

Формирование интеркалятоподобных систем на основе монослоев графита и иттербия на поверхности Ni(111)

© А.М. Шикин, М.В. Пойгин, Ю.С. Дедков, С.Л. Молодцов, В.К. Адамчук

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета, 198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

E-mail: shikin@snoopy.phys.spbu.ru

(Поступила в окончательном виде 1 декабря 1999 г.)

Методами оже-электронной и фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением проведено исследование процесса интеркаляции иттербия под монослой графита, сформированный на поверхности Ni(111). Изучены особенности электронной структуры тонкопленочного интеркалятоподобного соединения, синтезированного в результате этого процесса. Показано, что наблюдающийся при этом энергетический сдвиг π - и σ -состояний в валентной зоне в сторону увеличения энергии связей (на ~ 2 и ~ 1 eV соответственно) может быть описан с позиций гибридизации π -состояний углерода в графитовом мнослое с d -состояниями никележащего металла.

Данная работа поддержана ГНТП "Поверхностные атомные структуры" (проект № 2.1.99), "Фуллерены и атомные кластеры" (проект № 98052) и совместной Российско-немецкой программой РФФИ-ННИО (проекты № 96-02-00045 и № 98-03-04071).

Современный уровень развития науки и техники требует постоянного поиска и разработки новых низкоразмерных систем с контрастными свойствами. Среди таких систем большое внимание привлекают тонкопленочные интеркалятоподобные слоистые структуры на основе монослоев графита, сформированных на упорядоченных подложках, и монослоев металлов различной природы, интеркалированных под этот монослой [1–6]. Подобные системы, с одной стороны, обладают всеми свойствами, характерными для объемных интеркалятоподобных систем (резкая анизотропия свойств, высокая проводимость, включая сверхпроводимость, и т.п. [7,8]). С другой стороны, вследствие малости поперечных размеров (порядка нескольких атомных слоев), эти системы должны характеризоваться и рядом особенностей, присущих для низкоразмерных структур.

Цель данной работы — исследование возможности формирования тонкопленочных интеркалятоподобных структур на основе монослоя графита (MG), выращенного на поверхности Ni(111) крекингом углеродосодержащих газов, и монослоев Yb (редкоземельного металла с s -типом валентной зоны), интеркалированных под этот монослой, а также анализ особенностей электронной структуры сформированных систем методами фотоэлектронной спектроскопии и оже-электронной спектроскопии (ОЭС).

Стимулом для проведения данной работы явился цикл работ, посвященных анализу процессов формирования и особенностей электронной структуры объемных интеркалятоподобных систем на основе редкоземельных металлов (РЗМ) и монокристалла графита [9–13]. В этих работах было показано, что формирование объемных интеркалятов редкоземельных металлов с s -типом валентной зоны (Yb, Eu) возможно путем диффузии атомов Yb, Eu из напыленных на поверхность гра-

фита пленок этих металлов при отжиге систем при температурах 250–300 и 350–400°C соответственно. Электронная структура сформированных таким образом интеркалятов РЗМ подобна электронной структуре классических интеркалятов щелочных металлов [7,8,14] и может быть в основном описана с позиций переноса заряда от интеркалированных атомов Yb и Eu на незаполненные π^* -состояния графитовой матрицы [10,11,13].

В настоящей работе приводятся результаты исследований процессов интеркаляции тонких слоев Yb под монослой графита на поверхности Ni(111) и особенностей электронной структуры тонкопленочных интеркалятоподобных соединений, сформированных в результате этих процессов. В результате исследований было показано, что напыление тонких слоев Yb на поверхность системы MG/Ni(111) с последующим отжигом в области температур 300–400°C действительно приводит к интеркаляции Yb под монослой графита на Ni(111) с формированием тонкопленочной слоистой системы интеркалятоподобного типа. Наблюдающиеся при этом изменения электронной структуры сформированных систем (энергетический сдвиг π - и σ -состояний графита в валентной зоне в сторону увеличения энергии связи по сравнению с графитом на 2 и 1 eV соответственно) могут быть описаны с позиций гибридизации π -состояний углерода в графите с d -состояниями подложки и заполнения части π^* -состояний вблизи уровня Ферми вследствие этих процессов. Отмеченное выше взаимодействие отличается от взаимодействия "интеркалированный металл–графитовая матрица", имеющего место в объемных интеркалятах Yb, где особенности электронной структуры могут быть описаны в основном с позиций простого переноса заряда от атомов металла на свободные π^* -состояния графита.

