

13,12

Исследование валентного перехода в системе O_2 –Yb–Si(111) с помощью метода фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением

© М.В. Кузьмин, М.А. Митцев

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

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

(Поступила в Редакцию 30 марта 2017 г.)

С помощью метода фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением проведены исследования структур Yb–Si(111) и O_2 –Yb–Si(111) и получены данные о распределении двух- и трехвалентных ионов в нанопленках иттербия в случае, когда адсорбированный слой молекул на их поверхности еще не полностью сформирован и валентный переход $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ не завершен. Показано, что распределение ионов Yb^{2+} и Yb^{3+} вглубь нанопленок близко к изотропному и что его протяженность составляет 9 или более монослоев. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в формировании $5d$ -зоны иттербия, стимулированном адсорбированными молекулами, участвуют все атомы нанопленки, подтверждая предположения, сделанные в более ранних публикациях.

DOI: 10.21883/FTT.2017.10.44976.106

1. Введение

В настоящее время значительный интерес проявляется к разработке методов, позволяющих создавать объекты нанометрового масштаба с заданными свойствами. В недавно опубликованных работах [1,2] была продемонстрирована принципиальная возможность модифицировать свойства нанообъектов не только традиционным способом — путем изменения их размеров (размерный эффект) — но и с помощью хемосорбции на их поверхности чужеродных частиц. В этих исследованиях было показано, что при адсорбции молекул кислорода или монооксида углерода на поверхности пленок иттербия толщиной от 1 до 32 монослоев (ML), нанесенных на кремниевый кристалл, происходит коренная перестройка электронной структуры этих пленок, включая их объем, и что молекулы при этом не диссоциируют на атомы. Такая перестройка сопровождается, в частности, переходом ионов иттербия в нанопленке из двухвалентного состояния Yb^{2+} (электронная конфигурация $4f^{14}6s^2$) в трехвалентное Yb^{3+} ($4f^{13}5d6s^2$), причем совершается этот переход не скачком, а постепенно по мере увеличения количества адсорбированных молекул на поверхности. По данным фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) [3], расстояние, на которое указанное воздействие молекул распространяется вглубь нанопленок, имеет значительную величину. По разным оценкам, проведенным для структур O_2 –Yb–Si(111), оно составляет от 9 до 22 ML.

Из изложенного выше сразу возникает важный вопрос: как будут распределены по глубине нанопленок двух- и трехвалентные ионы иттербия в случае, когда стимулированный молекулами переход $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ еще не полностью завершен, т.е. когда иттербий имеет

дробную среднюю валентность? Полученные в предыдущих работах экспериментальные данные не дают возможности ответить на этот вопрос, что в свою очередь ограничивает понимание механизма валентного перехода в структурах вида „адсорбированный слой молекул–нанопленка иттербия–кремниевая подложка“.

Исходя из вышесказанного, в настоящей работе была поставлена задача экспериментально исследовать распределение ионов Yb^{2+} и Yb^{3+} по глубине нанопленки в структуре O_2 –Yb–Si(111), сформированной при таких дозах кислорода, при которых иттербий имеет валентность, лежащую в интервале от $\nu = 2+$ до $3+$. Для исследования был выбран метод ФЭС с угловым разрешением. Этот выбор был обусловлен тем, что, во-первых, фотоэлектронные спектры $4f$ -уровня иттербия, находящегося в двух- и трехвалентном состоянии, полностью разделены на шкале энергии. Благодаря этому разделению метод ФЭС дает возможность надежно идентифицировать валентное состояние иттербия как в металле, так и его соединениях. Во-вторых, при изменении угла регистрации фотоэлектронов по отношению к нормали к поверхности образца (угла эмиссии θ_e) меняется эффективная глубина, с которой можно получать информацию о нанопленках. Поэтому сравнение ФЭ-спектров $4f$ -уровня иттербия, полученных при различных величинах θ_e , дает возможность анализировать распределения ионов Yb^{2+} и Yb^{3+} по глубине нанопленки в структурах вида „адсорбированный слой молекул–нанопленка иттербия–кремний“.

