

УДК 538.9

ФОРМИРОВАНИЕ ПАССИВИРУЮЩЕГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИТТЕРБИЯ ПРИ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДА

© 2020 г. М. В. Кузьмин^а, М. А. Митцев^{а, *}

^аФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021 Россия

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

Поступила в редакцию 07.01.2020 г.

После доработки 14.02.2020 г.

Принята к публикации 17.02.2020 г.

Исследовано влияние молекул кислорода, адсорбированных на поверхности нанопленок иттербия толщиной 16–200 монослоев (6.1–76 нм), на состояние этих пленок. Выяснено, что адсорбция молекул сопровождается формированием прилегающего к ним слоя модифицированного иттербия. Одной из характерных особенностей модифицированного слоя является то, что в нем иттербий трехвалентный. Оценена минимальная толщина этого слоя. Она составляет 16 монослоев (6.1 нм). На основании ранее полученных авторами результатов высказано предположение, что модифицированный слой является защитным, предохраняющим иттербий от коррозии при его нахождении в атмосфере.

Ключевые слова: нанопленки, адсорбированные молекулы, модификация электронных свойств, валентное состояние, иттербий, кислород, кремний, вольфрам, электронная оже-спектроскопия.

DOI: 10.31857/S102809602010009X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из актуальных задач физики 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 взаимодействия с адсорбированными молекулами кислорода [3–11]. Однако, несмотря на большой интерес к указанным системам (т.е. структурам типа “мономолекулярный слой кислорода–нанопленка металла–чужеродная подложка”), до сих пор отсутствует целый комплекс важных данных, а также не решен целый ряд фундаментальных проблем. Одну из таких проблем можно сформулировать так: влияют ли хемосорбированные молекулы на электронное состояние (а также и иные свойства) нанопленок, и если да, то на какое расстояние это влияние распространяется вглубь нанослоев? Основанием для постановки исследований в данном направлении являются результаты, полученные в [12–16]. Было установлено, что адсорбированные молекулы монооксида углерода (угарный газ, СО) и кислорода вызывают кардинальные изменения в пленках иттербия нанометровой толщины. В этих работах была исследована адсорбция молекул СО на нанопленках иттербия толщиной 1–200 монослоев (МС), или 0.38–76 нм, и моле-

кул O₂ на пленках иттербия толщиной 1–16 МС (0.38–6.1 нм). Кратко результаты исследований сводятся к следующему.

Молекулы СО и O₂ на поверхности нанопленок иттербия не диссоциируют, а находятся в молекулярной форме. Адсорбционную связь (донорно-акцепторную) частиц с поверхностью нанопленок осуществляют два электрона, не участвующие в образовании связи в молекулах. Электроны, осуществляющие связь молекул с поверхностью, локализованы на ней. Их взаимодействие с электронами проводимости иттербия кулоновское. Оно оказывает значительное влияние на свойства структур “слой адсорбированных молекул–нанопленка”. При адсорбции молекул СО и O₂ на пленках иттербия толщиной 1–16 МС реализуется переход металла из двухвалентного состояния в трехвалентное. Этот переход затрагивает весь объем металла. При адсорбции молекул монооксида углерода на более толстых пленках иттербия (толщиной до 200 МС) валентный переход затрагивает только часть объема металла, прилегающую к слою молекул. Оцененная минимальная толщина модифицированного молекулами слоя иттербия составляет 16 МС. Адсорбция молекул СО и O₂ на пленках иттербия толщиной 1–16 МС сопровождается их пассивацией. До адсорбции иттербий при нагревании легко вступает

в реакцию с кремнием, на котором пленки выращивали, образуя дисилицид. После адсорбции молекул дисилицид не образуется даже при самых высоких температурах.