1. Экспериментальные особенности

Эксперименты были проведены в двух независимых экспериментальных установках. Фотоэмиссионные исследования структуры валентной зоны и дисперсии соответствующих электронных состояний были проведены на фотоэлектронном спектрометре с угловым разрешением серии ARIES фирмы Vacuum Science Workshop, включающем в себя полусферический анализатор, закрепленный на двухосевом гониометре. Исследовательская камера содержала также дифрактометр с четырехсеточной электронной оптикой, используемой для снятия картин дифракции медленных электронов (ДМЭ). В качестве источника излучения для проведения фотоэмиссионных измерений было использовано монохроматическое излучение накопительного кольца центра синхротронного излучения BESSY I (Берлин, Германия) на канале выхода и монохроматизации синхротронного излучения TGM-4. Излучение посылалось на образец под углом 45° к поверхности образца. ОЭС-исследования были проведены на электронном спектрометре, включающем в себя четырехсеточный анализатор с задерживающим полем, используемый также для снятия картин ДМЭ. Спектры были измерены при нормальном падении на образец первичных электронов с энергией 1000 eV.

Формирование монослоя графита на поверхности Ni(111) производилось по методике, разработанной в наших более ранних работах [4–6], путем крекинга пропилена (C_3H_6) при температуре образца $500^\circ C$ и давлении 1×10^{-6} Торр. Для формирования монослоя графита достаточно было выдержки образца Ni(111) при указанных выше условиях в течение 4 минут.

Очистка поверхности Ni(111) перед крекингом пропилена производилась по стандартной технологии путем последовательного отжига в кислороде и водороде при давлении порядка 5×10^{-8} Торр и температуре 500 и $230^\circ C$ соответственно. Контроль за температурой образца осуществлялся при помощи CrNi–AlNi термопары. Картина ДМЭ, полученная для сформированной таким способом системы MG/Ni(111), имела гексагональную (1×1) структуру, характерную для поверхности (0001) монокристаллического графита.

Слой Yb наносился на поверхность системы MG/Ni(111) путем термического испарения кусочка металла, помещенного в специальный тигель, сформированный из вольфрамовой проволоки и нагреваемый прямым пропусканием тока. Контроль толщины напыляемых слоев осуществлялся по уходу частоты кварцевого резонатора (кварцевых микровесов).

Интеркаляция Yb под монослой графита осуществлялась путем прогрева системы MG/Ni(111) с напыленными слоями Yb. Исследовались температуры отжига системы в диапазоне температур 100 – $450^\circ C$ со временем выдержки при каждой исследуемой температуре 10 минут. Было установлено, что процесс интеркаляции Yb под монослой графита наиболее эффективен при температурах отжига в диапазоне температур 300 – $400^\circ C$. Увели-

чение температуры отжига системы свыше 450 – $500^\circ C$ ведет к разрушению графитового монослоя.

Картины ДМЭ после интеркаляции Yb также характеризовались графитоподобной структурой с большим, чем у системы MG/Ni(111), размытием рефлексов и большей величиной диффузного фона.

Базовое давление в исследовательских камерах в ходе эксперимента было не более 1×10^{-10} Торр.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Интеркаляция Yb под MG на Ni(111). Анализ процесса интеркаляции Yb под монослой графита производился методами оже-электронной спектроскопии на основе анализа изменений интенсивностей оже-пиков компонентов системы в процессе ее формирования.

На рис. 1 представлены соответствующие изменения интенсивности оже-пиков Yb($N_5N_{6,7V}$), C(KVV), Ni($M_{2,3VV}$) и Ni($L_{3M_{4,5}M_{4,5}}$) (с энергиями 175, 272, 61 и 840 eV соответственно в зависимости от температуры отжига системы с тонким слоем Yb ($\sim 7 \text{ \AA}$), предварительно напыленного на поверхность монослоя графита на поверхности Ni(111). Время отжига при каждой исследуемой температуре 10 минут.

