

Переход металл—полупроводник в нанопленках иттербия, индуцированный адсорбированными молекулами кислорода

© М.В. Кузьмин, М.А. Митцев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: m.kuzmin@mail.ioffe.ru

Поступило в редакцию 27 января 2021 г.

В окончательной редакции 17 февраля 2021 г.

Принято к публикации 18 февраля 2021 г.

Впервые с помощью сканирующей туннельной спектроскопии исследовано влияние недиссоциативной адсорбции молекул кислорода на электронную структуру пленок иттербия толщиной 16 монослоев (6.08 nm). Установлено, что адсорбция молекул O₂ индуцирует переход металл—полупроводник в иттербии. В результате этого перехода в нанопленках исчезают квантовые состояния, что свидетельствует об изменении типа связи в кристаллической решетке иттербия, и открывается запрещенная зона, имеющая ширину ~ 0.72 eV.

Ключевые слова: нанопленки, адсорбированные молекулы, поверхность, электронная структура, сканирующая туннельная спектроскопия.

DOI: 10.21883/JTF.2021.07.50961.18-21

Введение

Изучению квантовых свойств металлических пленок нанометровой толщины в настоящее время уделяется значительное внимание (см., например, [1–4]). В частности, представлены результаты исследований квантовых состояний в тонких пленках, зависимости их энергии от толщин пленок и сформулированы условия, при которых эти состояния проявляются. Показано, что необходимы условия проявления квантовых состояний являются наличие запрещенной зоны в подложке, на которую наносится нанопленка, а также наличие потенциального барьера со стороны вакуума. При указанных ограничениях нанопленки приобретают квазидвумерный характер, что приводит к формированию спектров дискретных энергетических уровней.

Сказанное означает, что спектры квантовых состояний нанопленок в принципе могут зависеть как от свойств их объема, так и свойств границ раздела. Для управления этими свойствами может быть использовано явление хемосорбции молекул. Во-первых, хемосорбированные молекулы должны влиять на состояние границ раздела пленка—вакуум. Во-вторых, они могут оказывать влияние на состояние объема нанопленок. Таким образом, контролируемая хемосорбция молекул представляется перспективным методом направленного модифицирования электронной структуры нанопленок.

Целью настоящей работы являлось исследование с помощью метода сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) изменений в электронной структуре нанопленок иттербия толщиной 16 монослоев (ML), происходящих под влиянием адсорбированных молекул кислорода. Ранее было показано, что в пленках этого металла (толщина 9–23 ML), нанесенных на подложку W(110),

формируются дискретные электронные состояния [5]. В настоящей работе нанопленки иттербия создавались на кремниевых подложках Si(111), имеющих, как известно, запрещенную зону шириной 1.12 eV (при 300 K). Во время осаждения температура подложек была комнатной. При указанных условиях, как показано ранее [6], формируются атомно-резкие границы раздела Yb—Si, на которых перемешивание практически отсутствует. Это означает, что для электронов проводимости иттербия на границе с подложкой возникает потенциальный барьер, обусловленный запрещенной зоной в кремнии. Другой важной особенностью исследованных нанопленок иттербия является их высокая однородность по толщине. Так, по данным сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), при толщине 16 ML средняя шероховатость поверхности нанопленки составляет ~ 4% [7].

Выбор кислорода в качестве адсорбата был обусловлен, во-первых, тем, что молекулы O₂ при адсорбции на пленках иттербия толщиной 1–200 ML не диссоциируют на атомы [8]. Следовательно, кислород не вступает в химическую реакцию с иттербием и его молекулы, находясь на поверхности, могут менять свойства границы раздела пленка—вакуум. Во-вторых, при достаточно больших дозах кислорода ≥ 30 Лэнгмюр (L), $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{s}$) иттербий в нанопленках переходит из двухвалентного состояния (электронная конфигурация [Xe]4f¹⁴6s²) в трехвалентное ([Xe]4f¹³5d¹6s²). Это свидетельствует о том, что адсорбция кислорода на нанослоях иттербия сопровождается значительными изменениями свойств его объема. Основываясь на приведенных данных, можно было ожидать, что отражением столь сильного воздействия адсорбированных молекул O₂ будут существенные изменения электронной структуры и спектров квантовых состояний нанопленок иттербия.