Задачей настоящей работы было исследование взаимодействия молекул кислорода с пленками иттербия толщиной 16–200 МС. Необходимо было проверить предположение, что на таких пленках формируется слой модифицированного трехвалентного металла и определить или оценить его толщину. Проведение таких исследований представляло особый интерес, обусловленный тем, что металлический иттербий может находиться в атмосфере в течение значительного времени (примерно десятка лет), сохраняя металлический блеск. Очевидно, что понимание механизма такой противокоррозионной устойчивости представляет значительный практический интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопленки иттербия создавали при комнатной температуре путем напыления этого редкоземельного металла на кремниевые подложки с ориентацией поверхности Si(111) или вольфрамовые ленты с преимущественным выходом на поверхность грани (100). Исследовали пленки толщиной от 16 до 200 МС (6.1–76 нм). Иттербий наносили на поверхность подложек путем испарения его из танталовых ампул. Давление в вакуумной камере во время испарения не превышало 3×10^{-9} Торр. Скорость напыления обычно составляла 1 МС/мин. За 1 МС была принята величина 7.84×10^{14} см⁻², равная концентрации атомов кремния на нереконструированной поверхности Si(111).

Исследования проводили методами электронной оже-спектроскопии, термодесорбционной спектроскопии и путем измерения контактной разности потенциалов, которое, как известно, дает возможность измерять разность работ выхода $\Delta\phi = \phi_0 - \phi$ 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 кислорода в вакуумную камеру установки осуществляли с помощью системы напуска после тщательной ее очистки *in situ*. Чистоту напускаемого газа контролировали с помощью масс-спектрометра, находившегося в непосредственной близости от исследуемых образцов. Дозу напускаемого газа определяли в лемг-мюрах: 1 Л = 10^{-6} Торр · с. Исследовали пленки иттербия до и после их помещения в атмосферу кислорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основным экспериментальным методом исследований была электронная оже-спектроскопия. Регистрировали оже-спектры изучаемых структур до и после их помещения в атмосферу кислорода. Затем спектры сравнивали. На рис. 1а приведены оже-спектры структур Yb–Si(111) с нанопленками иттербия толщиной 16, 40 и 200 МС. Видно, что в спектрах присутствуют только оже-линии иттербия и кремния. Оже-линии иттербия имеют две особенности – *A* и *B*, соотношение интенсивностей которых изменяется при увеличении толщины нанопленок от 16 до 200 МС. Как было показано ранее [12], эти спектры соответствуют двухвалентному состоянию иттербия.

Значительная интенсивность линии кремния обусловлена его большой чувствительностью. Ее интенсивность в случае пленок иттербия толщиной 16 МС составляет не более 5% от интенсивности в случае кремниевой подложки, когда на ее поверхности нет металла. Следует отметить, что слабая линия кремния присутствует в оже-спектрах даже тогда, когда на поверхность подложки нанесено 200 МС иттербия.

Адсорбция молекул O₂ на пленках иттербия толщиной 16, 40 и 200 МС сопровождается качественной перестройкой оже-спектров металла (рис. 1б). Так, при адсорбции исчезают линии *A* и *B* и появляется линия *C*, занимающая промежуточное положение между первыми двумя, и линии *D* и *E* левее пика *C*. Расстояние на шкале энергии между *C* и *D* и *D*, и *E* равно 15 эВ. Результаты, приведенные на рис. 1а, 1б, были получены для нанопленок иттербия, выращенных на кремниевых подложках Si(111). Точно такие же результаты были получены и для структур, в которых в качестве подложек использовали вольфрамовые ленты с преимущественным выходом на поверхность грани (100).

Выяснить природу изменений оже-спектров иттербия, происходящих при адсорбции молекул кислорода, можно, сравнив указанные трансформации с теми, что происходят в структурах O₂(адс)–Yb–Si(111) с пленками металла толщиной 1–16 МС. Трансформация их спектров была исследована в [12, 13]. Было показано, что изменения оже-спектров обусловлены валентным переходом $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ при адсорбции молекул O₂. Изменения оже-спектров иттербия при адсорбции кислорода на пленках толщиной 16–200 МС точно такие же, как и в случае более тонких пленок толщиной от 1 до 16 МС. Это означает, что адсорбция молекул кислорода и на более толстых пленках сопровождается переходом иттербия из двухвалентного состояния в трехвалентное.

