

13,01

Влияние осцилляций Фриделя на работу выхода нанопленок иттербия

© М.В. Кузьмин, М.А. Митцев

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

E-mail: m.kuzmin@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 28 марта 2023 г.

В окончательной редакции 28 марта 2023 г.

Принята к публикации 16 апреля 2023 г.

Исследовано влияние стоячих волн зарядовой плотности (осцилляций Фриделя), генерируемых границей раздела вида металлическая нанопленка иттербия — монокристаллическая кремниевая подложка, на работу выхода нанослоев иттербия. Показано, что в интервале толщин нанопленок от 0 до 8 монослоев работа выхода носит осциллирующий характер. Такая особенность зависимости работы выхода нанопленок от их толщины является следствием того, что стоячие волны меняют немонотонно мощность двойного электрического слоя, который существует на поверхности металла и который оказывает влияние на работу выхода металла. Это и обуславливает, в конечном счете, осциллирующий характер зависимости работы выхода от толщины нанопленок.

Ключевые слова: поверхность, нанопленка, работа выхода, осцилляции Фриделя, двойной электрический слой, иттербий.

DOI: 10.21883/FTT.2023.06.55670.48

1. Введение

В настоящее время исследованиям объектов нанометрового размера уделяется значительное внимание [1–3]. При этом в литературе практически отсутствуют данные об их каталитических и, особенно, эмиссионных свойствах. А между тем, размерные зависимости указанных свойств могут содержать информацию, представляющую как фундаментальный, так и практический интерес.

Целью настоящей работы было исследование эмиссионных свойств нанопленок иттербия, наносимых на поверхность монокристаллов кремния Si(111). Выбор подложек был обусловлен тем, что пленки иттербия, формируемые на указанной грани при комнатной температуре, имеют высокую однородность по толщине [4]. Кроме того, при комнатной температуре нет химического взаимодействия между кремнием и иттербием. Перечисленные особенности позволяют создавать химически и геометрически резкие границы раздела иттербий–кремний, что является одним из неперемных условий для возникновения в нанопленках стоячих волн электронной плотности (осцилляций Фриделя) [5–11]. В настоящей работе предполагалось, в первую очередь, исследовать размерную зависимость работы выхода нанопленок иттербия, а затем установить связь этого параметра с адсорбционными свойствами нанопленок.

2. Методика эксперимента

Исследования проводились *in situ* в сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением ниже

$1 \cdot 10^{-10}$ Торр. В качестве подложек, на которых выращивались нанопленки иттербия различной толщины, использовались кремниевые образцы *n*-типа (удельное сопротивление $7.5 \Omega \cdot \text{cm}$). Очистка поверхности подложек осуществлялась путем кратковременных прогревов при температурах 1530–1550 К. Для контроля чистоты и структурного совершенства поверхностей применялись электронная Оже-спектроскопия и дифракция медленных электронов. Иттербий наносился на атомно-чистые подложки Si(111) 7×7 путем испарения из танталовых ампул. В отдельных экспериментах проводилось напыление атомов Si на поверхность нанопленок иттербия разной толщины. В этих экспериментах испарение производилось с поверхности нагретого кремниевого штабика. При формировании всех пленочных структур подложка находилась при комнатной температуре. Давление в вакуумной камере не превышало $3 \cdot 10^{-9}$ Торр. Скорость напыления составляла, как правило, ~ 1 монослой (ML) в минуту.

Адсорбция молекул монооксида углерода на поверхности пленок иттербия проводилась при заданном постоянном давлении CO в вакуумной камере, равном $2 \cdot 10^{-7}$ Торр, и комнатной температуре. Газ напускался в вакуумную камеру с помощью системы напуска, имевшей дифференциальную откачку. Его чистота контролировалась масс-спектрометром, находившимся в непосредственной близости от исследуемых образцов. Доза определялась в Ленгмюрах ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$).

Для измерения работы выхода ϕ применялся метод контактной разности потенциалов, который, как известно [12], дает возможность определять разность работ

выхода $\Delta\phi$ чистой поверхности и этой же поверхности после нанесения на нее адсорбированного слоя. В качестве работы выхода чистой поверхности Si(111) 7×7 было использовано значение $\phi_0 = 4.63$ eV [13]. Точность определения $\Delta\phi$ составляла ± 0.03 eV.