1. Методика эксперимента

Эксперименты проводились *in situ* с помощью сверхвысоковакуумной установки (базовое давление ниже $1 \cdot 10^{-10}$ Торг), которая включала в себя две отдельные камеры (препарационную — для подготовки образцов и аналитическую — для их исследования), имеющие индивидуальные системы откачки и соединенные системой транспортировки держателя образца. Аналитическая камера была оборудована вакуумным сканирующим туннельным микроскопом STM 1 фирмы Omicron (Германия), работающим при комнатной температуре, и дифрактометром медленных электронов. Перед напылением металла кремниевые образцы подвергались повторяющимся быстрым нагревам до 1550 К в препарационной камере для очистки поверхностей от чужеродных примесей. После очистки наблюдалась дифракционная картина (7×7) с четкими рефлексами от поверхностной сверхструктуры (рис. 1). Скорость напыления иттербия на подложку Si(111) (7×7) составляла 1 ML/min. За 1 ML была принята величина $7.84 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, равная концентрации атомов кремния на нереконструированной поверхности Si(111). Адсорбция молекул O_2 на поверхности нанопленок иттербия проводилась при комнатной температуре путем напуска молекулярного кислорода в препарационную камеру и выдержки образцов при давлении $2 \cdot 10^{-7}$ Торг в течение необходимого времени. После формирования структур Yb–Si(111) и O_2 –Yb–Si(111) образцы передавались в аналитическую камеру для последующего исследования.

Как уже отмечалось во Введении, основным методом, используемым в настоящей работе, была СТС, которая впервые применялась для диагностики указанных структур. С помощью данного метода были получены зави-

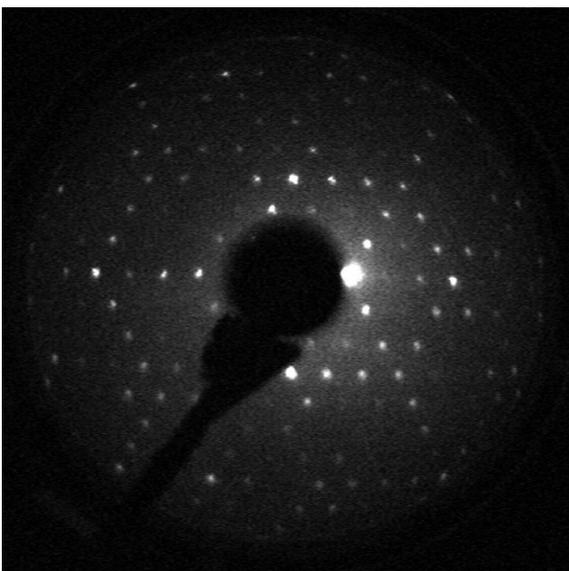


Рис. 1. Дифракционная картина сверхструктуры (7×7), полученная для кремниевого образца Si(111) после очистки его поверхности. Энергия электронов равна 121 eV.

