

13,12

## Механизм валентного перехода $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ , происходящего в нанопленках иттербия при хемосорбции на их поверхности молекул CO и O<sub>2</sub>

© М.А. Митцев, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов

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

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

(Поступила в Редакцию 5 апреля 2016 г.)

Проведено экспериментальное исследование зависимостей работы выхода нанопленок иттербия (толщина от 1 до 32 монослоев) от количества хемосорбированных на их поверхности молекул CO или O<sub>2</sub>. Полученные зависимости имеют четко выраженный немонотонный характер. Эти результаты совместно с ранее полученными дали возможность разработать механизм валентного перехода  $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ , происходящего при хемосорбции указанных молекул на поверхности нанопленок иттербия.

Все представленные в работе результаты, за исключением данных метода контактной разности потенциалов, были получены при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 1 „Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий“ (проект № 1.1.8.6).

### 1. Введение

В предыдущих наших работах [1–6] было показано, что молекулы CO и O<sub>2</sub>, хемосорбированные на поверхности пленок иттербия нанометровой толщины, вызывают в металле валентный переход  $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ . Было показано также, какими свойствами должны обладать молекулы, чтобы указанный валентный переход мог осуществляться. К ним относятся, в частности, наличие в молекулах двух неподеленных электронов и свободных  $\pi$ -орбиталей [6]. Однако в указанных работах механизм валентного перехода не был выяснен, хотя и были высказаны некоторые предположения. Они должны были объяснить, в частности, каким образом возмущение, оказываемое адсорбированными молекулами, распространяется внутрь нанопленок иттербия на значительную глубину (по разным оценкам от 9 до 22 слоев). Однако более поздний анализ показал, что указанные предположения не являются единственно возможными. Исходя из этого, нами был разработан альтернативный, скорее всего, более реалистичный подход, который и описан в настоящей статье.

Целью настоящей работы было исследовать зависимости работы выхода пленок иттербия различной толщины от количества нанесенных на их поверхность молекул CO или O<sub>2</sub>. А затем, используя эти данные, а также результаты других наших исследований, сформулировать механизм валентного перехода  $2+ \rightarrow 3+$ , происходящего в иттербии при адсорбции на его поверхности указанных молекул. И наконец, ставилась задача проанализировать следствия, вытекающие из механизма валентного перехода.

### 2. Методика эксперимента

В работе исследовались структуры вида слой хемосорбированных молекул CO (или O<sub>2</sub>) — нанопленки

Yb — Si(111). Эти структуры создавались *in situ* при комнатной температуре, при которой образование силицидов иттербия не происходит. Последовательность их создания была следующей. Сначала на поверхность кремния в сверхвысоком вакууме наносились пленки иттербия необходимой толщины. Затем в вакуумную камеру напускался соответствующий газ до заданного давления и при этом давлении структуры Yb–Si(111) выдерживались необходимое время. После этого газ откачивался и производились необходимые измерения.

Данные структурных исследований, проведенных с помощью дифракции медленных электронов (ДМЭ), указывают на то, что пленки иттербия, полученные при указанных условиях, неупорядочены, т.е. в них имеется только ближний порядок. Оценки, проведенные в работе [7], показали, что концентрация атомов иттербия в каждом слое таких пленок равна  $7.36 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Эта величина больше концентрации этих атомов на грани Yb(100) ( $6.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) и меньше аналогичной величины для грани Yb(111) ( $7.67 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ). Поэтому в дальнейшем при количественных оценках будет использоваться промежуточная величина  $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

Для исследования структур использовалась электронная Оже-спектроскопия (ЭОС) и метод измерения контактной разности потенциалов (КРП), который, как известно, дает возможность измерять разность работ выхода  $\Delta\varphi = (\varphi_0 - \varphi)$  чистой поверхности какой-либо подложки ( $\varphi_0$ ) и этой же подложки, покрытой чужеродными слоями ( $\varphi$ ). Метод оказался очень чувствительным к электронным процессам, происходящим при адсорбции молекул газов на поверхности нанопленок иттербия.

Для регистрации Оже-спектров использовался анализатор типа „цилиндрическое зеркало“ с разрешением  $E/\Delta E \sim 10^2$ .

В качестве подложек использовались монокристаллические кремниевые образцы *n*-типа (удельное сопро-

тивление  $1 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Перед началом экспериментов производилась очистка их поверхности кратковременными прогревами в сверхвысоком вакууме при  $1500\text{--}1550 \text{ K}$ . Контроль чистоты образцов производился с помощью ЭОС. Для контроля структурного совершенства поверхности использовался метод ДМЭ. Этот метод показал, что всегда после указанной температурной обработки на поверхности кремния Si(111) формируется сверхструктура  $7 \times 7$ .

