

УДК 538.9

ТРАНСФОРМАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ НАНОПЛЕНОК ИТТЕРБИЯ, ИНДУЦИРОВАННАЯ АДсорБИРОВАННЫМИ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ МОЛЕКУЛАМИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

© 2019 г. М. В. Кузьмин¹, М. А. Митцев¹, *

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в редакцию 19.02.2019 г.

После доработки 22.03.2019 г.

Принята к публикации 05.04.2019 г.

Исследована адсорбция молекул монооксида углерода (СО) на нанопленках иттербия толщиной 16–200 монослоев (6.1–76 нм). Пленки выращивали на текстурированных вольфрамовых лентах с преимущественной ориентацией поверхности (100). Показано, что иттербий до адсорбции молекул СО находится в двухвалентном состоянии с электронной конфигурацией $[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$. При адсорбции молекул газа в пленках в области, прилегающей к поверхности, формируется слой, в котором иттербий трехвалентен (электронная конфигурация $[\text{Xe}]4f^{15}5d^16s^2$). Определена минимальная толщина модифицированного адсорбированными молекулами СО слоя иттербия – 16 монослоев, или 6.1 нм, что является аномально большой величиной, не имеющей аналогов в литературе.

Ключевые слова: нанопленки, адсорбированные молекулы, модификация электронных свойств, валентное состояние, иттербий, монооксид углерода, электронная оже-спектроскопия.

DOI: 10.1134/S1028096019110128

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из актуальных задач в физике твердого тела является изучение структур нанометрового размера [1, 2]. В ее рамках в последние годы был выполнен ряд работ, посвященных исследованию адсорбционных свойств таких структур, в частности, их взаимодействию с монооксидом углерода (угарный газ, СО) [3–8]. Недостатком этих работ является то, что в них до сих пор открытыми являются следующие вопросы. В каких случаях молекулы СО на поверхности нанобъектов диссоциируют и когда адсорбция этих молекул недиссоциативна? Проявляются ли в таких системах размерные зависимости адсорбционных свойств, и влияет ли адсорбат на свойства объема нанобъектов?

Для того чтобы ответить (хотя бы частично) на поставленные выше вопросы, ранее [9–12] было исследовано влияние адсорбированных молекул СО на электронное состояние нанопленок иттербия. Было показано, что адсорбция указанных молекул на нанопленках иттербия толщиной 1–16 монослоев (МС) (0.38–6.1 нм) сопровождается их переходом из двухвалентного состояния в трехвалентное. Было показано также, что этот переход обусловлен, в конечном счете, электростатическим взаимодействием локализованных на

поверхности электронов, формирующих адсорбционную связь молекул с поверхностью, с электронами проводимости иттербия. Результатом этого взаимодействия является вытеснение части электронов проводимости из пленок в адсорбированные молекулы. Наконец, было показано, что возмущение, оказываемое локализованными на поверхности электронами, уменьшается при увеличении толщины пленок (размерный эффект).

В свете только что сказанного возникает вопрос, уходят ли электроны металла в молекулы (и с этим связан валентный переход) из всего объема металла или только из ближайших к адсорбированному слою областей. Очевидно, что это два качественно различающихся случая. Действительно, в первом случае общее количество электронов проводимости во всем объеме пленок будет плавно понижаться по мере роста количества молекул на поверхности, и столь же плавно будет возрастать валентность от 2+ до 3+. Во втором случае, когда уход электронов затрагивает только ближайшие к адсорбированному слою металлу, валентность в них, скорее всего, будет возрастать скачком от 2+ до 3+. Очевидно, что в этом случае толщина модифицированного адсорбированными молекулами слоя иттербия будет

последовательно возрастать по мере увеличения количества перетекших электронов, т.е. по мере роста толщины адсорбционного покрытия.

Разделить рассмотренные два случая можно, если проводить исследования на нанопленках иттербия, толщина которых изменяется в широких пределах. Тогда в столь же широких пределах будет меняться общее количество электронов проводимости в пленках. Очевидно, что в первом из рассмотренных двух случаев это количество будет заметно изменяться при адсорбции молекул на тонких пленках, а на толстых пленках эти изменения будут исчезающе малыми. Сказанное означает, что валентность иттербия будет заметно изменяться при адсорбции на тонких пленках, а на толстых пленках эти изменения будут незначительными или их не будет совсем. Во втором случае при всех толщинах нанопленок в их слоях, ближайших к поверхности, будет наблюдаться индуцированный адсорбированными молекулами переход в трехвалентное состояние.