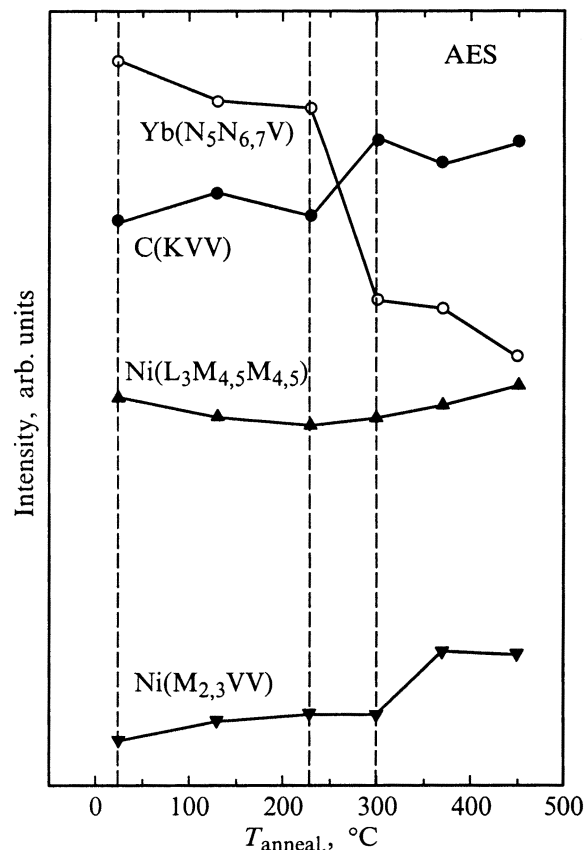


Рис. 1. Изменения интенсивности оже-пиков Yb($N_5N_{6,7V}$), C(KVV), Ni($L_{3M_{4,5}M_{4,5}}$), Ni($M_{2,3VV}$) с энергиями 175, 272, 61 и 840 eV соответственно в зависимости от температуры отжига системы с тонким слоем Yb ($\sim 7 \text{ \AA}$), предварительно напыленного на поверхность монослоя графита на поверхности Ni(111). Время отжига при каждой исследуемой температуре 10 минут.

840 eV соответственно), имеющие место после напыления слоя Yb с толщиной $\sim 7 \text{ \AA}$ на поверхность системы MG/Ni(111) и последующего отжига при различных температурах. Из рисунка видно, что по мере увеличения температуры отжига интенсивность оже-пика углерода увеличивается, а интенсивность пика иттербия падает. Максимальный рост интенсивности пика углерода и падение интенсивности пика иттербия наблюдается для температуры отжига 300°C , что можно объяснить достижением максимальной скорости диффузии атомов Yb под монослой графита. Эта температура совпадает с наблюдаемой при формировании объемных интеркалятов Yb путем диффузии Yb в объем графитовой матрицы [10–13]. Известно [10–13], что в объемных интеркалятах Yb прогрев свыше 300°C ведет к интенсивной десорбции атомов Yb с поверхности системы. Однако, как видно из рис. 1, в случае системы Yb + MG/Ni(111) оже-пики Yb ($N_5N_{6,7}V$) и Yb ($M_{2,3}VV$) присутствуют и при температурах прогрева свыше 300°C , причем на уровне, сравнимом с интенсивностями оже-пигов углерода и никеля. При прогреве системы в диапазоне $300\text{--}400^\circ\text{C}$ интенсивность этих пиков меняется слабо, только прогрев системы свыше $450\text{--}500^\circ\text{C}$ приводит к существенным изменениям как формы, так и интенсивности соответствующих оже-пигов в спектрах. Сохранение интенсивности оже-пигов никеля после прогрева системы при условии изменения интенсивности оже-пигов углерода и иттербия может свидетельствовать в пользу того, что количество атомов иттербия и углерода в поверхностном слое сохраняется, т. е. атомы Yb и C только меняются местами без существенной диффузии в глубь Ni-подложки или десорбции с поверхности системы. Другими словами, на основании перечисленных выше факторов мы делаем вывод об интеркаляции атомов Yb под монослой графита. При отжиге системы Yb + MG/Ni(111) в диапазоне температур $300\text{--}400^\circ\text{C}$ в результате прогрева происходит интеркаляция Yb под монослой графита на поверхности Ni(111), т. е. формируется система MG/Yb/Ni(111). На рис. 2 приведены C(KVV) оже-электронные спектры для системы MG/Yb/Ni(111) в сравнении со спектрами объемных образцов монокристаллического графита и объемного интеркалята Yb (Yb-GIC: Yb — Graphite Intercalation Compound), взятыми из работ [10,11], и спектром системы MG/Ni(111), измеренным в данной работе. Известно [11,12,15,16], что структура C(KVV) оже-электронного спектра в первом приближении может быть описана как самосвертка локальной плотности C(2p)-электронных состояний в валентной зоне. Поэтому C(KVV) оже-электронный спектр несет информацию об изменении заселенности состояний C(2p)-типа и может быть индикатором химических взаимодействий, имеющих место в исследуемой системе. Из анализа C(KVV) оже-спектров, представленных на рис. 2, видно существенное изменение формы спектров для систем MG/Ni(111) и MG/Yb/Ni(111) по сравнению с монокристаллическим графитом. Изменяется тонкая структура спектра и появляются дополнительные осо-