Скорость осаждения иттербия обычно составляла 1 монослой (ML) в минуту. За 1 ML условно была принята величина  $7.84 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , равная концентрации атомов Si на нереконструированной поверхности Si(111)  $1 \times 1$ .

Адсорбция газов на поверхность пленок Yb производилась, как правило, при их давлении в вакуумной камере, равном  $2 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}$ . Чистота напускаемых газов контролировалась масс-спектрометром, находившимся в непосредственной близости от исследуемых образцов.

### 3. Зависимости работы выхода пленок иттербия нанометровой толщины от количества адсорбированных на их поверхности молекул CO или O<sub>2</sub>

На рис. 1 приведены зависимости работы выхода пленок иттербия различной толщины (интервал толщин от 1 до 16 ML) от количества адсорбированных на их поверхности молекул CO. Количество адсорбированных молекул определялось по величине Оже-сигнала кислорода. Аналогичные результаты были получены и для структур  $O_2\text{--}Yb\text{--}Si(111)$  в интервале толщин 1–32 ML [3].

Видно, что работа выхода при адсорбции молекул CO (при адсорбции молекул кислорода зависимости имеют подобный вид) сначала уменьшается примерно на  $0.3 \text{ eV}$ , а затем линейно возрастает на значительную величину (примерно  $1 \text{ eV}$ ). После этого наступает стадия насыщения. На этой стадии рост работы выхода либо прекращается совсем, либо сильно замедляется. Уменьшение работы выхода свидетельствует о том, что на начальных этапах адсорбции происходит переход электронов из молекул в пленки иттербия. Значительное же увеличение работы выхода на последующих этапах адсорбции означает, что происходит обратный переход электронов из пленок в молекулы. Сопоставление этих результатов с проведенным анализом электронного состояния пленок иттербия показал [1,6], что на этапе адсорбции, на котором происходит переход электронов из пленок в молекулы, в основном, и происходит валентный переход  $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ . Характерной особенностью этого перехода является то, что он происходит не скачком, а постепенно по мере увеличения количества молекул на поверхности пленок, т.е. по мере ухода электронов из пленок в молекулы.

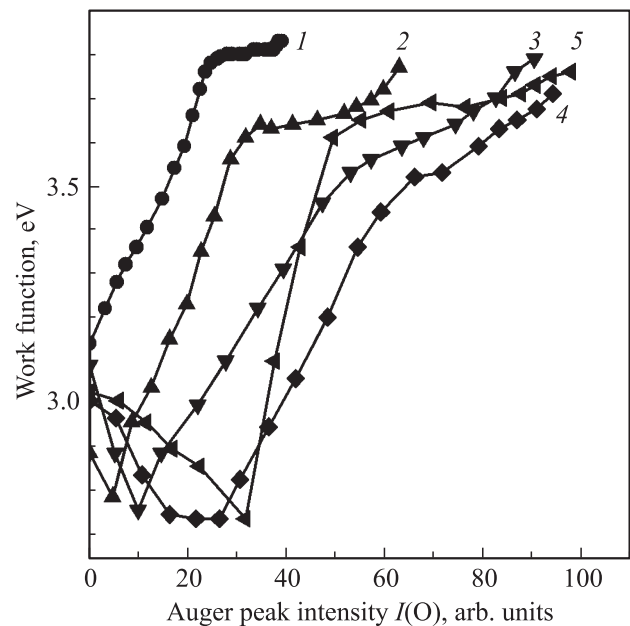
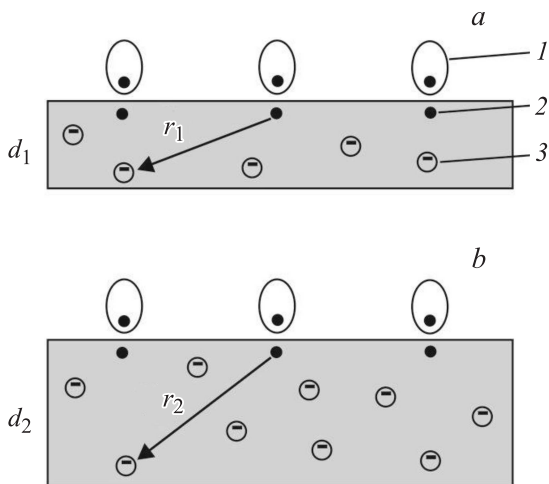


Рис. 1. Зависимость работы выхода  $\phi$  для пленок иттербия различной толщины от количества адсорбированных на их поверхности молекул CO. На оси абсцисс отложены величины Оже-сигнала кислорода  $I(O)$ , пропорциональные количеству молекул CO на поверхности. Толщины пленок иттербия (в ML): 1 — 1; 2 — 2.5; 3 — 5; 4 — 7.5; 5 — 16.