Исходя из сказанного был существенно расширен по сравнению с предыдущими работами интервал толщин нанопленок. Эксперименты проводили на пленках толщиной 16–200 МС. Предполагали, что сопоставление полученных результатов с более ранними экспериментальными данными для интервала толщин 1–16 МС позволит установить механизм формирования модифицированного адсорбированными молекулами СО слоя иттербия. Другой задачей работы было определение либо толщины этого слоя, либо его минимального значения. Для того чтобы решить эти задачи, в настоящей работе вместо кремниевых подложек, применявшихся в предыдущих исследованиях, использовали текстурированные вольфрамовые ленты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопленки иттербия создавали путем напыления на вольфрамовые подложки. В качестве подложек использовали поликристаллические вольфрамовые ленты толщиной 0.01 мм. Как известно [13, 14], такие ленты после прогрева при высоких температурах состоят из достаточно крупных кристаллитов, грань (100) которых ориентирована параллельно их поверхности. Ленты обезуглероживали путем их прогрева при 1700 К в атмосфере кислорода при давлении 5×10^{-6} Торр. Окончательную очистку осуществляли в процессе прогрева в сверхвысоком вакууме при 2500 К.

Иттербий наносили на поверхность лент, как правило, при комнатной температуре путем испарения его из танталовых ампул. Давление в вакуумной камере во время его испарения не превышало 3×10^{-9} Торр. Скорость напыления обычно составляла 1 МС/мин. Максимальная

толщина пленок была равна 200 МС, или 76 нм (предполагали, что толщина одного монослоя равна 0.38 нм).

Исследования проводили *in situ* с помощью электронной оже-спектроскопии, термодесорбционной спектроскопии, масс-спектрометрии и метода контактной разности потенциалов. Этот метод, как известно, дает возможность измерять разность $\Delta\phi = \phi_0 - \phi$ работы выхода чистой поверхности какой-либо подложки (ϕ_0) и работы выхода этой же подложки, покрытой тонкими пленками (ϕ). Все перечисленные методы были реализованы в сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением 4×10^{-11} Торр.

Напуск газа в вакуумную камеру установки осуществляли с помощью системы напуска после тщательной ее очистки *in situ*. Чистоту напускаемого газа контролировали масс-спектрометром, находившимся в непосредственной близости от исследуемых образцов. Дозу напускаемого газа определяли в Ленгмюрах: $1 \text{ Л} = 10^{-6}$ Торр · с. С помощью указанных выше методик исследовали пленки иттербия до их помещения в атмосферу монооксида углерода и после.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед проведением основных экспериментов, дающих информацию о влиянии адсорбированных молекул СО на состояние нанопленок иттербия, были проведены предварительные исследования. Их целью было получение информации о состоянии молекул СО на поверхности пленок. Очевидно, что возможны два варианта. В первом варианте молекулы при адсорбции диссоциируют на атомы. Высвобождающиеся атомы кислорода, в принципе, могут диффундировать в объем пленок, образуя полупрозрачный оксид Yb_2O_3 , в котором иттербий трехвалентен. Во втором варианте молекулы на поверхности не диссоциируют. Они могут влиять на состояние нанопленок своими не поделенными электронными парами, с помощью которых образуется адсорбционная связь с поверхностью.

В настоящей работе для определения состояния молекул СО на поверхности нанопленок иттербия использовали два метода. Первый основан на результатах [15], где было показано, что диссоциация молекул СО на поверхности нанопленок происходит при температуре $T \approx 900$ К и что вид оже-спектров углерода при этом качественно меняется. Формы оже-линии углерода при $T < 900$ К (форма 1) и $T > 900$ К (форма 2) показаны на рис. 1. Из рисунка следует, что, анализируя форму оже-спектров углерода, можно получить информацию о состоянии молекул СО на поверхности нанопленок иттербия. В настоящей работе этим методом показано, что в случае толщин пленок иттербия

16–200 МС, так же, как и в случае исследованного ранее интервала от 1–16 МС, оже-спектры углерода имеют форму 1 (рис. 1). Это указывает на молекулярную форму СО на поверхности пленок иттербия толщиной 16–200 МС.