симости туннельного тока I от напряжения смещения, подаваемого на образец (V), а также дифференциальной проводимости dI/dV и удельной (или нормированной) дифференциальной проводимости $(dI/dV)/(I/V)$ от V . Как известно [9], все эти зависимости содержат важные сведения об электронной структуре поверхности образца (в частности, последние отражают распределение локальной плотности состояний) вблизи энергии Ферми (E_F), т. е. в области заполненных состояний ниже уровня Ферми при $V < 0$ и в области незаполненных состояний выше E_F при $V > 0$. Измерения проводились с помощью тщательно приготовленных вольфрамовых острий при комнатной температуре. Данные СТС (вольт-амперные характеристики $I-V$) регистрировались одновременно с СТМ изображениями топографии поверхностей Yb–Si(111) и O_2 –Yb–Si(111). В каждой точке СТМ изображения (400×400 пикселей) острие останавливалось, выключалась обратная связь и осуществлялась регистрация $I-V$ кривой в режиме постоянной высоты. Длительность экспозиции (acquisition time) в каждой точке вольт-амперной характеристики составляла $1.6 \cdot 10^{-4}$ s. Время задержки (delay time) равнялось $5 \cdot 10^{-5}$ s. Полученные кривые численно дифференцировались, используя опции пакета Omicron Scala Pro 5.0. Приведенные далее спектры получены на хорошо выраженных участках поверхностей, находящихся вдали от локальных дефектов. Другие детали эксперимента можно найти в работе [7].

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены $I-V$ зависимости, полученные для нанопленок иттербия с чистой и покрытой слоем молекул кислорода (доза 100 L) поверхностями. Каждая из этих вольт-амперных характеристик была получена путем усреднения большого числа (более 1000) кривых, зарегистрированных в различных точках поверхностей. Как видно из рис. 2, формирование хемосорбированного слоя приводит к существенному изменению формы линии. Для чистой поверхности, как можно ожидать, зависимость представляет собой типичную $I-V$ кривую металлического образца, для которого величина туннельного тока непрерывно возрастает с увеличением значения V во всей исследованной области напряжений, включая участок вблизи E_F (см. вставку рис. 2). Это связано с тем, что на поверхности образца в непосредственной близости от уровня Ферми присутствуют электронные состояния с достаточно высокой плотностью, которые при любой полярности напряжения смещения и любых, даже самых малых, его величинах обуславливают туннелирование электронов между острием и образцом.

После адсорбции кислорода вид вольт-амперных характеристик качественно изменяется (см. вставку рис. 2), что свидетельствует о перестройке электронной структуры нанопленок иттербия под воздействием ад-

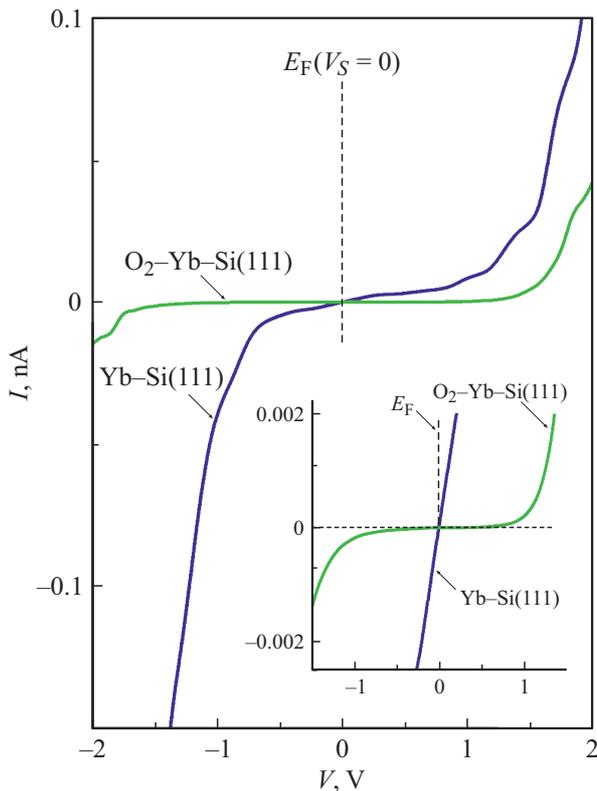


Рис. 2. I – V -зависимости для структур $\text{Yb-Si}(111)$ и $\text{O}_2\text{-Yb-Si}(111)$. Толщина нанопленок иттербия равна 16 ML и доза кислорода — 100 L. На вставке более подробно показана форма кривых вблизи уровня Ферми (его положение отмечено штриховыми линиями).