Из сказанного очевидно, что для того, чтобы понять механизм валентного перехода, необходимо выяснить, чем определяется довольно сложный характер зависимостей работы выхода, полученных для структур  $CO\text{--}Yb\text{--}Si(111)$  и  $O_2\text{--}Yb\text{--}Si(111)$ . В частности, надо выяснить, почему минимумы этих зависимостей сдвигаются в сторону больших поверхностных концентраций адсорбированных молекул при увеличении толщины пленок. Как было показано в работах [1,6] на начальных этапах адсорбции (до минимума на зависимостях работы выхода) происходит формирование донорно-акцепторной связи между молекулами и поверхностью пленок иттербия. При этом один из неподеленных электронов молекул переходит в металл. Образование донорно-акцепторной связи схематически показано на рис. 2, на котором двумя точками показаны электроны, формирующие эту связь. Один из этих электронов находится в молекуле, а другой — в металле. Появление этих электронов приводит к росту кулоновского взаимодействия в электронном газе пленок. Когда количество адсорбированных молекул станет достаточно большим, то за счет роста кулоновского взаимодействия создаются условия для перехода электронов, которые не участвуют в образовании донорно-акцепторной связи, из пленок в адсорбированный слой, что должно сопровождаться ростом работы выхода. Однако, при увеличении толщины пленок возрастает общее количество электронов проводимости и среднее расстояние между ними и локализо-



**Рис. 2.** Схематически проиллюстрирована зависимость от толщины пленок иттербия кулоновского взаимодействия их электронов проводимости и электронов, формирующих донорно-акцепторную связь хемосорбированных молекул с поверхностью:  $d_2 > d_1$ ,  $r_2 > r_1$ . Цифрами обозначены: 1 — адсорбированные молекулы; 2 — неподеленные электроны, перешедшие из молекул в пленки иттербия и образующие вместе с оставшимися в молекулах неподеленными электронами ковалентную связь; 3 — электроны проводимости в пленках иттербия.

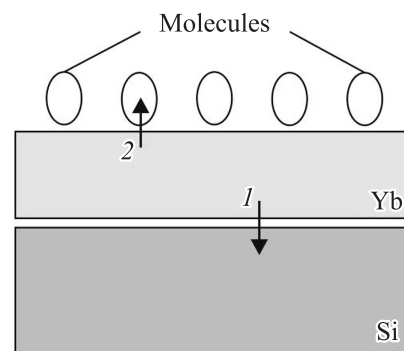
ванными электронами. Это приведет к ослаблению возмущения, оказываемого последними на электроны проводимости. Естественно, что это ослабление будет сопровождаться уменьшением количества вытесняемых из пленок в молекулы электронов. Поэтому для того, чтобы создались условия для перехода электронов в адсорбированный слой при большей толщине пленок, необходимо увеличить концентрацию молекул на поверхности. Очевидно, что это будет сопровождаться сдвигом минимума на зависимостях работы выхода в сторону большего количества молекул на поверхности. Сказанное означает, что чем больше толщина пленок иттербия, тем больше требуется адсорбированных молекул для того, чтобы произошел валентный переход  $2+ \rightarrow 3+$ .

#### 4. Модель валентного перехода $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ , инициируемого хемосорбированными на поверхности нанопленок иттербия молекулами CO или O<sub>2</sub>

Для того, чтобы понять механизм этих переходов, необходимо более детально рассмотреть электронные процессы, происходящие в исследовавшихся структурах при их формировании. Схематически они показаны на рис. 3. Из-за большой разницы в работах выхода иттербия (2.6 eV [8]) и кремния Si(111) (4.63 eV [9,10]) при формировании границы раздела между нанопленками иттербия и кремниевой подложкой происходит переход

значительного количества электронов из иттербия в кремний (на рис. 3 показан стрелкой 1). В случае очень тонких пленок иттербия это перетекание может заметно уменьшить количество  $6s$ -электронов, осуществляющих проводимость в иттербии [11]. Это уменьшение будет сопровождаться ослаблением кулоновского взаимодействия в нанопленках. В результате этого  $5d$ -уровень иттербия может, по крайней мере, частично опуститься ниже уровня Ферми. Это будет сопровождаться увеличением валентности иттербия. Как показано в экспериментальной работе [12], такое увеличение валентности в случае структур Yb–Si действительно наблюдается, но оно не очень значительное. Так, при толщине пленок иттербия 2 и 4 слоя валентность равна 2.11.