Такой же вывод вытекает и из данных, полученных вторым методом. Он основан на том, что атомы углерода, высвобождающиеся при диссоциации молекул СО (если она происходит), при удалении иттербия с поверхности вольфрама в ходе прогрева не испаряются, а остаются на поверхности. Для установления этого факта были специально поставлены опыты. С помощью описанного метода было показано, что в процессе создания структур СО–Уб на поверхности вольфрама, их изучения, а затем удаления с поверхности подложки быстрым прогревом накопления атомов углерода не происходит при всех толщинах нанопленок иттербия, исследованных в работе. Из этого следует, что монооксид углерода на поверхности нанопленок иттербия находится в молекулярной форме. Такой результат был предсказуем, так как замкнутые электронные оболочки монооксида углерода чрезвычайно стабильны [16].

Основные эксперименты были начаты с изучения оже-спектров структур Уб–W. Оже-линии и иттербия, и вольфрама лежат примерно в одной и той же области значений энергии. Однако по форме они отличаются. Когда толщина нанопленок иттербия мала, то регистрируемые оже-спектры структур Уб–W будут суперпозицией спектров вольфрама и иттербия. Из этого следует, что, анализируя эволюцию оже-спектров, происходящую при увеличении толщины пленок иттербия, можно установить толщину, при которой вклад вольфрама в форму оже-линии станет пренебрежимо малым. Эта толщина и будет равна максимальной глубине, на которой метод электронной оже-спектроскопии еще позволяет анализировать изменения, происходящие в пленках иттербия. Проведенные в настоящей работе эксперименты позволили определить эту глубину (рис. 2). На рис. 2а приведены оже-спектры чистого вольфрама, а также спектры структур Уб–W для целого ряда толщин нанопленок иттербия. Видно, что в области совсем малых толщин пленок иттербия (примерно до 10 МС) происходит заметная трансформация оже-спектров при увеличении толщины нанослоев и переходе от формы линии, характерной для чистого вольфрама, к форме линии иттербия. В качестве количественной меры определения толщины покрытия, при которой вольфрам уже не оказывает влияния на форму оже-спектров, была выбрана величина *J*, показанная на вставке рис. 2б. На этом рисунке приведена зависимость величины *J* от толщины пленки иттербия. Видно, что ее изменения прекращаются после того, как толщина пленки достигнет 16 МС. Это означает, что при толщинах, равных 16 МС и

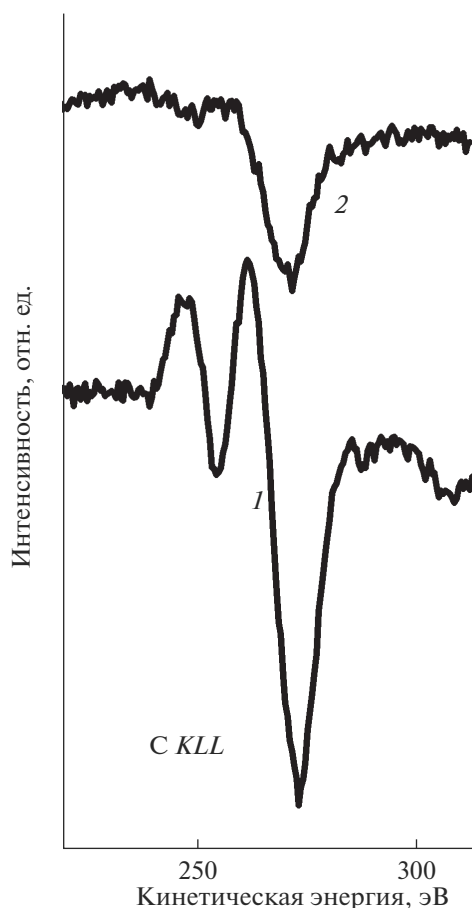


Рис. 1. Форма оже-спектров углерода KLL (273 эВ) в структурах СО(480 Л)–Уб(16 МС)–Si(111) после их прогрева до температур $T < 900$ К (1) и $T > 900$ К (2) (форма 1 и 2 соответственно).

