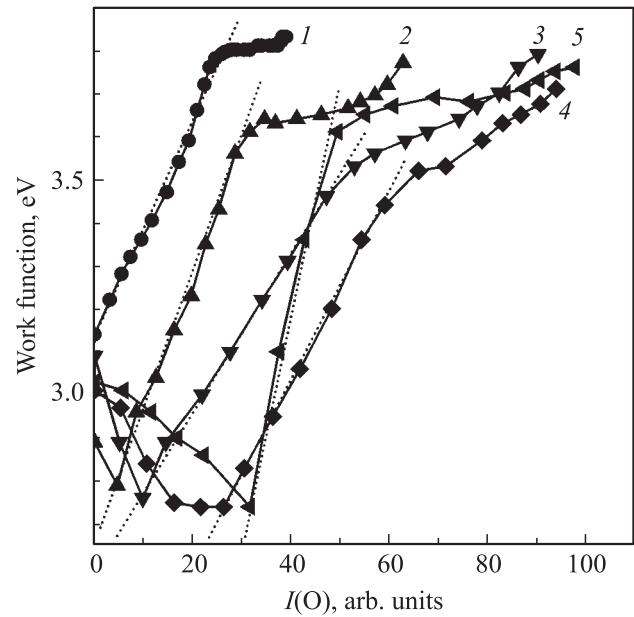


Рис. 4. Зависимость работы выхода пленок иттербия различной толщины от количества адсорбированных на их поверхности молекул CO. По оси абсцисс отложена величина Оже-пика кислорода $I(O)$, пропорциональная количеству адсорбированных молекул. Толщина пленок иттербия, ML: 1 — 1, 2 — 2.5, 3 — 5, 4 — 7.5, 5 — 16.

метода был обусловлен тем, что с его помощью можно установить, куда перемещается часть электронов при адсорбции: из молекул в пленки или наоборот. На рис. 4 представлены полученные с помощью метода КРП зависимости работы выхода от поверхностной концентрации молекул CO на пленках иттербия различной толщины. Видно, что почти во всех случаях (исключение составляют пленки толщиной 1 ML) работа выхода при увеличении поверхностной концентрации молекул сначала уменьшается, а затем, достигнув минимального значения, начинает расти. Этот рост значителен. Он достигает 1 eV.

Другой особенностью зависимостей, показанных на рис. 4, является смещение минимумов в сторону больших концентраций адсорбированных молекул при увеличении толщины пленок. Это свидетельствует, вероятнее всего, о том, что в обмене электронами между молекулами и пленками участвует весь объем последних. Поэтому в случае более толстых пленок для достижения минимального значения работы выхода требуется большая поверхностная концентрация молекул.

4. Обсуждение результатов

4.1. Валентный переход $2+ \rightarrow 3+$. Сначала необходимо рассмотреть механизм изменения валентности иттербия при адсорбции на его поверхности молекул. Удобнее всего начать это рассмотрение с анализа модели, предложенной Блайхолдером [25–27]