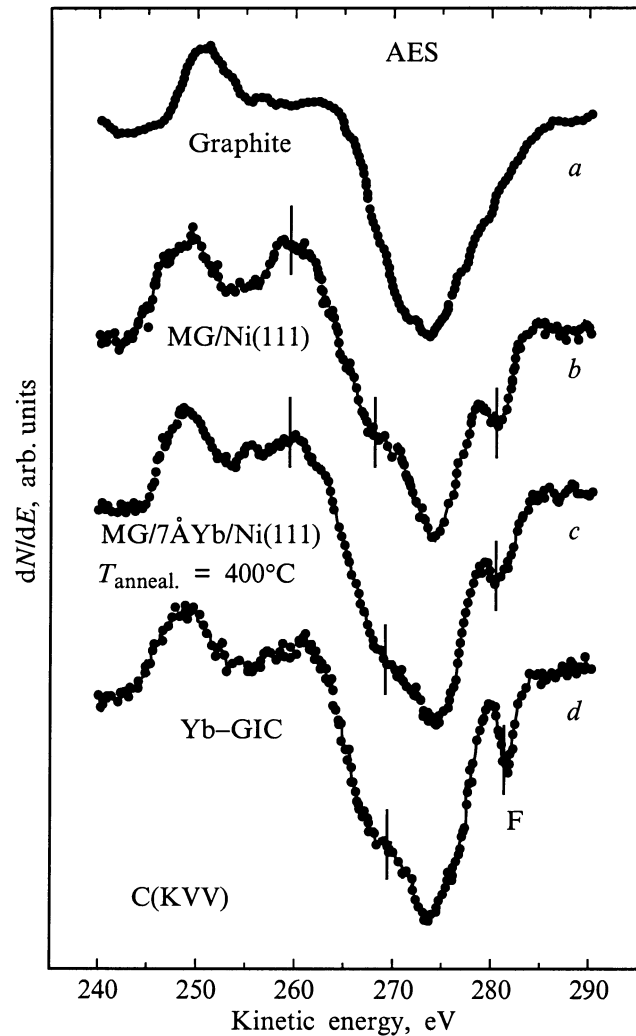


Рис. 2. Структура C(KVV) оже-спектра для монокристалла графита (a) и системы с монослой графита на поверхности Ni(111) до (b) и после (c) интеркаляции Yb ($T_{\text{anneal}} \sim 400^\circ\text{C}$) в сравнении со спектром для объемного Yb-интеркалированного графита (d). Спектры (a) и (d) взяты из работы [11].

бенности при энергиях ~ 260 , ~ 268 eV. Основной особенностью спектра является возникновение ярко выраженной особенности в высокоэнергетической части спектра при энергии ~ 281 eV (особенность F). Появление аналогичной особенности в C(KVV) оже-спектрах наблюдалось для интеркалятов щелочных металлов [15,16], а также для Yb-GIC, оже-спектр которого приведен на рис. 2. (В работах [11,15,16] появление особенности связывалось с заполнением π^* -состояний графита путем переноса заряда от атомов щелочного металла к атомам углерода в графитовой матрице). Для систем MG/Ni(111) и MG/Yb/Ni(111) C(KVV) спектры имеют практически одинаковый характер.

На рис. 3 представлены соответствующие изменения фотоэмиссионных спектров при углах выхода фотоэлектронов, близких к нормали к поверхности (т. е. в точке Г зоны Бриллюэна), наблюдающиеся при напылении

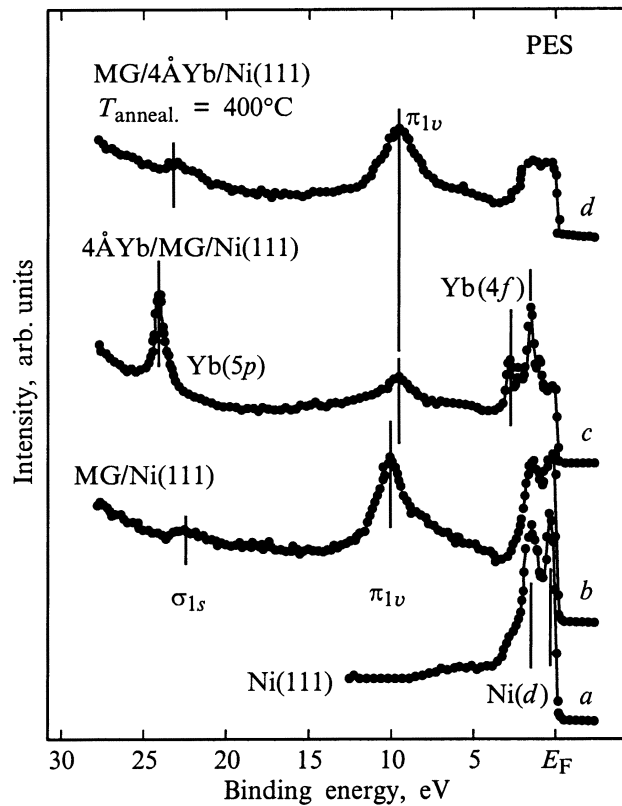


Рис. 3. Изменение структуры фотоэлектронных спектров валентной зоны ($h\nu = 33 \text{ eV}$) для Ni(111) (a) и системы MG/Ni(111) (b), а также в процессе напыления тонких слоев Yb ($\sim 4 \text{ \AA}$) на поверхность системы MG/Ni(111) (c) и отжига всей системы при температуре 400°C в течение 10 минут (d).