более, вкладом вольфрама в оже-спектры можно пренебречь, и что указанное значение является максимальной глубиной, на которой метод электронной оже-спектроскопии еще позволяет анализировать состояние пленок иттербия.

На рис. 3 приведены оже-спектры иттербия (область значений энергии ниже 200 эВ) и углерода (область значений энергии выше 200 эВ) для структур СО–Уб–W, в которых толщина пленок редкоземельного металла составляет 16, 40 и 200 МС (доза СО равна 480 Л). Из рисунка следует, что в случае всех трех толщин оже-спектры качественно отличаются от аналогичных спектров иттербия, поверхность которого свободна от адсорбированных молекул (рис. 2а). Как было показано ранее [10], спектры иттербия на рис. 2а соответствуют двухвалентному металлу, в то время как спектры на рис. 3 – трехвалентному. Эти результаты указывают на то, что при толщинах пленок 16–200 МС, так же, как и в случае более тонких пленок (1–16 МС) адсорбция молекул СО на

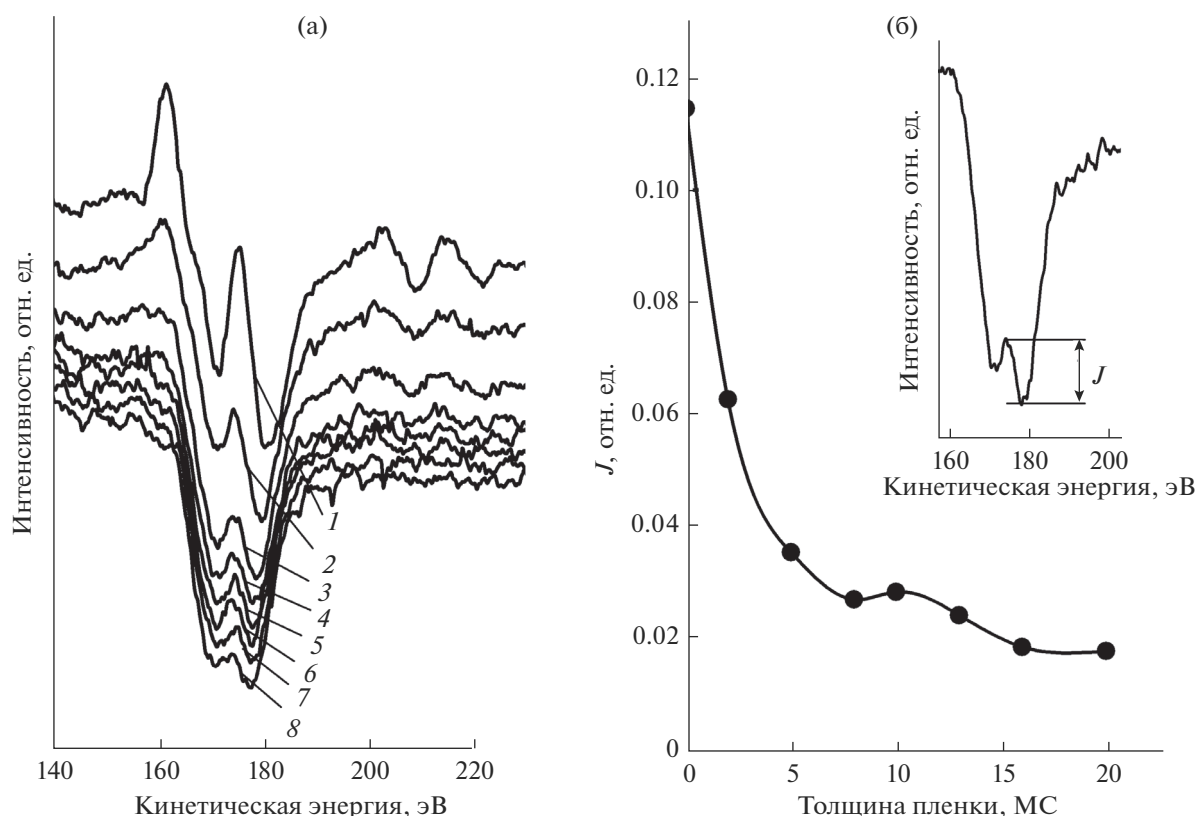


Рис. 2. Оже-спектры (а) чистого вольфрама (1) и пленок иттербия (2–8), напыленных на поверхность вольфрама, толщина которых: 2 (2); 5 (3); 8 (4); 10 (5); 13 (6); 16 (7); 20 МС (8). Зависимость величины J , количественно характеризующей форму оже-линии, от толщины нанопленки иттербия (б). На вставке схематически дано пояснение к определению J .