3. Экспериментальные результаты и их анализ

На рис. 1 приведена зависимость работы выхода (показана кружками) пленок иттербия, нанесенных на поверхность кремниевой подложки, от их толщины, выраженной в ML. Видно, что эта зависимость обладает рядом очень характерных особенностей. Во-первых, и это самое главное, в интервале от 0 до 8 ML иттербия эта зависимость существенно немонотонна (положения минимумов и максимумов на ней отмечено вертикальными стрелками). Во-вторых, период немонотонности возрастает при увеличении числа монослоев пленки. В-третьих, амплитуда указанных особенностей уменьшается с ростом толщины пленок иттербия. И, наконец, при толщине последних, примерно равной 8 ML, эти особенности исчезают совсем.

Для того, чтобы подтвердить, что полученные результаты носят объективный характер, а не обусловлены какими-то неконтролируемыми факторами, была исследована адсорбция молекул CO на нанопленках иттербия различной толщины. На рис. 2 представлены зависимости работы выхода для нескольких значений толщины таких пленок от количества адсорбированных молекул.

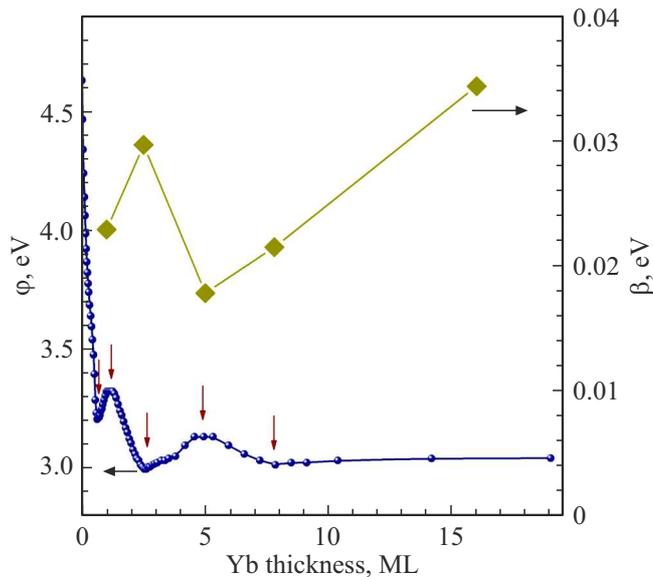


Рис. 1. Нижняя часть (кружки): зависимость работы выхода нанопленок иттербия от количества содержащихся в них монослоев (ML). Вертикальными стрелками помечены характерные особенности зависимости. Верхняя часть (ромбы): зависимость коэффициента β от толщины пленки иттербия (подробности в тексте).

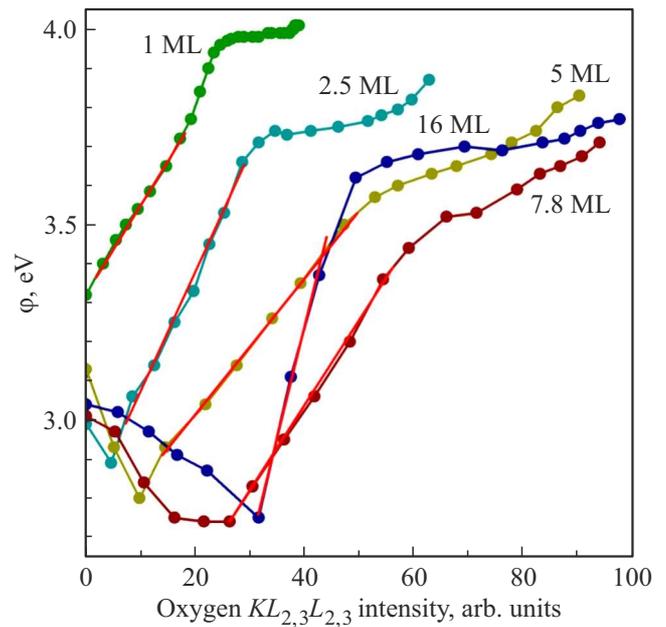


Рис. 2. Зависимости работы выхода нанопленок иттербия разной толщины от количества нанесенных на их поверхность молекул CO. На горизонтальной оси отложены значения интенсивности Оже-пика кислорода $KL_{2,3}L_{2,3}$ (503 eV), являющейся мерой количества молекул на поверхности. Отрезками выделены участки быстрого линейного роста работы выхода.