Физическая природа изменений оже-спектров при адсорбции на нанопленке иттербия молекул кислорода зависит от их состояния на поверхно-

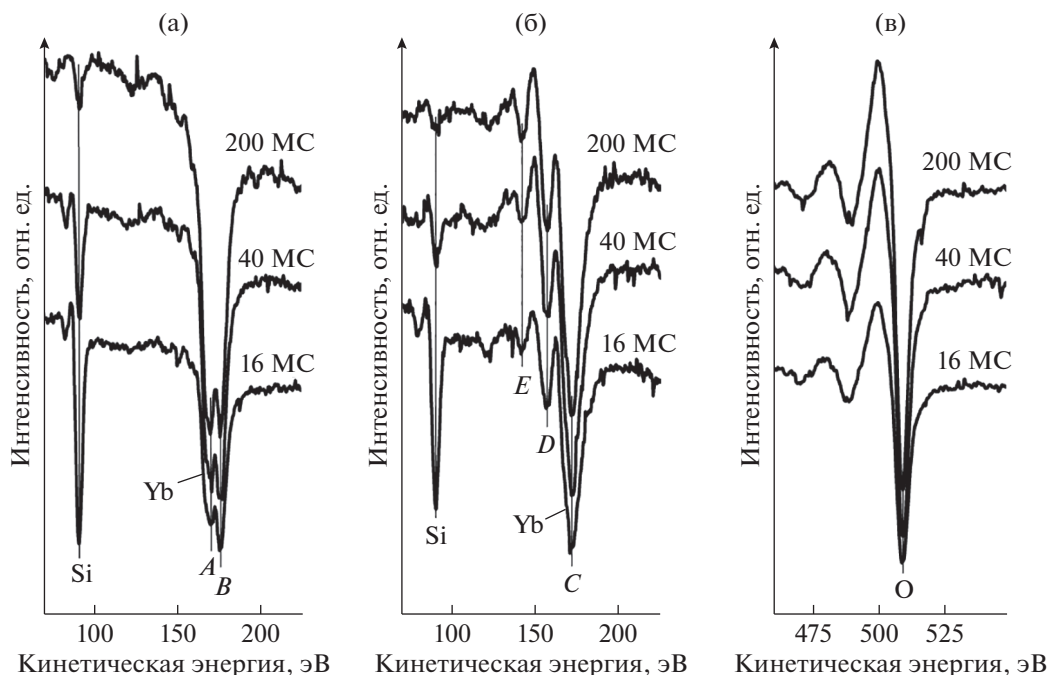


Рис. 1. Оже-спектры: а – кремния и иттербия для структур Yb–Si(111) при различных толщинах нанопленок металла; б – для структур O₂–Yb–Si(111); в – кислорода для структур O₂–Yb–Si(111). Доза кислорода 360 Л. Приведены толщины нанопленок металла.

сти. Возможны два варианта. В первом молекулы O₂ диссоциируют на поверхности. Высвобождающиеся атомы O могут диффундировать в пленки, образуя оксиды различной стехиометрии (включая те из них, в которых иттербий трехвалентный), либо вступают во взаимодействие с материалом подложки. Во втором случае молекулы O₂ не диссоциируют, оставаясь на поверхности нанопленок в молекулярной форме. Посредством не поделенных электронных пар может осуществляться их сильная связь с поверхностью пленок [12, 17, 18]. Локализованные на поверхности электроны вследствие кулоновского взаимодействия могут оказывать значительный возмущающий эффект на пленки.