При адсорбции молекул CO и O<sub>2</sub> на нанопленках иттербия на той стадии этого процесса, когда работа выхода возрастает при увеличении числа молекул на поверхности, происходит перенос электронов из пленок в молекулы (стрелка 2 на рис. 3). Этот процесс должен приводить к дальнейшему обеднению зоны проводимости иттербия, а следовательно, и к дальнейшему понижению его  $5d$ -уровня и увеличению валентности. Можно грубо оценить количество электронов, которое перетекает из пленок в молекулы и сопоставить его с числом электронов проводимости в нанопленках. Максимальное число молекул на поверхности пленок может достигать величины  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Если полагать, что при росте работы выхода на каждую молекулу из пленок переходит 1 электрон, то тогда при насыщающем покрытии поверхности пленок молекулами CO или O<sub>2</sub>, общее число перешедших электронов может составить  $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Общее количество электронов проводимости в пленках иттербия толщиной 10 ML при количестве атомов Yb в каждом слое, равном  $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , составляет  $1.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (при оценке учитывался тот факт, что в каждом атоме Yb имеется два  $6s$ -электрона, осуществляющих проводимость в иттербии). Проведенные оценки показывают, что из-за переходов электронов из пленок в подложки и в молекулы может произойти



**Рис. 3.** Схематически показаны структуры „слой хемосорбированных молекул–нанопленка иттербия–подложка Si(111)“. Стрелками 1 и 2 показаны направления переходов электронов, происходящих при формировании структур.

существенное обеднение зоны проводимости иттербия и, как следствие, существенное понижение его  $5d$ -уровня, такое, что произойдет валентный переход  $2+ \rightarrow 3+$ . Как уже было сказано, такой переход наблюдался экспериментально при хемосорбции молекул  $CO$  и  $O_2$  на нанопленках иттербия [1–6].

Очевидно, что влияние электронных переходов между иттербием и кремнием и между иттербием и слоем хемосорбированных молекул будет заметно сказываться на состоянии иттербия только в случае очень тонких его пленок, когда общее количество содержащихся в них электронов проводимости невелико. При увеличении толщины пленок влияние указанных переходов будет уменьшаться и при макроскопических толщинах ( $\sim 1$  см), при которых пленки площадью  $1$  см<sup>2</sup>, будут содержать не менее  $10^{22}$  электронов, их влияние сойдет на нет.

Следует отметить и еще одно свойство валентных переходов. Перетекание электронов из пленок в подложки или в слой хемосорбированных молекул будет происходить из всего объема пленок. Это обусловлено, с одной стороны, дальнедействием кулоновского взаимодействия между электронами, формирующими донорно-акцепторную связь, и остальными электронами. А, с другой стороны, этому же способствует большая подвижность носителей, исключающая образование значительных градиентов их концентрации. Всем этим, собственно, и объясняется значительная глубина, на которую распространяется внутрь пленок возмущающее воздействие находящихся на поверхности молекул.

В связи с проведенным выше рассмотрением возникает вопрос: влияет ли толщина пленок в исследованных нами структурах на состояние хемосорбированных молекул. Более конкретно: влияет ли толщина пленок на диссоциацию хемосорбированных молекул. Проведенное выше рассмотрение положительно отвечает на этот вопрос. Действительно, когда пленки тонкие и электронов проводимости в них мало, перенос каждого из них в молекулы связан с возрастанием валентности иттербия. Очевидно, что этот процесс требует затраты энергии. Так, согласно данным работы [12] для перевода иттербия в трехвалентное состояние требуется  $9$  kcal/g · at ( $0.4$  eV). Если молекулы  $CO$  и  $O_2$  находятся на поверхности в недиссоциированном состоянии, то хемосорбция каждой из них будет сопровождаться переходом одного электрона из пленки в адсорбированный слой. Если же указанные молекулы при хемосорбции диссоциируют, то этот процесс должен быть связан с переходом в адсорбированный слой двух электронов. Такой вывод основан на том, что и кислород и углерод являются ярко выраженными электроотрицательными элементами и поэтому при адсорбции на металле, имеющем низкую работу выхода, они должны заряжаться отрицательно.