кул CO. В качестве меры количества адсорбированных молекул использовался Оже-сигнал кислорода $KL_{2,3}L_{2,3}$ с энергией 503 eV. Приведенные на рис. 2 зависимости обладают рядом характерных особенностей. Сначала адсорбция монооксида углерода сопровождается медленным уменьшением работы выхода (исключением является лишь случай, когда толщина пленки иттербия имеет минимальное из показанных на рисунке значений — 1 ML). Затем, достигнув минимума, работа выхода начинает резко, практически линейно, расти при увеличении количества адсорбированных молекул. Наконец, после этого наступает стадия насыщения. На этой стадии работа выхода при увеличении количества адсорбированных молекул возрастает значительно медленнее, чем на предыдущей стадии. Важной особенностью зависимостей рис. 2 является их смещение в область большего количества адсорбированных молекул при увеличении толщины нанопленок (размерный эффект).

Другой отличительной особенностью результатов, приведенных на рис. 2, является немонотонная зависимость тангенса угла наклона линейных участков быстрого роста работы выхода при увеличении толщины нанопленок. Вид этой зависимости (экспериментальные данные обозначены ромбами) приведен в верхней части рис. 1. На этом рисунке на вертикальной оси справа отложены значения коэффициента $\beta = \partial\phi/\partial I_{KLL}$ (где I_{KLL} — величина Оже-сигнала кислорода $KL_{2,3}L_{2,3}$), полученные на участках быстрого роста работы выхода

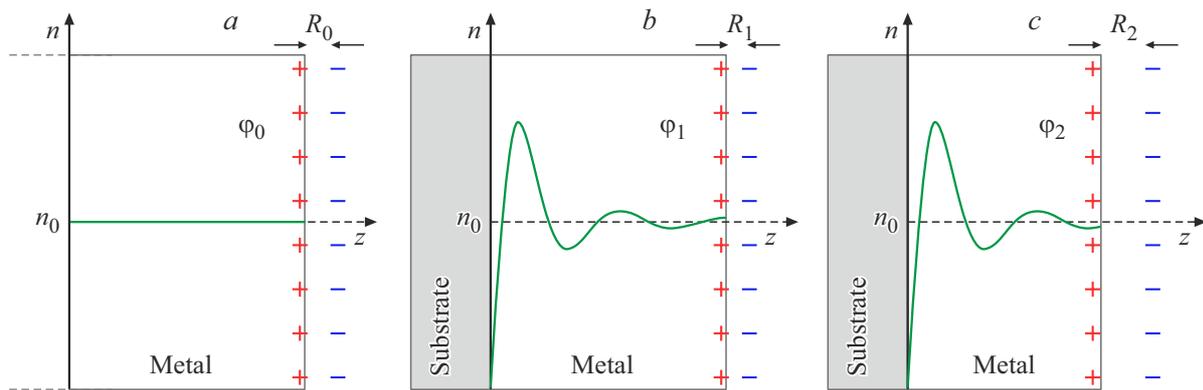


Рис. 3. Схематические иллюстрации зарядовой структуры на поверхности пленки металла для трех случаев: *a* — в пленке отсутствуют волны зарядовой плотности (осцилляции Фриделя), т.е. $n(z) = n_0$, *b* и *c* — волны зарядовой плотности $n(z)$ распространяются от границы раздела с подложкой (Substrate) к поверхности пленки с выходом на нее максимума и минимума осциллирующей зависимости соответственно. Двойной слой на поверхности изображен символами „+“ и „-“. Расстояние в нем $R_1 < R_0 < R_2$. Работа выхода $\varphi_1 < \varphi_0 < \varphi_2$.