тонкого слоя Yb (с толщиной $\sim 4 \text{ \AA}$) на поверхность системы MG/Ni(111) и последующем прогреве всей системы при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$. Здесь же для сравнения приведены спектры для чистой поверхности Ni(111) и системы с монослоем графита на поверхности Ni(111). В спектрах можно выделить особенности, соответствующие π_{1v} - и σ_{1s} -состояниям графита (при энергиях связи ~ 10 и 22.5 eV соответственно), d -состояниям Ni (0.5 и 1.5 eV) и $5p$ -, $4f$ -состояниям Yb (24 , 3 и 1 eV соответственно). Из анализа приведенных спектров видно, что непосредственно после напыления Yb особенности, соответствующие π_{1v} -, σ_{1s} -состояниям графита и d -состояниям никеля, ослабевают, и в спектрах доминируют $5p$ - и $4f$ -состояния Yb. После отжига интенсивность особенностей, соответствующих $5p$ - и $4f$ -состояниям Yb, существенно уменьшается. Они перекрываются с $C(\sigma_{1s})$ - и $Ni(d)$ -состояниями и трудно отделимы от них. Интенсивность π_{1v} -состояний графита после отжига увеличивается до уровня, сравнимого с интенсивностью соответствующих особенностей, характерных для чистой поверхности системы MG/Ni(111). При этом наблюдается их небольшой энергетический сдвиг в сторону меньших энергий связи. Аналогичные изменения спектров имеют место и для другой толщины

$\sim 12 \text{ \AA}$ предварительно напыленного слоя Yb и отожженного при температурах $\sim 300\text{--}400^\circ\text{C}$ (не показано на рис. 3). Отмеченные выше изменения фотоэлектронных спектров находятся в прекрасном соответствии с заключением, сделанным на основе анализа интенсивностей оже-пиков, об интеркаляции Yb под монослой графита при прогреве системы в диапазоне температур $300\text{--}400^\circ\text{C}$. Восстановление интенсивности особенности, соответствующей π_{1v} -состояниям графита, при одновременном ее энергетическом сдвиге свидетельствует не только об уходе атомов Yb с поверхности системы, но и о модификации взаимодействия монослоя графита с подложкой вследствие интеркаляции Yb под монослой графита.

2.2. Электронная структура MG/Yb/Ni(111). Для анализа особенностей электронной структуры валентной зоны сформированного тонкопленочного интеркалятоподобного соединения на основе Yb в данной работе использовались методы фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. На рис. 4 приведены фотоэлектронные спектры для системы MG/Yb/Ni(111), полученной в результате напыления слоя Yb с толщиной 4 \AA на поверхность системы MG/Ni(111) с последующим отжигом при $T \cong 400^\circ\text{C}$ (т.е. при условиях, когда осуществляется интеркаляция Yb под монослой графита). Спектры измерены для различных полярных углов вылета фотоэлектронов Θ в направлении ГК поверхностной зоны Бриллюэна графита. Характер изменения энергии основных особенностей показан соответствующими линиями. Фотоэлектронные спектры, полученные для системы с 12 \AA Yb, имеют аналогичный характер (не показано на рис. 4). На рис. 5 приведены соответствующие дисперсионные зависимости $E(k_{\parallel})$ основных энергетических зон, полученных из анализа фотоэлектронных спектров по стандартной формуле

$$E(k_{\parallel}) \sim 0.51 \sqrt{E_{\text{kin}}} \sin \Theta_i,$$

где k_{\parallel} — параллельная составляющая квазиимпульса в зоне Бриллюэна, E_{kin} — кинетическая энергия фотоэлектронов, Θ — полярный угол вылета фотоэлектронов относительно нормали к поверхности.

На рис. 5 представлены данные для системы MG/Yb/Ni(111) с различной толщиной слоя Yb (4 и 12 \AA) и измеренные при различных энергиях возбуждающего излучения ($h\nu = 33$ и 50 eV). Здесь же на рисунке для сравнения сплошными линиями представлены соответствующие дисперсионные зависимости для системы MG/Ni(111). Штриховыми линиями представлены дисперсионные зависимости для объемного графита, интеркалированного Yb, взятые из [11]. Дисперсионные зависимости для монокристалла графита, взятые из [10], приведены на рис. 5 пунктиром. Как видно из сравнения данных, приведенных на рис. 5, спектры для системы MG/Yb/Ni(111) также характеризуются наличием всех ветвей электронных состояний, характерных для графита (σ_{1s} , $\sigma_{2,3s}$ и π_{1v}). Однако в отличие от графита имеет