2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились на синхротроне MAX-lab (Швеция). Спектры были получены при комнатной тем-

пературе ($T = 300$ К). Для их регистрации использовались фотоны с энергией $h\nu = 142$ эВ. При такой энергии сечение фотоионизации $4f$ -уровня имеет максимальное значение [4]. Спектры регистрировались при двух значениях $\theta_e = 0^\circ$ и 60° . Угол сбора электронов составлял $\pm 1^\circ$. Полное энергетическое разрешение, определяемое анализатором, монохроматором и температурным уширением ($\sim 4kT$), составляло ~ 120 meV при выбранной энергии фотонов. В качестве подложек использовались Si(111) образцы n -типа с удельным сопротивлением $1 \Omega \cdot \text{см}$. Очистка поверхности образцов производилась серией кратковременных нагревов в сверхвысоком вакууме до $T = 1530$ – 1550 К. Остаточное давление при этом не превышало $1 \cdot 10^{-9}$ Торр. Метод дифракции медленных электронов (ДМЭ) показал, что после такой очистки на поверхности образцов наблюдается хорошо упорядоченная сверхструктура (7×7). Иттербий наносился на поверхность кристалла при 300 К. За один монослой (1 ML) была принята величина поверхностной концентрации атомов наносимого вещества, равная $7.84 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Модификация нанопленок иттербия производилась путем выдерживания их в атмосфере кислорода при давлении $1 \cdot 10^{-7}$ Торр и $T = 300$ К в течение заданного времени.

3. Результаты и их обсуждение

Как уже отмечалось в разд. 1, валентный переход $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ в структурах „адсорбированный слой молекул–нанопленка иттербия“ происходит не скачком, а плавно по мере заполнения адсорбированного слоя. Отражением такого характера валентного перехода в структурах O_2 –Yb–Si(111) является, в частности, постепенное изменение вида Оже-спектров иттербия при увеличении количества адсорбированных молекул кислорода [2]. В указанной работе наибольшие изменения формы Оже-линий иттербия для пленок толщиной 16 ML наблюдались в интервале доз кислорода от 4 до 12 Лэнгмюр (L, $1 \text{ L} = 10^{-6}$ Торр \cdot с). На основании этих результатов в настоящей работе была выбрана доза O_2 , равная $8(\pm 2)$ L, и толщина нанопленок иттербия 16 ML. Для исследования исходного, двухвалентного, состояния ионов Yb в нанопленках были получены фотоэлектронные $4f$ -спектры для структуры Yb–Si(111) в случае, когда на поверхности пленки нет адсорбированных молекул. Как известно, $4f$ -спектры двухвалентного иттербия лежат в области энергий 0–4 эВ [5–8]. На рис. 1 представлены такие спектры для пленки Yb толщиной 16 ML, зарегистрированные при двух углах эмиссии $\theta_e = 0^\circ$ и 60° . Экспериментальные данные обозначены кружками. Энергия связи отсчитывается от уровня Ферми (0 эВ), положение которого определялось с помощью Ta образца, находящегося в контакте с кремниевой подложкой. Качественный анализ вида спектров на рис. 1 показывает, что в них присутствуют несколько пиков, и следовательно, ио-

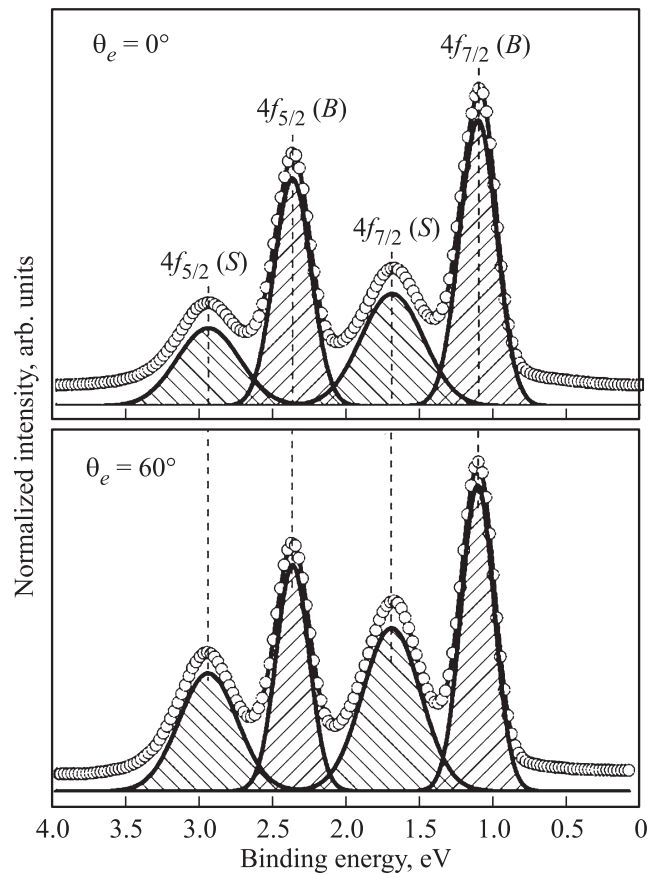


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры $4f$ -уровня и результаты их разложения на компоненты для структуры Yb–Si(111) при двух углах эмиссии $\theta_e = 0^\circ$ и 60° . Энергия фотонов равна 142 эВ. Толщина пленки 16 ML. Спектры нормированы на их максимумы.