на рис. 2 для пленок различной толщины. Сопоставление этой зависимости с зависимостью работы выхода нанопленок итербия от их толщины (представлена кружками на рис. 1) показывает, что между ними имеется четкая корреляция. Эта корреляция является несомненным подтверждением объективности полученных результатов. Таким образом, зависимость работы выхода пленок итербия от их толщины является отражением происходящих на границе раздела Yb–Si процессов. На этой границе раздела из-за большой разницы работ выхода итербия ($\varphi = 2.6$ eV [14]) и кремния ($\varphi = 4.63$ eV [13]) происходит значительное перетекание заряда в направлении Yb → Si. В результате на итербии локализуется значительный положительный заряд, который создает в нанопленке осцилляции Фриделя, распространяющиеся от границы раздела Yb–Si к границе раздела итербий–вакуум. На границе раздела металл–вакуум, как известно [15,16], существует двойной электрический слой, образованный верхним слоем положительно заряженных ионных остовов и быстрыми электронами, смещенными относительно остовов в сторону вакуума. Осцилляции Фриделя могут изменять мощность двойного слоя и, в частности, смещать облако быстрых электронов над поверхностью в сторону ионных остовов или, наоборот, в сторону вакуума в зависимости от взаимного расположения максимумов и минимумов волны Фриделя и границы раздела пленка–вакуум. Если длина волны осцилляций и постоянная решетки нанопленки не совпадают, то при изменении толщины последней указанное взаимное расположение экстремумов волн зарядовой плотности и поверхности пленки будет немонотонно меняться. Это приведет к немонотонным изменениям работы выхода, которые будут накладываться на возможные размерные изменения работы выхода.

Поверхностный двойной электрический слой, согласно имеющимся данным [17], обуславливает не очень

значительную часть работы выхода металлов. Поэтому немонотонные изменения работы выхода, вызываемые осцилляциями Фриделя, не могут иметь большую амплитуду. Этот вывод полностью подтверждается результатами, приведенными на рис. 1.

Наличие волн электронной плотности, кроме немонотонной зависимости работы выхода, обуславливают еще и находящуюся в противофазе с ней осциллирующую зависимость коэффициента β (рис. 1). Такой его ход обусловлен тем, что переход электронов из пленок в молекулы тем больше, чем меньше работа выхода нанопленки. Подобная связь перетекания электронов с работой выхода нанопленок и обуславливает зависимость коэффициента β от толщины пленок.

Сказанное означает, что рассмотренная зарядовая структура поверхности металла дает возможность объяснить как немонотонные изменения работы выхода нанопленок итербия при изменении их толщины на рис. 1, так и отмеченные выше особенности зависимостей работы выхода нанопленок итербия от количества адсорбированных на их поверхности молекул CO (рис. 2). На рис. 3, *a* показана поверхность металла с работой выхода φ_0 при отсутствии волн зарядовой плотности. В этом случае отрицательно заряженная „пластина“ двойного слоя расположена на некотором равновесном расстоянии R_0 относительно ионных остовов. В случае, показанном на рис. 3, *b*, волна электронной плотности в пленке изменяет состояние электронного облака над поверхностью металла, приближая отрицательно заряженную „пластину“ двойного слоя к ионным остовам. Расстояние в двойном слое становится равным $R_1 < R_0$. Это сопровождается уменьшением работы выхода $\varphi_1 < \varphi_0$. В случае, изображенном на рис. 3, *c*, наоборот, стоячая волна электронной плотности увеличивает расстояние между слоем электронов и ионными остовами ($R_2 > R_0$), в результате чего работа выхода возрастает, т.е. $\varphi_2 > \varphi_0$.

Для подтверждения только что высказанных предположений было исследовано влияние адсорбированных атомов кремния на работу выхода нанопленок иттербия различной толщины. Выбор атомов Si был основан на предположении, что их радиус r близок к величине R_0 . Возможны три случая. В первом из них $r > R_0$. Тогда из-за перетекания электронов с отрицательного заряженной „пластины“ двойного слоя на электроотрицательные атомы Si (рис. 4, *a*) работа выхода будет увеличиваться. Во втором случае, когда $r < R_0$, работа выхода за счет такого же перетекания электронов будет уменьшаться (рис. 4, *b*). Наконец, в третьем случае, когда $r = R_0$, работа выхода при адсорбции атомов Si изменяться не будет.