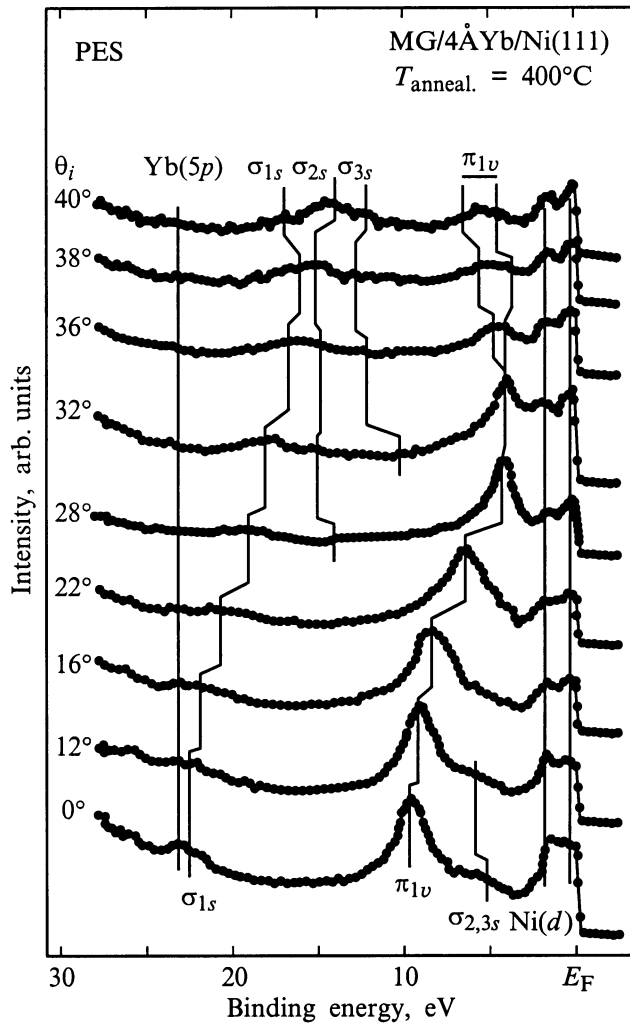


Рис. 4. Фотоэлектронные спектры валентной зоны ($h\nu = 50$ eV) тонкопленочного интеркалятоподобного соединения на основе монослоев графита и иттербия для различных полярных углов вылета фотоэлектронов относительно нормали к поверхности. Соединение сформировано на поверхности Ni(111) в результате напыления на монослой графита 4 Å Yb и отжига системы при температуре 400°C. Основные особенности спектров, обозначенные как σ_{1s} , σ_{2s} , σ_{3s} , π_{1v} , Yb(5p), Ni(d) соединены соответствующими линиями.

место энергетический сдвиг π - и σ -состояний графита в сторону увеличения энергии связи на ~ 1 eV для σ -состояний и на ~ 2 eV для π -состояний. Энергетическое положение всех графитоподобных состояний для системы MG/Yb/Ni(111) значительно ближе к значениям, характерным для системы MG/Ni(111). Интеркаляция Yb под монослой графита на Ni(111) приводит лишь к небольшому энергетическому сдвигу этих состояний в сторону уменьшения энергии связи. Если сравнивать полученные ФЭ спектры (и дисперсионные зависимости) с соответствующими спектрами (и дисперсионными зависимостями) объемных интеркалятов Yb [10,11], то видно, что наибольшее отличие в энергетическом

положении особенностей валентной зоны имеет место как раз для ветви π_{1v} -состояний. Как видно из сравнения, для объемного интеркалята Yb наблюдается существенно меньший энергетический сдвиг этих состояний, чем для системы MG/Yb/Ni(111), по отношению к чистому графиту. Так, например, в точке Γ энергия связи π_{1v} -электронов для объемного интеркалята Yb составляет величину ~ 9 eV, что на ~ 1 eV меньше, чем для системы MG/Yb/Ni(111). Интересной особенностью спектров, наблюдаемых для системы MG/Yb/Ni(111), является расщепление зоны π_{1v} -состояний в области точки K на две ветви. Одна из этих ветвей с увеличением k_{\parallel} при переходе во вторую зону Бриллюэна стремится к уровню энергии ~ 3.5 eV. Другая ветвь отщепляется от первой, постепенно сдвигаясь при увеличении k_{\parallel} в сторону более высоких энергий связи. Интересно отметить, что аналогичное поведение π_{1v} -состояний в области точки K зоны Бриллюэна графита наблюдается и для системы MG/Ni(111) (сплошные линии на рис. 5). Только в этом случае величины энергий связи