Ранее при проведении исследований влияния адсорбированных молекул монооксида углерода на нанопленки иттербия толщиной 16–200 МС [15, 16] использовали несколько методов определения состояния адсорбата на поверхности нанослоев. Было показано, что молекулы СО на поверхностях находятся в недиссоциированном состоянии. При их адсорбции в пленках формируется модифицированный слой иттербия, прилегающий к молекулам СО, особенность которого состоит в том, что в нем металл трехвалентный. Очевидно, что валентный переход сопровождается значительными изменениями и других свойств иттербия. В частности, при модификации метал-

ла в его оже-спектрах исчезают линии А и В и появляются линии С, D и E (рис. 1а, 1б).

Методы, использовавшиеся при определении состояния молекул СО на поверхности нанопленок иттербия, не применимы в случае молекул O₂. Однако сопоставление результатов для структур O₂–Yb–Si(111) и СО–Yb–Si(111) показывает, что они идентичны. Так, на рис. 2 и 3 приведены серии оже-спектров иттербия (пленки толщиной 16 МС) при адсорбции на его поверхности кислорода в различных дозах (рис. 2) и монооксида углерода (рис. 3). Видно, что характер изменений спектров при увеличении дозы газов один и тот же.

На рис. 4 приведены наложенные нормированные оже-спектры иттербия, полученные после адсорбции больших доз газов O₂ (360 Л) и СО (480 Л). Спектры полностью совпадают. Отмеченные совпадения для структур O₂–Yb–подложка и СО–Yb–подложка позволяют сделать вывод, что молекулы O₂ на поверхности иттербия, так же, как и молекулы СО, находятся в недиссоциированном состоянии. Для подтверждения указанного вывода были поставлены специальные эксперименты. В них проводили сравнение интенсивностей оже-линий кислорода, нормированных на величину оже-сигналов иттербия, для двух структур O₂–Yb–W и СО–Yb–W. В обеих структурах адсорбированные слои были насыщенными. Очевидно, что при таких условиях от-

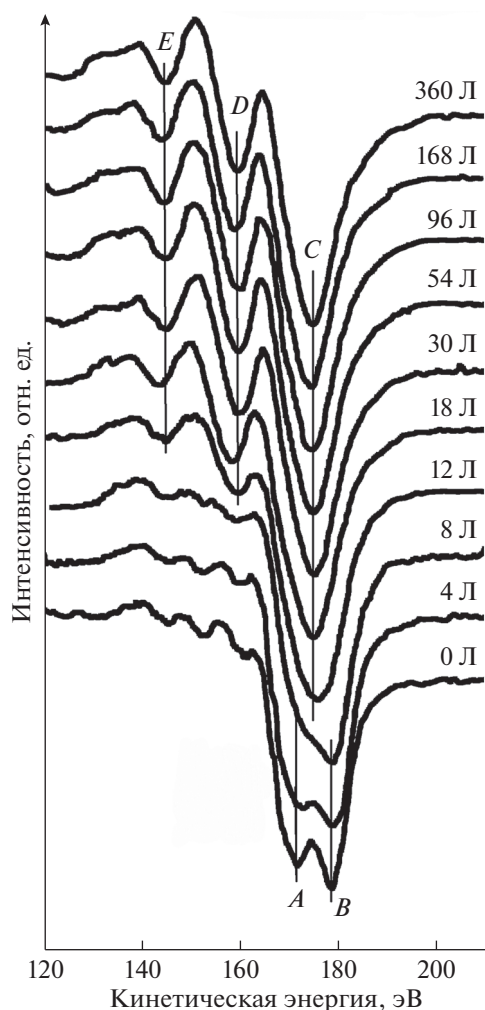


Рис. 2. Трансформация формы линии оже-спектров иттербия для структур O_2 -Yb-Si(111) (толщина нанопленок 16 МС) при различных дозах кислорода.