Проведенные эксперименты подтвердили высказанные предположения. На рис. 5 приведены некоторые из полученных результатов. Все они соответствуют характерным точкам (максимумам, минимумам и плато) зависимости работы выхода, представленной на рис. 1. Видно, что при адсорбции атомов Si на нанопленках иттербия толщиной 2.5 и 7.8 ML, соответствующей минимумам работы выхода на рис. 1, величина ϕ возрастает по мере увеличения количества атомов кремния на поверхности иттербия. При адсорбции атомов Si на нанопленках толщиной 5 ML, соответствующей максимуму работы выхода на рис. 1, ее величина уменьшается по мере увеличения количества адсорбированных частиц. Наконец, при толщине пленок иттербия 16 ML, при которой их работа выхода выходит на стационарный уровень (рис. 1), изменения работы выхода при адсорбции атомов кремния практически отсутствуют. Таким образом, согласно приведенным на рис. 5 результатам, а также в соответствии с проведенным кратким анализом, расстояние в двойном слое пленок толщиной

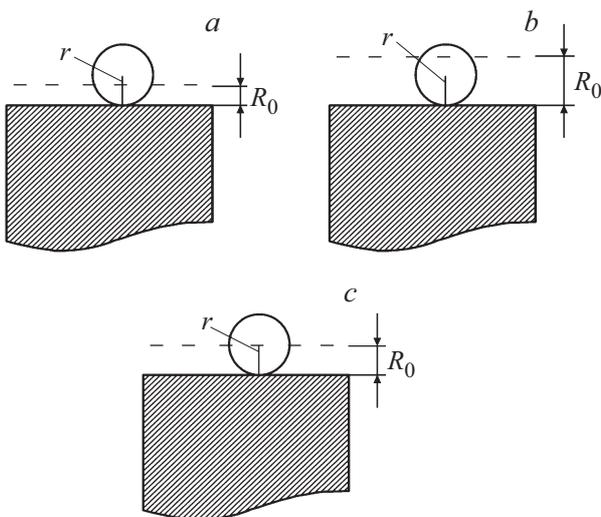


Рис. 4. Модель адсорбции атомов Si на поверхности нанопленки иттербия с двойным электрическим слоем. Рассмотрены три случая: *a*) радиус атома r больше расстояния в двойном слое R_0 , *b*) $r < R_0$, *c*) $r = R_0$.

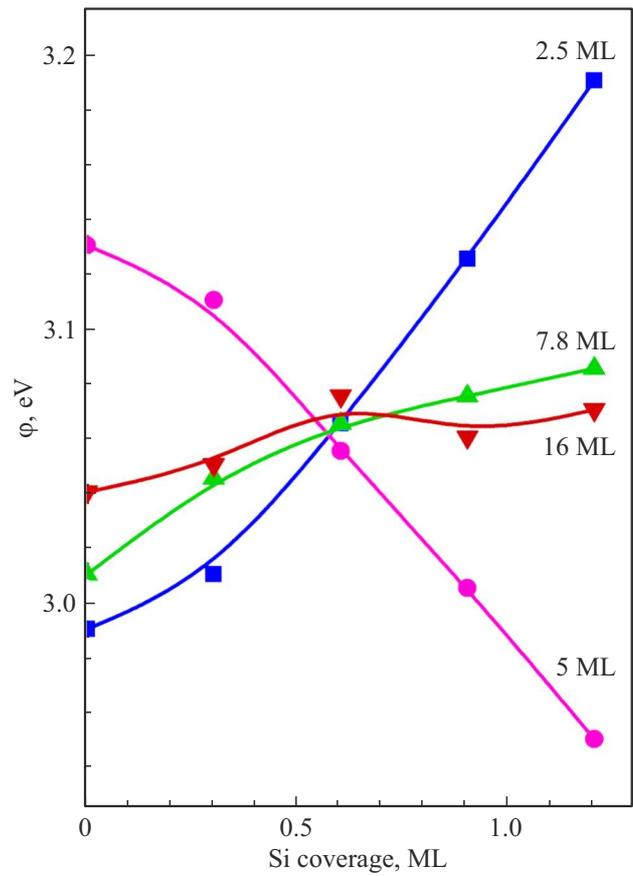


Рис. 5. Зависимости работы выхода нанопленок иттербия разной толщины от количества нанесенных на их поверхность атомов кремния, выраженного в ML.