сорбированных молекул O_2 . Одним из наиболее важных изменений является появление горизонтального участка (плато), пересекающего уровень Ферми, на котором значение I не зависит от напряжения смещения и равно или очень близко к нулю. Это означает, что в соответствующей области энергий отсутствуют электронные состояния для туннелирования электронов (запрещенная зона). Можно было бы предположить, что появление запрещенной зоны каким-то образом связано со свойствами слоя адсорбированных молекул. Для проверки этого предположения были использованы результаты СТМ, опубликованные в работе [7]. Согласно им, на пленках иттербия толщиной 16 ML адсорбированный слой молекул O_2 состоит из островков, которые при дозе кислорода 100 L занимают $\sim 75\%$ площади поверхности. Таким образом, если появление запрещенной зоны для системы $\text{O}_2\text{-Yb}$ обусловлено свойствами адсорбированного слоя, то вид спектров СТС должен зависеть от того, на каком участке поверхности (на островках либо между ними) локализовано острие при их регистрации. В настоящей работе были проанализированы более сотни спектров поверхности $\text{O}_2\text{-Yb}$ при различных положениях острия, и на основании этого был сделан вывод, что вид кривых I – V не зависит (по крайней мере, систематически) от

положения острия на поверхности. Это означает, что запрещенная зона формируется именно в иттербии и не является проявлением лишь свойств адсорбированного слоя молекул кислорода. Ее образование свидетельствует о том, что молекулы O_2 , находящиеся на поверхности, вызывают изменение характера связи в нанопленках. Из металлической она трансформируется в ковалентную. Этот процесс является следствием перехода иттербия из двухвалентного состояния в трехвалентное. В свою очередь, движущей силой этого перехода является уменьшение кулоновского взаимодействия в пленках в результате перетекания части электронов проводимости иттербия в адсорбированные молекулы. Валентный переход $4f^{14}6s^2 \rightarrow 4f^{13}5d^16s^2$ сопровождается уменьшением на 10% радиуса ионов Yb в решетке [10] и, как следствие, изменением кристаллической решетки. При появлении $5d$ -электронов в иттербии становится возможной s – d или sp – d гибридизация [11]. Как отмечено в этой работе, следствием такой гибридизации и может быть переход металл–полупроводник. Следует отметить особо роль адсорбированных молекул в таком переходе: в настоящем исследовании они индуцируют указанный переход в иттербии. Данный механизм наблюдается впервые.

Одним из следствий изменения характера связей в решетке иттербия при адсорбции кислорода является значительное различие спектров дифференциальной проводимости для структур $\text{Yb-Si}(111)$ и $\text{O}_2\text{-Yb-Si}(111)$ (рис. 3). Так, для первой из них в спектре наблюдаются серии максимумов и точек перегиба. При адсорбции кислорода эти особенности исчезают. Причина исчезновения этих особенностей для структуры $\text{O}_2\text{-Yb-Si}(111)$ будет кратко обсуждаться ниже.

Другое важное качественное различие спектров на рис. 3 можно легко заметить в окрестности уровня Ферми. Как видно из вставки, для структуры $\text{Yb-Si}(111)$ при любых, даже самых малых, напряжениях смещения вблизи $V = 0$ дифференциальная проводимость не равна нулю. Как уже отмечалось ранее, это обусловлено наличием плотности состояний вблизи уровня Ферми и металлическим типом проводимости нанопленки иттербия, поверхность которой свободна от молекул кислорода. Качественно иной характер дифференциальной проводимости наблюдается для нанопленки, на поверхности которой адсорбирован слой молекул кислорода. Так, в частности, на спектре dI/dV для структуры $\text{O}_2\text{-Yb-Si}(111)$ присутствует горизонтальный участок, на котором дифференциальная проводимость равна или очень близка к нулю. Несмотря на довольно сложный характер зависимости величины dI/dV от плотности состояний образца, протяженность горизонтального участка спектра dI/dV дает возможность грубо оценить ширину запрещенной зоны полупроводника вблизи точки Γ зоны Бриллюэна (т. е. в направлении, перпендикулярном плоскости поверхности) [9]. На вставке рис. 3 границы этой зоны отмечены стрелками. Ее ширина составляет $\sim 0.85\text{--}0.90$ eV.