поверхности нанопленок иттербия сопровождается валентным переходом $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$.

Из рис. 3 следует еще один важный вывод. Согласно этому рисунку, оже-линия углерода имеет форму 1 (рис. 1) для всех толщин пленок иттербия. Как уже отмечалось ранее, такая форма соответствует случаю недиссоциативной адсорбции молекул СО на поверхности пленок иттербия. Таким образом, молекулы СО не диссоциируют на поверхности иттербия как в области малых толщин пленок (16 МС и менее), так и в области больших толщин (свыше 16 МС).

Однако, несмотря на указанные выше совпадения результатов предыдущих работ и настоящего исследования, между теми и другими есть важное различие. Состоит оно в том, что в первом случае толщина пленок была очень мала, и поэтому использованные в работах экспериментальные методы давали возможность анализировать состояние практически всех слоев пленок (рис. 2). Иначе обстоит дело с пленками, использованными в настоящей работе. Толщина некоторых из них (40 и 200 МС) существенно превосходит значение, при котором экспериментальные методы дают возможность анализировать состояние все-

го объема пленок иттербия (рис. 2). Однако полученные в настоящей работе результаты в сочетании с данными предыдущих работ дают возможность сделать вывод о глубине, на которую распространяется стимулируемый хемосорбированными молекулами валентный переход. Действительно, как было показано в [9–12], валентный переход во всем объеме пленок толщиной 1–16 МС реализуется вследствие перетекания части электронов проводимости иттербия в слой адсорбированных молекул. В случае толстых пленок указанный переход не может охватывать весь их объем. Он будет происходить только в слоях, ближайших к поверхности пленки. Такое заключение вытекает из следующих соображений. Максимальное количество адсорбированных молекул $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Такое же будет максимальное количество электронов, которое может перейти из пленок в молекулы. В нанопленках иттербия толщиной 200 МС на 1 см^2 содержится (если использовать несколько завышенное количество атомов в каждом слое $8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$) 1.6×10^{17} атомов Yb, каждый из которых имеет в своей электронной оболочке два валентных электрона. Следовательно, общее количество электронов проводимости

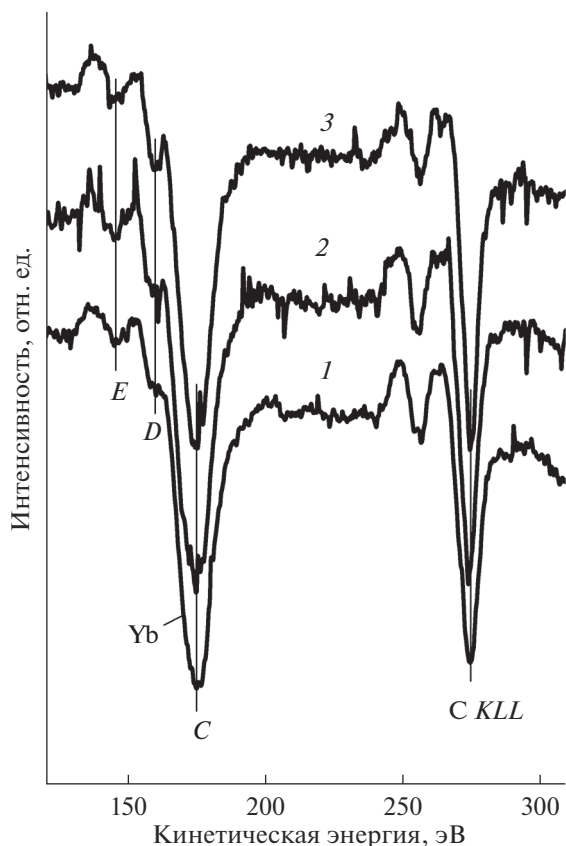


Рис. 3. Спектры иттербия и углерода в структурах CO–Yb–W. Толщины пленок иттербия: 16 (1); 40 (2); 200 МС (3). Пик С соответствует трехвалентному иттербию. Пики D и E обусловлены характеристическими потерями энергии электронов в пленках трехвалентного иттербия.