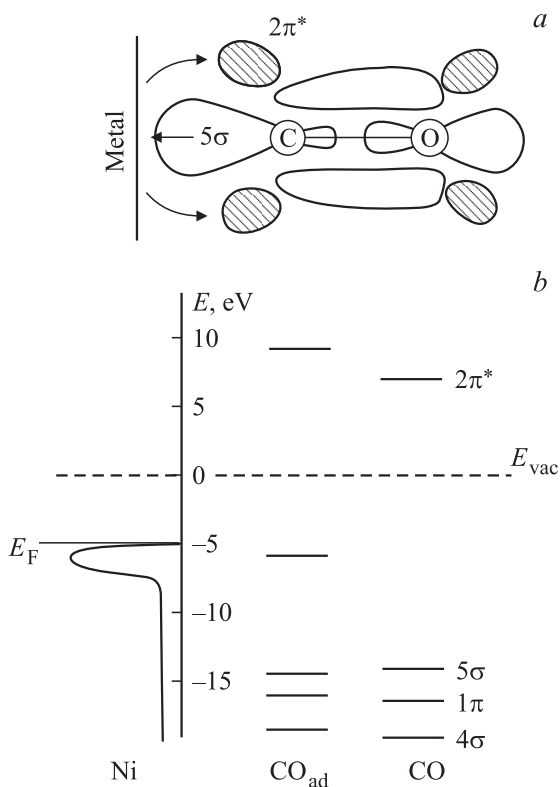


Рис. 5. Модель адсорбции молекул CO на d -металлах (а) и схема энергетических уровней молекул до их адсорбции на поверхности никеля и после адсорбции (b). Данные работы [26].

для описания адсорбции молекул CO на d -металлах. Согласно этой модели, при адсорбции молекул CO на указанных металлах происходит согласованный переход на d -уровень подложки неподеленных электронов, локализованных на атомах углерода, и обратный переход электронов с d -уровня на незанятые $2\pi^*$ -орбитали молекул (рис. 5). Последний переход происходит из-за увеличения кулоновского взаимодействия на d -уровне. Однако из схемы энергетических уровней (рис. 5, b) остается неясным, чем обусловлена адсорбционная связь молекул CO с поверхностью. Действительно, 5σ -уровень молекул при их приближении к поверхности понижается, но это понижение незначительно. Нижний подуровень расщепленного в результате взаимодействия с подложкой $2\pi^*$ -уровня смещен ниже уровня Ферми, но это смещение также незначительно. Более реалистичные данные были получены в работе [6]. Часть результатов этой работы приведена на рис. 6. На этом рисунке показана самосогласованная плотность электронных состояний, спроецированных на 5σ - и $2\pi^*$ -орбитали молекул CO в вакууме и на поверхностях Al(111) и Pt(111). Показана также плотность состояний на поверхности Pt(111), обусловленных d -зоной. Видно, что на простой металлической поверхности Al(111) узкие линии молекул CO расширяются в резонансы и сдвигаются вниз по энергии.

На поверхности переходного металла резонансы гибридизируются с d -состояниями. Это приводит к сдвигу 5σ - и $2\pi^*$ -уровней и появлению антисвязывающих 5σ - d -состояний на вершине d -зоны и связывающих $2\pi^*$ - d -состояний на дне d -зоны. На показанных проекциях эти состояния имеют малый вес. Из приведенных результатов следует, что связь молекул CO с поверхностью обусловлена понижением уровней 5σ и $2\pi^*$, происходящим при адсорбции.

Особенность иттербия как адсорбента состоит в том, что при отсутствии на его поверхности хемосорбированных молекул CO и O_2 он находится в двухвалентном состоянии. Когда же на поверхности иттербия адсорбируются указанные молекулы, то его поверхностные и приповерхностные слои переходят в трехвалентное состояние. Это означает, что адсорбция молекул происходит на поверхности трехвалентного d -металла, однако его состояние не является автономным. Оно стимулировано адсорбатом. Очевидно, что к такой системе адсорбат- d -металл могут быть применены, хотя и с ограничениями, результаты уже рассматривавшейся работы [6]. Ограниченное использование этих результатов обусловлено тем, что, согласно данным, полученным с помощью Оже-спектроскопии (см. раздел 3), при малых количествах молекул CO на поверхности происходит только частичный переход поверхностных и приповерхностных слоев иттербия в трехвалентное состояние. Это означает, что при малых поверхностных концентрациях адсорбированных молекул указанные слои, возможно, находятся в состоянии дробной валентности, природа которой с помощью Оже-спектроскопии не может быть установлена.

Есть и другое различие между экспериментальными данными, касающимися свойств системы CO-Yb, и тем, что предсказывают модель Блайхолдера и работа [6]. Так, согласно модели Блайхолдера, при адсорбции на d -металле происходят одновременный согласованный переход неподеленных электронов молекул CO на d -уровень металла и обратный ему переход с этого уровня на молекулярные $2\pi^*$ -орбитали, которые при взаимодействии с адсорбентом опустились ниже уровня Ферми. В случае же системы CO-Yb эти процессы происходят последовательно. Такой вывод следует из экспериментально полученных зависимостей работы выхода нанопленок иттербия от количества адсорбированных на их поверхности молекул CO (рис. 4). Из этих зависимостей следует, что адсорбцию молекул CO можно разделить на две стадии: стадию 1, на которой работа выхода при увеличении количества адсорбированных молекул уменьшается, и стадию 2, на которой работа выхода при увеличении количества адсорбированных молекул растет.