2.5 и 7.8 ML меньше ковалентного радиуса атомов Si, равного 1.17 \AA [18]. У пленок толщиной 5 ML указанное расстояние в двойном слое больше радиуса атомов кремния, т.е. превышает 1.17 \AA . И наконец, у пленок иттербия толщиной 16 ML величины r и R_0 примерно равны.

Таким образом, результаты проведенных экспериментальных исследований эмиссионных свойств пленок иттербия нанометровой толщины и анализ этих результатов показали, что свойства поверхности исследуемого металла существенно зависят от состояния поверхностного двойного электростатического слоя. Можно предполагать, что указанный слой, кроме эмиссионных, оказывает влияние на каталитические и другие свойства иттербия.

4. Заключение

Исследованы зависимость работы выхода нанопленок иттербия от их толщины. Пленки создавались путем осаждения иттербия на монокристаллические кремниевые подложки с ориентацией поверхности Si(111). Показано, что в интервале толщин пленок от 0 до 8 монослоев

зависимости обладают рядом максимумов и минимумов. Эти особенности создаются осцилляциями Фриделя, генерируемыми границей раздела Yb–Si. Эти осцилляции оказывают влияние на мощность двойного электрического слоя, существующего на поверхности металла, и, в частности, изменяют расстояние между его отрицательно заряженной „пластиной“ и слоем положительно заряженных ионных остовов решетки. Эти изменения и вызывают наблюдающиеся осцилляции работы выхода нанопленок иттербия.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Cao, Y. Wang. Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties, and applications. World Scientific (2011). V. 2. 581 p. <https://doi.org/10.1142/7885>.
- [2] А.М. Шикин. Формирование, электронная структура и свойства низкоразмерных структур на основе металлов. ВВМ, СПб (2011). 432 с. ISBN 978-5-9651-0519-9.
- [3] М.Ю. Доломатов, Р.З. Бахтизин, Т.И. Шарипов. Физические основы наноэлектроники. Юрайт, М. (2023). 173 с. ISBN 978-5-534-14924-1.
- [4] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ЖТФ **90**, 1359 (2020).
- [5] M.F. Cromme, C.P. Lutz, D.M. Elgler. Nature **363**, 524 (1993).
- [6] L.I. Johansson, H.I.P. Johansson, J.N. Andersen, E. Lundgren, R. Nyholm. Phys. Rev. Lett. **71**, 2453 (1993).
- [7] P.T. Sprunger, L. Peteren, E.W. Plummer, E. Laegsaard, F. Besenbacher. Science **275**, 1764 (1997).
- [8] P. Hofmann, B.G. Briner, M. Doering, H.-P. Rust, E.W. Plummer, A.M. Bradshaw. Phys. Rev. Lett. **79**, 265 (1997).
- [9] Zh. Zhang, Q. Niu, C.-K. Shih. Phys. Rev. Lett. **80**, 5381 (1998).
- [10] V.M. Silkin, I.A. Nechaev, E.V. Chulkov, P.M. Echenique. Surf. Sci. **600**, 3875 (2006).
- [11] M. Ono, T. Nishio, T. An, T. Eguchi, Y. Hasegawa. Appl. Surf. Sci. **256**, 469 (2009).
- [12] П. Гандри, Ф. Томпкинс. Поверхностный потенциал. В сб.: Экспериментальные методы исследования катализа / Под ред. Р. Андерсона. Мир, М. (1972). с. 104.
- [13] Optical properties of semiconductors. Handbook on semiconductors / Ed. M. Balkanski. North-Holland, Amsterdam (1994). V. 2. 857 p.
- [14] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Наук. думка. Киев (1981). 338 с.
- [15] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела. Т. 1. Мир, М. (1979). / Пер. с англ. Nell W. Ashcroft, N. David Mermin. Solid State Physics. Cornell University. N.Y., Chicago, San Francisco, Atlanta, Dallas, Montreal, Toronto, London, Sydney.
- [16] Г.Г. Владимиров. Физическая электроника. Эмиссия и взаимодействие частиц с твердым телом. Лань, СПб (2013). 368 с.
- [17] J.R. Smith, Phys. Rev. **181**, 522 (1969).
- [18] Свойства элементов. Справочник. Металлургия, М. (1976). Ч. 1. 599 с.

Редактор К.В. Емцев