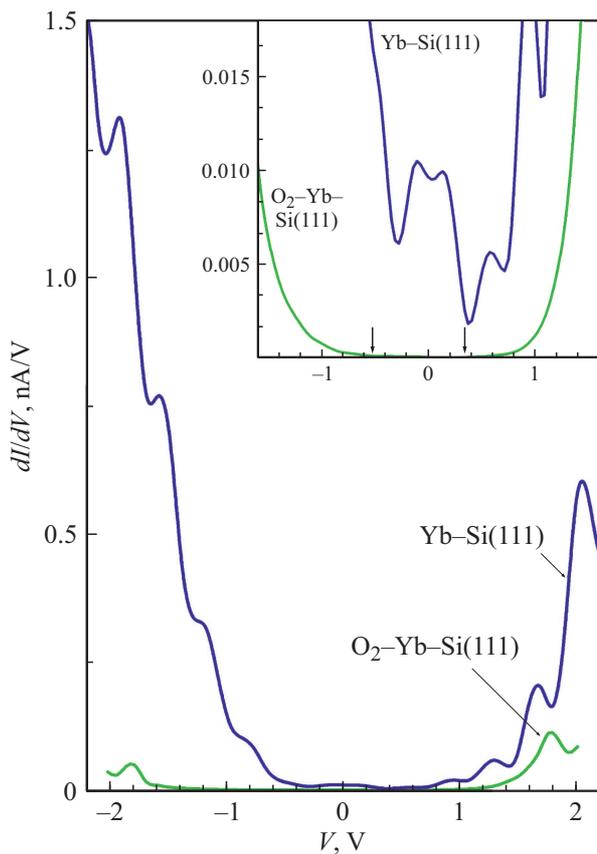


Рис. 3. Спектры дифференциальной проводимости для структур Yb-Si(111) и O₂-Yb-Si(111). На вставке более подробно представлена область вблизи уровня Ферми (при V = 0).

Указанные различия еще более четко выражены на зависимостях $(dI/dV)/(I/V) - V$, приведенных на рис. 4. Из него следует, что для структур Yb-Si(111) ниже и выше уровня Ферми наблюдаются серии четко выраженных пиков (отмечены стрелками), свидетельствующих о наличии в нанопленках иттербия квантовых состояний. Наиболее простой моделью, которая объясняет природу этих регулярных особенностей, является модель электрона в потенциальном ящике [1]. В случае квазидвумерных пленок иттербия роль стенок такого ящика играют их границы раздела с кремнием и вакуумом. При указанных ограничениях в нанопленках происходит дискретизация энергетических уровней, т.е. возникают квантовые состояния.

После адсорбции кислорода серия квантовых состояний для структур Yb-Si(111) на рис. 4 исчезает. Вместо нее в спектрах заполненных состояний появляется один очень интенсивный пик и прилегающая к нему справа довольно широкая бесструктурная область, а в спектрах незаполненных состояний — довольно широкая полоса. Молекулы кислорода, приводящие к появлению этих особенностей, локализованы на поверхности нанопленок. Поэтому можно предполагать, что указанные особенности обусловлены электронными состояниями,

формирующимися на поверхности. Исчезновение серии квантовых состояний является следствием того, что при адсорбции кислорода изменяется характер связи в решетке иттербия, в результате чего исчезает свободный (или квазисвободный) электронный газ. Поэтому исчезновение квантовых состояний является еще одним подтверждением того, что при адсорбции молекул O₂ в нанопленках иттербия происходит структурная и электронная перестройка, обуславливающая переход металл-полупроводник.