Из сказанного выше следует, что тип адсорбции (диссоциативный или недиссоциативный) будет определяться соотношением величин (для случая адсорбции  $CO$ )  $E(O) + E(C) - 2\Delta E_e$  и  $E(CO) + E(CO - CO) - \Delta E_e$ .

В этих выражениях  $E(O)$  и  $E(C)$  — энергии связи атомов  $O$  и  $C$  с поверхностью пленок,  $E(CO)$  — энергия связи одиночных молекул  $CO$  с поверхностью,  $E(CO - CO)$  — энергия связи в островках молекул  $CO$ , которые формируются на поверхности пленок при недиссоциативной адсорбции [6],  $\Delta E_e$  — разница в энергии конфигураций  $5d6s^2$  и  $6s^2$ . Очевидно, что если

$$E(CO) + E(CO - CO) > E(O) + E(C) - \Delta E_e, \quad (1)$$

то адсорбция будет недиссоциативной. Проведенные ранее эксперименты показали, что на пленках иттербия толщиной до  $16$  ML молекулы  $CO$  и  $O_2$  находятся на поверхности в недиссоциированном состоянии. Это означает, что для исследованных пленочных структур выполняется неравенство (1).

Очевидно, что при увеличении толщины пленок иттербия изменение кулоновского взаимодействия при оттоке электронов будет уменьшаться и при достаточно большой толщине оно станет пренебрежимо малым. Тогда пренебрежимо малым станет и изменение валентности. В этом случае последний член в правой части неравенства (1) исчезнет. При этом знак неравенства может измениться на обратный. Последнее означает, что при хемосорбции на поверхности пленок иттербия значительной толщины молекулы могут диссоциировать. Выделяющиеся при этом атомы кислорода будут вступать в реакцию с иттербием, образуя полуторный оксид  $Yb_2O_3$ .

В свете проведенного рассмотрения возникает вопрос: существует ли критическая толщина пленок иттербия, ниже которой валентный переход  $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$  при адсорбции молекул  $CO$  и  $O_2$  происходит, а выше которой отсутствует. Проведенное выше рассмотрение дает возможность отрицательно ответить на поставленный вопрос. Скорее всего, при увеличении толщины пленок валентность будет плавно уменьшаться от значения  $3+$  до величины  $2+$ .

## 5. Заключение

Проведено экспериментальное исследование зависимости работы выхода нанопленок иттербия (толщина от  $1$  до  $32$  монослоев) от количества хемосорбированных на их поверхности молекул  $CO$  или  $O_2$ . Полученные зависимости имеют четко выраженный немонотонный характер. Эти результаты совместно с ранее полученными [1–6] дали возможность разработать механизм валентного перехода  $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ , происходящего при хемосорбции указанных молекул на поверхности нанопленок. Этот переход обусловлен перетеканием части электронов из пленок в кремниевые подложки, на которых пленки выращивались, и в молекулы. В случае очень тонких пленок это приводит к обеднению зоны проводимости иттербия и, соответственно, к уменьшению кулоновского взаимодействия. В результате  $5d$ -уровень

иттербия опускается ниже уровня Ферми, т. е. происходит валентный переход  $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ . Сформулированы некоторые условия, при которых этот переход должен наблюдаться.

## Список литературы

- [1] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **52**, 577 (2010).
- [2] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **52**, 1202 (2010).
- [3] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **53**, 569 (2011).
- [4] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. Письма в ЖТФ **38**, 22 (2012).
- [5] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **56**, 1397 (2014).
- [6] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **57**, 1822 (2015).
- [7] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **48**, 2085 (2006).
- [8] Свойства элементов. Ч. 1 / Под ред. Г.В. Самсонова Металлургия, М. (1976). 599 с.
- [9] W. Mönch. Semiconductor Surfaces and Interfaces. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N. Y., London. Paris, Tokyo, Hong Kong, Budapest (1993). 366 p.
- [10] Handbook of Semiconductors. V. 2 / Ed. M. Balkanski. North-Holland, Amsterdam (1994). 857 p.
- [11] М.А. Митцев, М.В. Кузьмин. ФТТ **58**, 1794 (2016).
- [12] G. Rossi, D. Chandesris, P. Roubin, G. Lecante. Phys. Rev. B **33**, 2926 (1986).
- [13] K.A. Gschneidner. J. Less-Common Met. **17**, 13 (1969).