в пленках двухвалентного иттербия толщиной 200 МС $N \approx 3 \times 10^{17}$. Из проведенных оценок следует, что для отношения максимального количества электронов n_{\max} , которое может перетечь из пленок в молекулы, к общему их числу справедлива оценка $n_{\max}/N \approx 3 \times 10^{-3}$. Из проведенной оценки следует, что общее количество электронов, которое может перейти в адсорбированные молекулы, составляет менее 0.3% от общего их числа. Поэтому если переход электронов в молекулы реализуется из всего объема пленок иттербия, то в случае, когда их толщина равна 200 МС, валентного перехода не будет. Слишком мало изменение общего числа электронов проводимости. Однако согласно экспериментальным данным настоящей работы валентный переход все-таки наблюдается. Из этого следует, что перетекание электронов в молекулы затрагивает только часть пленки иттербия, прилегающей к адсорбированным молекулам. Толщина модифицированного молекулами слоя иттербия не может быть определена с помощью использованных в

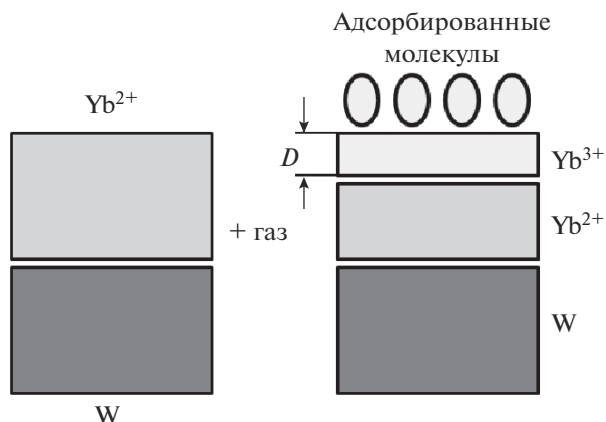


Рис. 4. Перестройка пленок иттербия при адсорбции на их поверхности молекул CO.

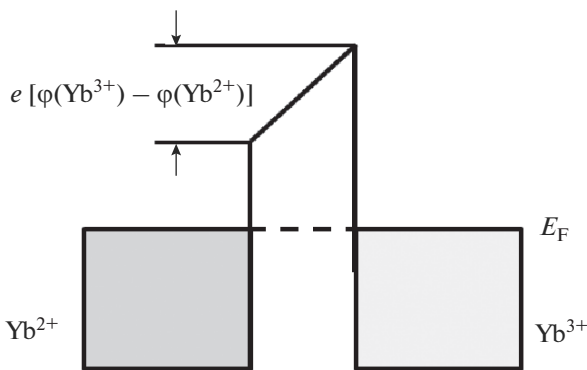


Рис. 5. Энергетическая диаграмма контакта Yb²⁺–Yb³⁺. Диаграмма построена в предположении, что $\varphi(\text{Yb}^{3+}) > \varphi(\text{Yb}^{2+})$.

работе экспериментальных методов. Однако тот факт, что при адсорбции молекул сигнал двухвалентного иттербия полностью исчезает, означает, что толщина модифицированного слоя превышает 16 МС, или 6.1 нм (рис. 2). Схематически валентный переход в толстых пленках показан на рис. 4.