Указанное выше появление одиночного пика в области заполненных состояний после адсорбции кислорода естественно связать с наличием на поверхности молекул O₂. Учитывая, что этот одиночный пик расположен довольно близко к уровню Ферми (ниже его на 1.76 eV (рис. 4)), можно предположить, что он обусловлен электронами на наивысших заполненных орбиталях молекул

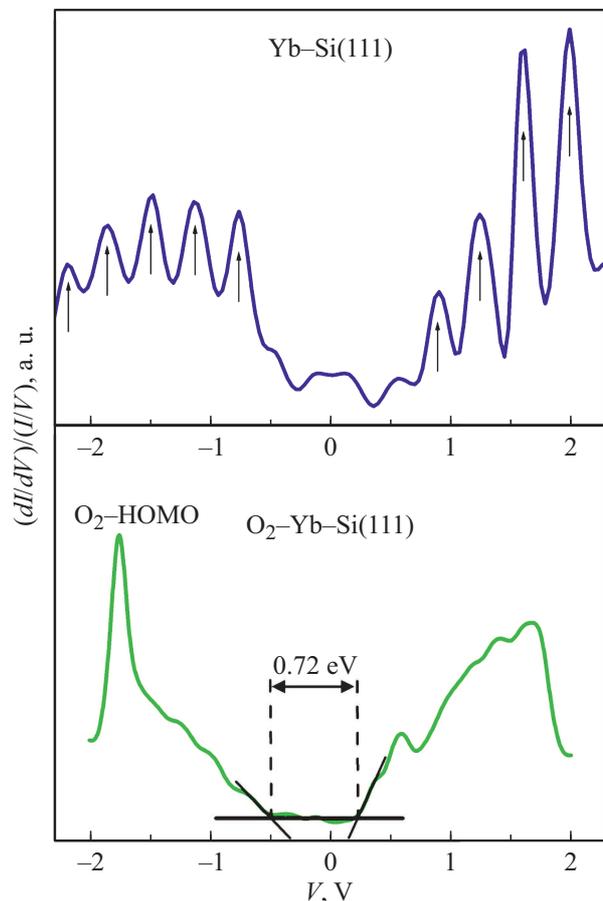


Рис. 4. Спектры удельной дифференциальной проводимости для структур Yb-Si(111) и O₂-Yb-Si(111). В верхней части рисунка стрелками отмечены положения квантовых состояний для нанопленки иттербия, поверхность которой свободна от молекул кислорода. В нижней части штриховыми линиями показаны границы запрещенной зоны и краев валентной зоны и зоны проводимости для поверхности нанопленки иттербия, на которой адсорбирован слой молекул O₂. Также обозначен пик, обусловленный наивысшим заполненным уровнем (НОМО) молекул O₂.

(НОМО, highest occupied molecular orbitals). В газовой фазе потенциал ионизации молекул O_2 , т.е. энергия удаления электрона с их наивысшего заполненного уровня в вакуум, равен 12 eV. В настоящей работе, учитывая положение одиночного пика и значение работы выхода нанопленок иттербия, покрытых слоем молекул O_2 (~ 3.2 – 3.4 eV) [12], энергия наивысшей заполненной орбитали в молекулах относительно уровня вакуума составляет примерно 5.0–5.2 eV. Такое большое различие показывает, что при адсорбции молекул O_2 на поверхности нанопленок иттербия происходит существенное смещение их уровней вверх.