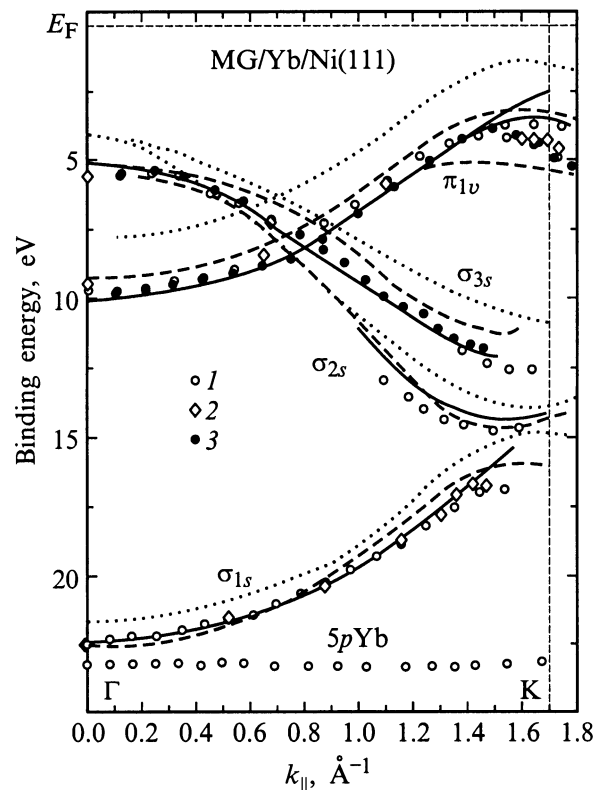


Рис. 5. Дисперсионные зависимости $E(k_{\parallel})$ основных графитоподобных ветвей электронных состояний σ_{1s} , σ_{2s} , σ_{3s} и π_{1v} для систем MG/Yb/Ni(111), полученных после напыления 4 (1, 3) и 12 Å (2) иттербия на поверхность системы MG/Ni(111) и прогрева при температуре 400°C в течение 10 минут. На рисунке представлены данные, полученные для энергий возбуждающего излучения ($h\nu = 33$ eV) — 3 и ($h\nu = 50$ eV) — 1. Здесь же для сравнения приведены соответствующие дисперсионные зависимости: для системы MG/Ni(111) — сплошными линиями, монокристалла графита [10] — пунктирными линиями и объемного интеркалята Yb [11] — штриховыми линиями.

обеих ветвей расщепленных π_{1v} -состояний имеют меньшие значения. Результаты теоретических расчетов для системы MG/Ni(111) также показывают наличие такого расщепления во второй зоне Бриллюэна при переходе от точки K к точке M [17].

Таким образом, из анализа всех представленных на рис. 4 и 5 данных видно, что структура валентной зоны и поведение основных особенностей для системы MG/Yb/Ni(111), скорее, подобны наблюдаемым в системе MG/Ni(111), чем для Yb-GIC. Это в свою очередь подразумевает и сохранение (в основном) типа взаимодействия монослоя графита с подложкой после интеркаляции Yb. В работах [1,18] был проведен анализ различной величины энергетического сдвига π - и σ -состояний в валентной зоне для монослоя графита на поверхности Ni(111). На основании представленных результатов в работе [18] было высказано предположение о том, что наблюдаемые изменения в электронной структуре системы MG/Ni(111) вызваны гибридизацией π -орбиталей монослоя графита и d -орбиталей на поверхности Ni(111). Эта гибридизация приводит к перераспределению зарядовой плотности со связывающих π -состояний на антисвязывающие π^* -состояния, энергия связи которых увеличивается в результате их смешивания с состояниями подложки. Вследствие существенно меньшего взаимодействия d -электронов Ni с σ -состояниями графита энергия последних изменяется в значительно меньшей степени, чем для π -состояний. Интересно с этих позиций рассмотреть появление особенности на высокоэнергетическом участке $C(KVV)$ оже-пика при энергии ~ 281 eV (рис. 2). Ранее уже отмечалось, что аналогичная особенность в $C(KVV)$ оже-спектрах наблюдается для объемных интеркалятов щелочных металлов, где она связывается с заполнением части π^* -состояний графита вблизи уровня Ферми благодаря переносу заряда от атомов интеркалированного металла к графитовой матрице [15,16]. В работе [19] при анализе энергетического сдвига электронной структуры системы MG/Ni(111) по аналогии с этими системами также предполагался ионный тип связи между монослоем графита и Ni-подложкой с переносом заряда с d -орбиталей в плоскости Ni(111) на свободные π^* -состояния монослоя графита. Однако в случае справедливости такого предположения должен иметь место примерно одинаковый энергетический сдвиг π - и σ -состояний в валентной зоне, как это в основном имеет место и для интеркалятов щелочных металлов [15,16] и Yb(Eu)-GIC [10,11]. Однако, как отмечалось выше, для систем MG/Ni(111) и MG/Yb/Ni(111) наблюдается существенно различный сдвиг π - и σ -состояний в валентной зоне. На основании этого можно предположить, что основные особенности энергетической структуры систем MG/Ni(111) и MG/Yb/Ni(111) и соответствующие изменения структуры спектров ФЭС и ОЭС, скорее всего, могут быть описаны именно с позиций гибридизации d -орбиталей подложки и π -орбиталей графита.