4.1.1. Стадия адсорбции 1. Уменьшение работы выхода на стадии 1 при увеличении количества адсорбированных молекул означает, что происходит переход электронов из молекул в пленки. С другой стороны, серия электронных Оже-спектров (рис. 1) показывает,

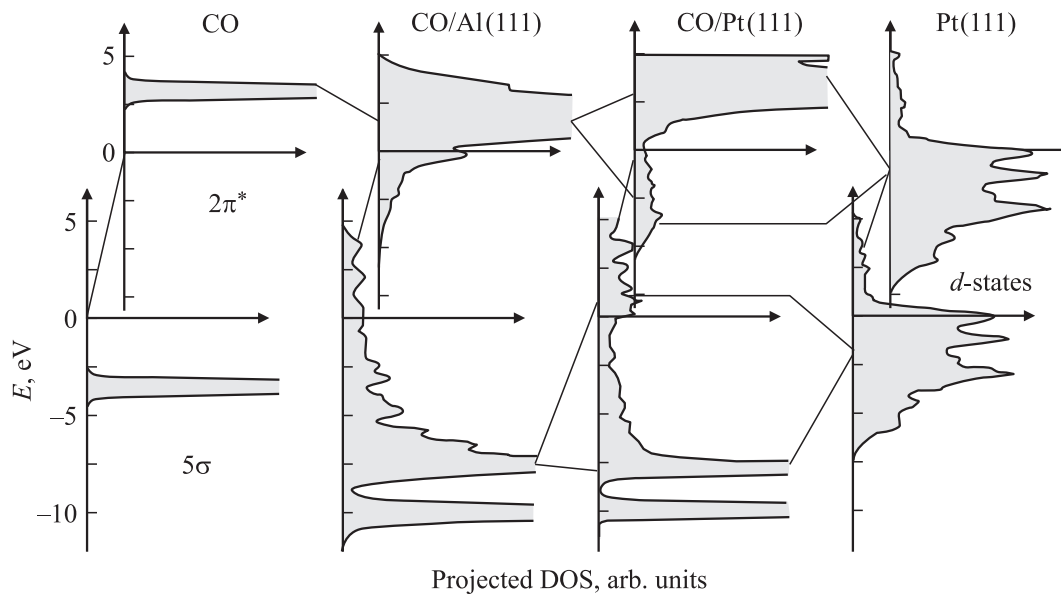


Рис. 6. Самосогласованная плотность состояний (DOS), спроецированных на 5σ - и $2\pi^*$ -орбитали молекул CO, которые находится в вакууме и на поверхностях Al(111) и Pt(111). Также показана плотность состояний на поверхности Pt(111), обусловленных d -зоной. Данные [6].

что на этой же начальной стадии адсорбции начинается переход иттербия из двухвалентного в трехвалентное состояние, в котором его $5d$ -уровень находится ниже уровня Ферми. Из сопоставления этих экспериментальных данных следует, что при адсорбции электроны из молекул переходят на $5d$ -уровень. Все это означает, что при адсорбции молекул происходит взаимообусловленный процесс, при котором $5d$ -уровень опускается ниже уровня Ферми и заселяется электронами адсорбированных молекул. Такой согласованный процесс может происходить при образовании донорно-акцепторной связи между молекулами и иттербием. Необходимым условием для этого является наличие в молекулах

неподеленных электронов. Такие электроны имеются и в молекулах CO, и в молекулах кислорода.