Работа выхода φ трехвалентного иттербия неизвестна. Однако известна работа выхода трехвалентных металлов второй половины ряда редкоземельных элементов, к которой принадлежит иттербий. Она на 0.5–0.65 эВ превышает работу выхода двухвалентного иттербия [17]. Если для разности $\varphi(\text{Yb}^{3+}) - \varphi(\text{Yb}^{2+})$ справедлива такая же величина, то тогда при адсорбции молекул CO, в результате которой формируется слой модифицированного иттербия, внутри нанопленки на границе раздела двух- и трехвалентного иттербия образуется потенциальный барьер, показанный на рис. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексом экспериментальных методов исследована адсорбция молекул монооксида углерода (СО) на пленках иттербия толщиной 16–200 монослоев (6.1–76 нм). Пленки выращивали на текстурированных вольфрамовых лентах с преимущественным выходом на поверхность грани (100). Показано, что адсорбированный на поверхности пленок монооксид углерода находится в молекулярной форме. Иттербий до адсорбции молекул СО находится в двухвалентном состоянии с электронной конфигурацией $[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$. При адсорбции молекул газа в пленках в области, которая прилегает к поверхности, формируется слой, в котором иттербий трехвалентен (электронная конфигурация $[\text{Xe}]4f^{13}5d^16s^2$). Определена минимальная толщина модифицированного адсорбированными молекулами СО слоя – аномально большая величина 16 МС, или 6.1 нм, не имеющая в настоящее время физического объяснения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шикин А.М. Формирование, электронная структура и свойства низкоразмерных структур на основе металлов. СПб: ВВМ, 2011. 432 с.
2. Cao G., Wang Y. // *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*. V. 2. World Scientific, 2011. 581 p. <https://doi.org/10.1142/7885>
3. Yang B., Lin X., Gao H.-J., Nilius N., Freund H.-J. // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. № 19. P. 8997. <https://doi.org/10.1021/jp100757y>
4. Zhu L., Zhang L., Virkar A.V. // *J. Electrochem. Soc.* 2018. V. 165. № 3. P. F232. <https://doi.org/10.1149/2.0011805jes>
5. Qin Z.-H., Lewandowski M., Sun Y.-N., Shaikhutdinov S., Freund H.-J. // *J. Phys.: Condens. Matt.* 2009. V. 21. P. 134019. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/13/134019>
6. Wilson E.L., Chen Q., Brown W.A., Thornton G. // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 14215.
7. Jakob P., Schlapka A. // *Surf. Sci.* 2007. V. 601. P. 3556. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.06.035>
8. Voigts F., Bebensee F., Dahle S., Volgmann K., Maus-Friedrichs W. // *Surf. Sci.* 2009. V. 603. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.10.016>
9. Кузьмин М.В., Митцев М.А. // ФТТ. 2010. Т. 52. № 3. С. 577.
10. Бутурович Д.В., Кузьмин М.В., Логинов М.В., Митцев М.А. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 9. С. 1822.
11. Митцев М.А., Кузьмин М.В., Логинов М.В. // ФТТ. 2016. Т. 58. № 10. С. 2054.
12. Митцев М.А., Кузьмин М.В. // ФТТ. 2018. Т. 60. № 7. С. 1416. <https://doi.org/10.21883/FТТ.2018.07.46133.024>
13. Gonzales F., de Segovia J.L. // *Vacuum*. 1987. V. 37. № 5–6. P. 461. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(87\)90337-X](https://doi.org/10.1016/0042-207X(87)90337-X)
14. Zhou X.L., White J.M. // *Appl. Surf. Sci.* 1989. V. 35. № 4. P. 435. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(89\)90142-6](https://doi.org/10.1016/0169-4332(89)90142-6)
15. Кузьмин М.В., Митцев М.А. // ФТТ. 2011. Т. 53. № 6. С. 1224.
16. Зенгуил Э. Физика поверхности. М.: Мир, 1980. 536 с.
17. Самсонов Г.В. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства. Справ. 2-е изд. М: Металлургия, 1976. 599 с.

Transformation of Electronic Properties of Ytterbium Nanofilms Induced by Carbon Monoxide Molecules Adsorbed on Their Surface

M. V. Kuzmin, M. A. Mittsev

The adsorption of carbon monoxide (CO) molecules on ytterbium nanofilms with a thickness of 16–200 monolayers (6.1–76 nm) has been studied. The films are grown on grain-oriented tungsten ribbons with the preferable (100) surface orientation. It is shown that before adsorption of CO molecules, ytterbium is divalent with the $[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$ electronic configuration. Upon adsorption of the gas molecules in films in the region adjacent to the surface, a layer is formed in which ytterbium is trivalent (the electronic configuration is $[\text{Xe}]4f^{13}5d^16s^2$). The minimum thickness of the ytterbium layer modified by the adsorbed CO molecules is determined: 16 monolayers, or 6.1 nm, which is anomalously large quantity and has no analogous in the literature.

Keywords: nanofilms, adsorbed molecules, modification of electronic properties, valence state, ytterbium, carbon monoxide, Auger electron spectroscopy.