ношение интенсивности пика кислорода, входящего в структуру O_2 -Yb-W, к интенсивности в случае структуры CO -Yb-W должно быть близко к двум. Экспериментально определенные величины этого отношения составили 2.18 ± 0.34 . Таким образом, вся совокупность данных, полученных для структур типа O_2 -Yb-подложка указывает на то, что молекулы O_2 на поверхности нанопленок иттербия находятся в молекулярной форме.

Другой важной особенностью полученных результатов является то, что трансформация оже-спектров иттербия при адсорбции молекул O_2 на его нанопленках толщиной 16–200 МС такая же, как и на нанослоях толщиной 1–16 МС. Эти результаты означают, что в случае более толстых пленок (16–200 МС) толщина модифицированного адсорбированными молекулами слоя иттербия равна или превышает значение, при котором метод электронной оже-спектроскопии может

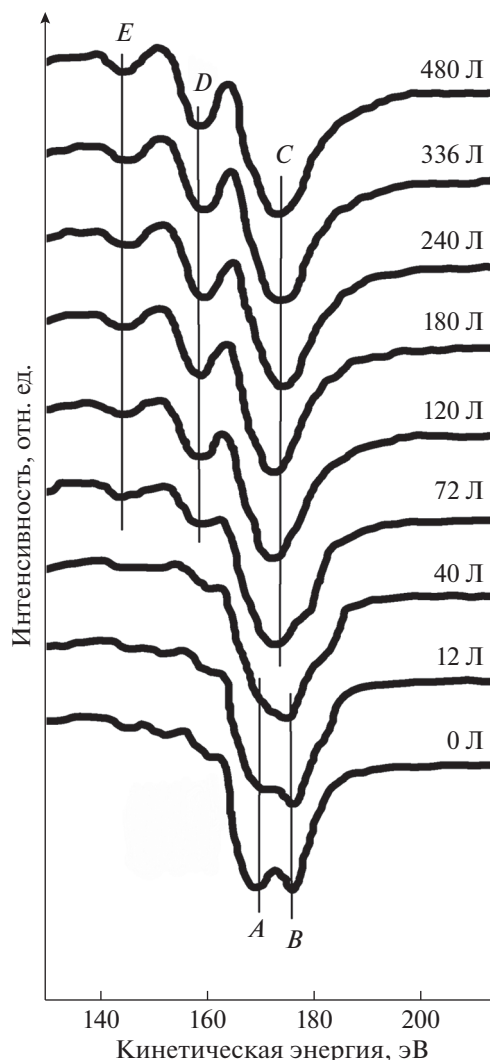


Рис. 3. Трансформация формы линии оже-спектров иттербия для структур CO -Yb-Si(111) (толщина нанопленок 16 МС) при различных дозах монооксида углерода.

фиксировать какие-либо изменения в электронном состоянии самых глубоких слоев нанопленок. По данным [15] она равна 16 МС. Следовательно, минимальная толщина модифицированного адсорбированными молекулами O_2 слоя иттербия составляет 16 МС. Из этого также следует, что при адсорбции кислорода на пленках иттербия толщиной 1–16 МС модификация охватывает весь их объем. Однако при больших толщинах нанопленок (больше 16 МС) модификация может и не затрагивать весь объем. Такой вывод вытекает из следующих простых рассуждений. Согласно данным [12] модификация иттербия сопровождается изменением его валентности от 2+ до 3+. В свою очередь, движущей силой этого валентного перехода является перетекание части электронов проводимости иттербия в адсор-

бированные молекулы. Так как число адсорбированных молекул ограничено (максимальное количество составляет $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$), то такой же величиной будет ограничено и количество перетекших электронов n_{max} . Общее же количество электронов в пленке толщиной l слоев равно произведению $2ml$, где m – количество атомов Yb в одном слое. Множитель 2 учитывает тот факт, что в не модифицированном слое каждый атом Yb содержит два таких электрона. Следовательно, общее количество электронов проводимости в пленке двухвалентного иттербия толщиной M слоев будет: $N = 2ml$. Для иттербия максимальное значение m примерно равно $8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Тогда для пленок максимальной толщины $2 \times 10^2 \text{ МС}$ $N \approx 3 \times 10^{17}$ электронов. Следовательно, максимальное отношение количества перетекших в молекулы валентных электронов n_{max} к их общему числу будет: $n_{\text{max}}/N \leq 3 \times 10^{-3}$.