Каков же механизм формирования донорно-акцепторной связи? Один из возможных вариантов формирования такой связи иллюстрируется рис. 7 на примере молекул CO. При приближении молекул CO к поверхности их неподеленные электроны, смещенные в сторону металла, поляризуют его, в результате чего верхний слой атомов пленки приобретает дополнительный положительный заряд (рис. 7, кривая 2 распределения электронной плотности у поверхности металла). Это будет сопровождаться уменьшением кулоновского взаимодействия в атомах Yb, в результате чего их $5d$ -уровень опустится ниже уровня Ферми. Один из неподеленных электронов перейдет на этот уровень. Перешедший электрон вместе с неподеленным электроном, оставшимся на молекуле, может образовать частично поляризованную ковалентную связь, которой молекулы CO связаны с поверхностью нанопленок.

Рассмотренная модель дает возможность предположить, что молекулы, у которых нет неподеленных электронов, будут связаны с поверхностью иттербия слабее. Специальные эксперименты, проведенные в настоящей работе, подтвердили этот вывод. С их помощью было показано, что молекулы азота, которые не имеют неподеленных электронов, практически не адсорбируются на нанопленках иттербия при комнатной температуре.

4.1.2. Стадия адсорбции 2. На этой стадии увеличение количества адсорбированных молекул сопровождается увеличением работы выхода. Это обстоятельство указывает на то, что происходит переход электронов из пленок в хемосорбированные молекулы. Основываясь на

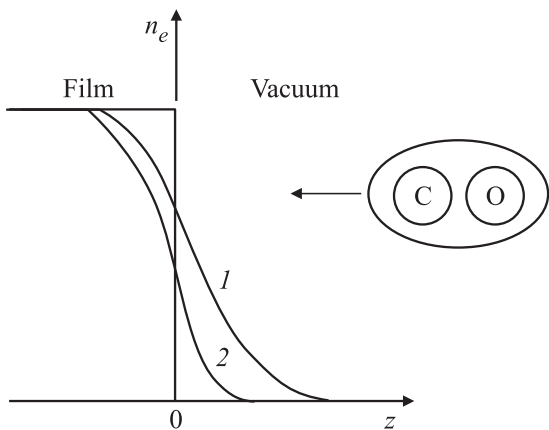


Рис. 7. Распределение электронной плотности n_e у поверхности металла ($z = 0$). 1 — при отсутствии адсорбированных молекул, 2 — при наличии молекул.

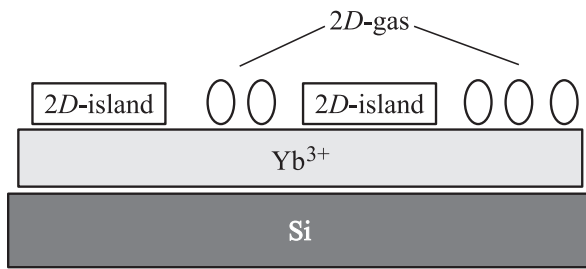


Рис. 8. Структура двухфазного адсорбированного слоя молекул в гетеросистемах $\text{CO}-\text{Yb}-\text{Si}(111)$ и $\text{O}_2-\text{Yb}-\text{Si}(111)$ в плоскости, нормальной к поверхности образца. Адсорбированный слой состоит из двух фаз: двумерного газа (2D-gas) и двумерных островков (2D-island).

модели Блайхолдера и результатах работы [6], разумно предположить, что рост работы выхода обусловлен переходом электронов с $5d$ -уровня металла на $2\pi^*$ -орбитали молекул. Последние опускаются ниже уровня Ферми тогда, когда концентрация молекул на поверхности начинает превышать некоторое минимальное значение. Это значение соответствует минимуму на зависимостях работы выхода. Понижение $2\pi^*$ -орбиталей происходит потому, что на стадии 1 адсорбции молекулы CO благодаря частичному переходу электронов из них в пленку заряжаются положительно. Это приводит к уменьшению кулоновского взаимодействия в молекулах. При росте поверхностной концентрации молекул понижение $2\pi^*$ -орбитали будут понижаться еще и благодаря латеральному взаимодействию положительно заряженных молекул. И при некоторой концентрации последних $2\pi^*$ -орбитали опустятся ниже уровня Ферми и начнется их заполнение.