Наконец, еще одним важным результатом, вытекающим из анализа спектров удельной дифференциальной проводимости для систем O_2 –Yb–Si(111), являются данные об их электронной структуре. Как показано в литературе (см., например, обзор [9]), величина $(dI/dV)/(I/V)$ с хорошей точностью пропорциональна плотности состояний образца. Поэтому спектры удельной дифференциальной проводимости дают возможность провести более точную оценку ширины запрещенной зоны. Как видно из рис. 4, после адсорбции кислорода в спектре появляется запрещенная зона, в которой плотность состояний равна нулю. Положения максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости могут быть определены по точкам пересечения линейных участков, аппроксимирующих края указанных зон, и уровня нулевой плотности состояний (горизонтальная линия на рис. 4 (нижний рисунок)). Из этого анализа следует, что максимум валентной зоны для поверхности O_2 –Yb–Si(111) лежит на ~ 0.50 eV ниже уровня Ферми, а минимум зоны проводимости — на ~ 0.22 eV выше уровня Ферми. Таким образом, ширина запрещенной зоны на поверхности O_2 –Yb–Si(111) составляет 0.72 eV. Отметим также, что эта величина неплохо согласуется с оценками, проводившимися ранее на основании данных рис. 3.

Заключение

С помощью метода СТС впервые была исследована электронная структура нанопленок иттербия толщиной 16 ML, нанесенных на кремниевую подложку Si(111) при комнатной температуре, до и после недиссоциативной адсорбции молекул кислорода на поверхности нанопленок (доза 100 L). Показано, что адсорбированные молекулы вызывают значительные изменения в электронной структуре иттербия. Одним из них является исчезновение квантовых состояний в нанопленках, что объясняется изменением типа связи в кристаллической решетке иттербия. Другим следствием, сопровождающим изменение типа связей в решетке иттербия, является переход металл–полупроводник, индуцированный адсорбцией молекул кислорода на поверхности нанопленок. Ширина запрещенной зоны, появляющейся в структурах O_2 –Yb–Si(111), была оценена из спектров

dI/dV и $(dI/dV)/(I/V)$. Полученные величины хорошо согласуются между собой и составляют ~ 0.85 – 0.9 и 0.72 eV соответственно. Определена энергия связи электронов на наивысших заполненных орбиталях (НОМО) молекул O_2 , адсорбированных на поверхности нанопленок иттербия. Она составляет 1.76 eV относительно уровня Ферми.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.М. Шикин. *Формирование, электронная структура и свойства низкоразмерных структур на основе металлов* (ВВМ, СПб, 2011), ISBN 978-5-9651-0519-9
- [2] S. Starfelt, H.M. Zhang, L.S.O. Johansson. *Phys. Rev. B*, **97** (19), 195430-1 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.97.195430
- [3] I.V. Silkin, Y.M. Koroteev, P.M. Echenique, E.V. Chulkov. *Materials*, **10**, 1409 (2017). DOI:10.3390/ma10121409
- [4] S. Starfelt, L.S.O. Johansson, H.M. Zhang. *Surf. Sci.*, **692**, 121531 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2019.121531>
- [5] D. Wegner, A. Bayer, G. Kaindl. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 126804-1 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.126804
- [6] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ*, **50** (1), 168 (2008). [D.V. Buturovich, M.V. Kuz'min, M.V. Loginov, M.A. Mittsev. *Physics Solid State*, **50**, 173 (2008). DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783408010319>]
- [7] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *ЖТФ*, **90** (8), 1359 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2021.07.50961.18-21 [M.V. Kuz'min, M.A. Mittsev. *Tech.Phys.*, **65** (8), 1307 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063784220080125>]
- [8] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *Поверхность*, **10**, 59 (2020). DOI: 10.31857/S102809602010009X
- [9] H.J.W. Zandvliet, A. van Houselt. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **2**, 37 (2009). DOI: 10.1146/annurev-anchem-060908-155213
- [10] S. Wieling, S.L. Molodtsov, Th. Gantz, J.J. Hinarejos, C. Laubschat, M. Richter. *Phys. Rev. B*, **58**, 13219 (1998). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.13219>
- [11] G. Johansen, A.R. Mackintosh. *Solid State Comm.*, **8**, 121 (1970).
- [12] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *ФТТ*, **52** (6), 1202 (2010). [M.V. Kuz'min, M.A. Mittsev. *Physics Solid State*, **52** (6), 1279 (2010). DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783410060259>]