Очевидно, что вряд ли столь малое изменение общего количества электронов может вызвать валентный переход в пленке. Разумно предположить, что при адсорбции молекул O_2 электроны из иттербия переходят в молекулы не из всей нанопленки, а только из ее части, прилегающей к адсорбированному слою. Толщина этой части может быть существенно меньше общей толщины нанопленки, и поэтому уменьшение концентрации носителей в ней, вызываемое переходом части электронов в молекулы, может быть значительным. Как уже отмечалось, это изменение концентрации носителей и будет вызывать валентный переход.

Как уже указывалось во введении, в [14] было показано, что при адсорбции молекул O_2 и CO на пленках иттербия толщиной 1–16 МС формируются пассивные структуры $\text{O}_2\text{-Yb}^{3+}\text{-Si}(111)$ и $\text{CO-Yb}^{3+}\text{-Si}(111)$. При их нагревании до высоких температур иттербий не реагирует с кремнием, т.е. силицид иттербия не образуется. Эти результаты дают возможность объяснить, почему металлический иттербий, находясь в атмосфере в течение длительного времени (десятилетиями), не превращается в оксид. Действительно, согласно полученным в настоящей работе и в предыдущих исследованиях данным, в атмосфере иттербий взаимодействует с кислородом. На его поверхности формируется пассивная структура, состоящая из модифицированного слоя трехвалентного иттербия и находящейся на его поверхности пленкой адсорбированного кислорода. Эта инертная структура и предохраняет иттербий от окисления. Ее минимальная толщина равна 16 МС.

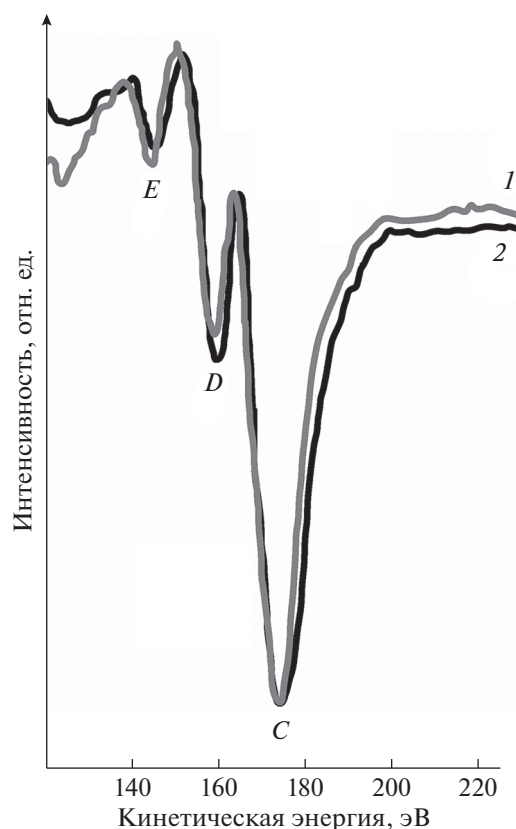


Рис. 4. Графическое наложение оже-спектров иттербия для структур $\text{O}_2\text{-Yb-Si}(111)$ (1) и $\text{CO-Yb-Si}(111)$ (2). Толщина нанопленки 16 МС. Дозы кислорода и монооксида углерода – 360 и 480 Л соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние молекул кислорода, адсорбированных на поверхности нанопленок иттербия толщиной 16–200 МС (6.1–76 нм), на состояние этих пленок. Пленки выращивали на кремниевых подложках с ориентацией поверхности $\text{Si}(111)$ или вольфрамовых лентах с преимущественным выходом на поверхность грани (100). Выяснено, что адсорбция молекул сопровождается формированием в пленках модифицированного слоя иттербия, прилегающего к слою адсорбированного кислорода. Одной из характерных особенностей модифицированного слоя является то, что в нем иттербий трехвалентный. Оценена минимальная толщина этого слоя. Оно составляет 16 МС. На основании ранее полученных авторами результатов высказано предположение, что модифицированный слой является защитным, предохраняющий иттербий от коррозии при его нахождении в атмосфере.