Очевидно, что, когда 2π -орбитали хотя бы частично заполнены, становится возможным образование горизонтальных π -связей между молекулами. В этом случае формирование адсорбированного слоя будет носить островковый характер. Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 4, подтверждают этот вывод. Видно, что после минимума работа выхода растет линейно, как и должно быть при островковом росте адсорбированного слоя.

Из отмеченного выше следует, что молекулы в островках расположены вертикально, так как только в этом случае горизонтальные связи между молекулами будут образованы электронами, заполняющими 2π -состояния. Кроме того, формирование островковых структур будет, вероятнее всего, препятствовать диссоциации молекул. Поэтому естественно предположить, что при отсутствии π -орбиталей в молекулах последние с большей вероятностью будут диссоциировать на поверхности, а структуры вида адсорбированный слой-пленка должны быть нестабильными. Сформулированные выводы подтверждаются нашими экспериментальными данными [28].

Из проведенного рассмотрения следует важный вывод: для того чтобы $5d$ -уровень иттербия оставался ниже уровня Ферми, т.е. чтобы валентность иттербия оставалась равной трем, характер связи молекул, формирующих донорно-акцепторную связь (2D-газ), должен оставаться неизменным. Это означает, что при большой поверхностной концентрации молекул адсорбированный слой является двухфазным. Часть молекул, формирующих 2D-газ, связана с поверхностью донорно-акцепторной связью. Другая же часть молекул образует 2D-островки. Формирование последних начинается только тогда, когда поверхностная концентрация молекул в 2D-газе достигнет определенной величины. Структура двухфазного адсорбированного слоя схематически показана на рис. 8.

4.2. Дальнейшее действие хемосорбированных молекул. Как уже указывалось, валентный переход $2+ \rightarrow 3+$, индуцируемый хемосорбированными молекулами, затрагивает значительное количество слоев нанопленок (не менее девяти). Такой результат можно было прогнозировать, основываясь на том, что энергия, необходимая для перевода иттербия из двух- в трехвалентное состояние, невелика. Однако конкретный механизм значительного дальнего действия адсорбированных молекул в настоящее время неясен. Один из возможных вариантов может быть обусловлен следующими процессами. При валентном переходе $2+ \rightarrow 3+$ радиус ионов Yb уменьшится на 10% [29]. Кроме того, при таком переходе, вероятнее всего, будет происходить перестройка кристаллической решетки: из кубической гранцентрированной, которую имеет иттербий в обычном состоянии, она трансформируется в гексагональную плотноупакованную. Такой тип решетки имеет большинство трехвалентных редкоземельных металлов. Весьма вероятно, что оба процесса могут индуцировать валентный переход в тех ионах иттербия, которые еще имеют валентность $2+$. Такой вывод основан на результатах теоретической работы Кубо [30], в которой с помощью расчетов было показано, что при сжатии иттербия происходит частичное смещение $5d$ -уровня ниже уровня Ферми. Очевидно, что такое сжатие будет происходить при контакте слоев пленок, еще находящихся в двухвалентном состоянии, с трехвалентными слоями, в которых расстояние между ионами меньше. Такое индуцирующее действие трехвалентных слоев по мере продвижения в глубь пленок будет, скорее всего, постепенно ослабевать. Двухвалентные ионы иттербия при ослаблении сжимающего воздействия будут переходить в состояния с дробной валентностью, в которых их радиус больше радиуса ионов Yb^{3+} . Величина дробной валентности по мере перехода ко все более глубоким слоям может плавно уменьшаться, и столь же плавно будет возрастать радиус ионов. И при некоторой глубине валентность ионов станет равной двум.