Интересно с этой точки зрения проанализировать энергетическое положение особенностей зон для систем MG/Ni(111) и MG/Yb/Ni(111) в области точки K зоны Бриллюэна (рис. 5). Разницу в величине энергии связи этих состояний для систем MG/Ni(111) и MG/Yb/Ni(111) можно связать с различной энергией связи для состояний d -типа у Ni и Yb. Для Ni энергия связи этих состояний ниже, чем для Yb (в атомарном виде Yb характеризуется отсутствием заполненных d -орбиталей). Вследствие этого и соответствующие ($d-\pi$)-гибридизированные орбитали в системе MG/Ni(111) должны иметь большую величину энергии связи. Таким образом, анализ перечисленных выше особенностей электронной структуры системы MG/Yb/Ni(111) в сравнении с интеркалятоподобными системами на основе Yb и щелочных металлов позволяет предположить, что в основе взаимодействия MG с интеркалированным слоем Yb также лежат процессы ($d-\pi$)-гибридизации, подобно системе MG/Ni(111). Однако, судя по энергетическому сдвигу графитоподобных ветвей в валентной зоне, степень взаимодействия несколько различается для этих двух систем.

Таким образом, в данной работе методами оже-электронной и фотоэлектронной спектроскопии показано, что напыление тонких слоев иттербия на поверхность монослоя графита, сформированного на поверхности Ni(111) крекингом пропилена с последующим прогревом системы в диапазоне температур 300–400°C ведет к интеркаляции Yb под монослой графита и формированию тонкопленочного интеркалятоподобного соединения. Наблюдающийся при этом различный энергетический сдвиг π - и σ -состояний по сравнению с графитом (на ~ 2 и ~ 1 eV соответственно) в структуре электронных состояний в валентной зоне может быть описан с позиций гибридизации π -состояний углерода в графите с d -состояниями подложки и заполнения части π^* -состояний вблизи уровня Ферми вследствие этих процессов. Отмеченное выше взаимодействие отличается от взаимодействия "интеркалированный металл-графитовая матрица", имеющего место в объемных интеркалятах Yb, где особенности электронной структуры могут быть описаны в основном с позиций образования ионной связи, т.е. простого переноса заряда от атомов металла на свободные π^* -состояния графита.

Авторы выражают признательность сотрудникам Технического университета г. Дрездена (группа проф. К. Лаубшата) и С.-Петербургскому Центру коллективного пользования за предоставленную возможность использования научного оборудования для проведения эксперимента.

Авторы особо благодарят дирекцию и сотрудников Центра синхронного излучения BESSY I, предоставивших оборудование и время на пучке для проведения исследований с использованием синхротронного излучения накопительного кольца BESSY I.

Список литературы

- [1] A. Nagashima, N. Tejima, C. Oshima. Phys. Rev. **B50**, 17 487 (1994).
- [2] А.Я. Тонтегоде, Е.В. Рутъков. УФН **163**, 57 (1993).
- [3] N.R. Gall, S.N. Mikhailov, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Surf. Sci. **226**, 381 (1990).
- [4] A.M. Shikin, D. Farias, K.H. Rieder. Europhys. Lett. **44**, 44 (1998).
- [5] A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, S.L. Molodtsov, C. Laubschat, G. Kaindl. Surf. Sci. **331–333**, 517 (1995).
- [6] Yu.S. Dedkov, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, S.L. Molodtsov, C. Laubschat, A. Bauer, G. Kaindl. Phys. Rev. **B**, in press.
- [7] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Adv. Phys. **30**, 139 (1981).
- [8] Intercalation in layered materials / Ed. by M.S. Dresselhaus. Plenum Press, N.Y.–London (1986).
- [9] A.M. Shikin, S.L. Molodtsov, C. Laubschat, K. Caidl, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk. Phys. Rev. **B51**, 13 586 (1995).
- [10] S.L. Molodtsov, C. Laubschat, M. Richter, Th. Gantz, A.M. Shikin. Phys. Rev. **B53**, 16 621 (1996).
- [11] A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, S.L. Molodtsov, Th. Gantz, C. Laubschat. Phys. Low-Dim. Struct. **7**, 79 (1997).
- [12] А.М. Шикин, С.Л. Молодцов, Г.В. Прудникова, В.К. Адамчук. Поверхность **8–9**, 66 (1998).
- [13] S.A. Gorovikov, A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, A.G. Vyatkin, V.K. Adamchuk. Phys. Low-Dim. Struct. **10/11**, 29 (1995).
- [14] N. Gunasekara, T. Takahashi, F. Maeda, T. Sagawa, H. Sue-matsu. Z. Phys. Condensed Matter **B70**, 349 (1988).
- [15] J.S. Murday, B.I. Dunlap, F.L. Hutson II, P. Oelhafen. Phys. Rev. **B24**, 4764 (1981).
- [16] M. Lagues, D. Marchand, C. Fretigny. Solid State Commun. **59**, 583 (1986).
- [17] Y. Souzu, M. Tsukada. Surf. Sci. **326**, 42 (1995).
- [18] C. Oshima, A. Nagashima. J. Phys. Condens. Matter **9**, 1 (1997).
- [19] K. Yamamoto, M. Fukushima, T. Osaka, C. Oshima. Phys. Rev. **B45**, 11 358 (1992).