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. World Scientific, 2011. V. 2. 581 p.
<https://doi.org/10.1142/7885>
3. *Tielens F., Andrés J., Van Brussel M. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 16. P. 7624.
<https://doi.org/10.1021/jp0501897>
4. *Gatin A.K., Grishin M.V., Kirsankin A.A. et al.* // Nanotechnologies in Russia. 2012. V. 7. № 3–4. P. 122.
<https://doi.org/10.1134/S1995078012020085>
5. *Sato Y., Takai K., Enoki T.* // Nano Lett. 2011. V. 11. № 8. P. 3468.
<https://doi.org/10.1021/nl202002p>
6. *Tielens F., Chau T.-D., de Bocarme Th.V. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 421. № 4–6. P. 433.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.02.006>
7. *Bagsican F.R., Winchester A., Ghosh S. et al.* // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 1774.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-01883-1>
8. *Tanaka K.* // Materials. 2010. V. 3. № 9. P. 4518.
<https://doi.org/10.3390/ma3094518>
9. *Goumans T.P.M., BroMcey S.T.* // Monthly Notices Royal Astronom. Soc. 2011. V. 414. № 2. P. 1285.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2011.18463.x>
10. *Giannozzi P., Car R., Scoles G.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 1003.
<https://doi.org/10.1063/1.1536636>
11. *Putungan D.B., Lin S.-H.* // Mater. Res. Express. 2017. V. 4. P. 125026.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa9dbb>
12. *Бутурович Д.В., Кузьмин М.В., Логинов М.В., Митцев М.А.* // ФТТ. 2015. Т. 57. № 9. С. 1822.
13. *Кузьмин М.В., Логинов М.В., Митцев М.А.* // ФТТ. 2016. Т. 58. № 10. С. 2054.
14. *Митцев М.А., Кузьмин М.В., Блашенко Н.М.* // ФТТ. 2017. Т. 59. № 8. С. 1612.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2017.08.44766.31>
15. *Кузьмин М.В., Митцев М.А.* // ЖТФ. 2019. Т. 89. № 7. С. 1086.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2019.07.47804.47-19>
16. *Кузьмин М.В., Митцев М.А.* // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 11. С. 27.
<https://doi.org/10.1134/S1028096019110128>
17. *Зенгуил Э.* Физика поверхности. М.: Мир, 1980. 536 с.
18. *Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж.* Химическая связь. М.: Мир, 1980. 382 с.

Formation of Passivating Layer on the Metallic Ytterbium Surface upon Oxygen Molecule Adsorption

M. V. Kuzmin¹, M. A. Mittsev^{1,*}

¹*Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia*

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

The influence of oxygen molecules adsorbed on the surface of ytterbium nanofilms with a thickness of 16–200 monolayers (6.1–76 nm) on the state of these films is studied. It is found that the adsorption of molecules is accompanied by the formation of an adjacent modified ytterbium layer. One of the features of the modified layer is that it contains trivalent ytterbium. The minimum thickness of this layer is estimated. It is 16 monolayers (6.1 nm). Based on the results previously obtained by the authors, it is suggested that the modified layer protects the ytterbium bulk from corrosion when exposed to air.

Keywords: nanofilms, adsorbed molecules, modification of electronic properties, valence state, ytterbium, oxygen, silicon, tungsten, Auger electron spectroscopy.