5. Заключение

Исследовано влияние хемосорбированных молекул CO и O_2 на состояние пленок иттербия нанометровой толщины, выращиваемых при комнатной температуре на поверхности кремниевых монокристаллических образцов $\text{Si}(111)7 \times 7$. Показано, что адсорбция указанных молекул на поверхности пленок сопровождается валентным переходом $2+ \rightarrow 3+$ в иттербии. Исходной точкой перехода является формирование донорно-акцепторной связи между поверхностным слоем ионов иттербия нанопленок и молекулами. Образование такой связи обусловлено наличием у молекул неподеленных электронов. Результатом взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностным слоем ионов Yb является их переход в трехвалентное состояние. Этот переход индуцирует аналогичный переход в нижележащих слоях нанопленок. Глубина, на которую распространяется валентный переход, составляет по разным оценкам от 9 до 22 слоев пленок.

Список литературы

- [1] А.М. Шикин. Формирование, электронная структура и свойства низкоразмерных структур на основе металлов. ВВМ, СПб, (2011). 432 с.
- [2] G. Cao, Y. Wang. Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties, and applications. World Scientific (2011). V. 2. 581 p.
- [3] J.-W. He, W.K. Kuhn, L.-W. Leung, D.W. Goodman. J. Chem. Phys. Chem. **93**, 7463 (1990).
- [4] J.-W. He, C.A. Estrada, J.S. Corneille, M.-Ch. Wu. Surf. Sci. **261**, 164 (1992).
- [5] M. Rauh, B. Heping, P. Wissmann. Appl. Phys. A **61**, 587 (1995).
- [6] B. Hammer, Y. Morikawa, J.K. Nørskov. Phys. Rev. Lett. **76**, 2141 (1996).
- [7] P. Jakob, A. Schlapka. Surf. Sci. **601**, 1556 (2007).
- [8] F. Voigts, F. Bebensee, S. Dahle, K. Volgmann, W. Maus-Friedrichs. Surf. Sci. **603**, 40 (2009).
- [9] N. Schumacher, K. Andersson, L.C. Grabow, M. Mavrikakis, J. Nerlov, I. Chorkendorff. Surf. Sci. **602**, 702 (2008).
- [10] F. Bebensee, F. Foigts, W. Maus-Friedrichs. Surf. Sci. **602**, 1622 (2008).
- [11] K.A. Gschneidner. J. Less-Common Met. **17**, 13 (1969).
- [12] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **39**, 256 (1997).
- [13] E. Bertel, G. Strasser, F.P. Netzer, J.A.D. Matthew. Surf. Sci. **118**, 387 (1982).
- [14] F.P. Netzer, J.A.D. Matthew. Rep. Prog. Phys. **49**, 621 (1986).
- [15] M. Sancrotti, A. Rizzi, F. Marchetti. Phys. Rev. B **37**, 3120 (1988).
- [16] L.I. Johansson, J.W. Allen, I. Lindau, M.H. Hecht, S.B.M. Hagstrom. Phys. Rev. B **21**, 1408 (1980).
- [17] J. Schmidt-May, F. Gerken, R. Nyholm, L.C. Davis. Phys. Rev. B **30**, 5560 (1984).
- [18] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **52**, 577 (2010).
- [19] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **54**, 378 (2012).
- [20] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **54**, 1988 (2012).
- [21] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ЖТФ **83**, 6, 27 (2013).
- [22] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **56**, 1397 (2014).
- [23] R.F. Gerken, J. Barth, R. Kammerer, L.I. Johansson, A. Flodstrom. Surf. Sci. **117**, 468 (1982).
- [24] Л. Фельдман, Д. Майер. Основы анализа поверхности и тонких пленок. Мир, М. (1989). 342 с.
- [25] G. Blyholder. J. Phys. Chem. **68**, 2772 (1964).
- [26] J. Küpers. Surf. Sci. **36**, 53 (1973).
- [27] G. Doyen, G.F. Ertl. Surf. Sci. **43**, 197 (1974).
- [28] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **56**, 2457 (2014).
- [29] S. Wieling, S.L. Molodtsov, Th. Gantz, J.J. Hinarjeos, C. Laubschat. Phys. Rev. B **58**, 13 219 (1998).
- [30] Y. Kubo. J. Phys. F **17**, 383 (1987).