ны Yb^{2+} в структурах Yb–Si(111) могут иметь различное атомное окружение. Общий вид спектров нанопленок иттербия напоминает аналогичные спектры, полученные ранее для массивных трехмерных образцов Yb [5–8].

Более подробный, количественный, анализ спектров рис. 1 проводился путем их разложения на компоненты — спин-орбитальные дублеты, образованные подуровнями $Yb4f_{5/2}$ и $Yb4f_{7/2}$. Очевидно, что каждый из этих компонентов обусловлен атомами иттербия, имеющими подобное атомное окружение и зарядовое состояние. Разложение проводилось методом наименьших квадратов с использованием модельных функций, имеющих Гауссову форму. Величина спин-орбитального расщепления дублетов была фиксированной и равной 1.26 ± 0.01 эВ. Отношение интенсивностей подуровней $Yb4f_{7/2}$ и $Yb4f_{5/2}$ (branching ratio) незначительно (в пределах 7%) варьировалось из-за возможных дифракционных эффектов. Средняя величина этого отношения составляла 1.36. Количество компонент, их положения на шкале энергии, ширина и интенсивность были варьируемыми параметрами. Проведенный таким образом

количественный анализ позволил сделать следующие выводы.

А. В спектрах, изображенных на рис. 1, можно четко идентифицировать две компоненты — объемную (дублет $\text{Yb}4f_{5/2}(B) - \text{Yb}4f_{7/2}(B)$) и поверхностную (дублет $\text{Yb}4f_{5/2}(S) - \text{Yb}4f_{7/2}(S)$). Энергия связи $\text{Yb}4f_{7/2}$ -подуровня объемной компоненты равна 1.12 eV, и аналогичная величина для поверхностной компоненты — 1.70 eV. Таким образом, поверхностный сдвиг $4f$ -уровня для нанопленки иттербия толщиной 16 ML, нанесенной на Si(111) подложку, составляет 0.58 eV. Эта величина хорошо согласуется с данными, полученными для трехмерных образцов иттербия (см., например, [9]).

В. Пики поверхностной компоненты имеют большую ширину, чем пики объемной компоненты. Полная ширина на полувысоте максимума (FWHM) для каждого из $4f$ -подуровней поверхностной компоненты составляет 0.48 eV. Для объемной же компоненты аналогичная величина составляет 0.28 eV. Возможными причинами этого уширения могут быть изменение координационного числа ионов иттербия на поверхности нанопленки по сравнению с ее объемом, а также более сильное разупорядочение кристаллической структуры пленки в ее поверхностных слоях, чем в объеме. Более детальное исследование структурных свойств нанопленок иттербия затруднено в силу того, что на дифракционных картинах наблюдается лишь диффузный фон, а дифракционные рефлексы отсутствуют.

С. Наконец, наиболее важным для настоящей работы выводом является то, что отношение интенсивностей сигналов от поверхности и объема нанопленки иттербия, или, иными словами, отношение площадей поверхностной и объемной компонент существенно зависит от угла эмиссии. При изменении значения θ_e от 0 до 60° указанная величина, как видно на рис. 1, увеличивается с 0.66 до 0.94. Это увеличение (оно составляет 42%) обусловлено тем, что при данном изменении угла θ_e уменьшается глубина, на которую метод ФЭС позволяет исследовать свойства нанопленки, и следовательно, относительный вклад поверхностного слоя в полный сигнал возрастает.

Результат, изложенный в пункте С, можно легко проиллюстрировать на основе простой модели, согласно которой сигнал от нижележащих атомных слоев пленки экранируется вышележащими атомными слоями [10]. Интенсивность ФЭС-сигнала от i -го слоя образца можно представить в виде $I_i = I_1 \exp(-d_i/(\lambda \cos \theta_e))$, где I_1 — интенсивность сигнала от верхнего ($i = 1$) слоя образца, d_i — расстояние от i -го слоя до поверхности и λ — длина свободного пробега электронов в твердом теле, зависящая от кинетической энергии. Тогда, пренебрегая дифракционными эффектами в пленке, отношение сигналов от двух атомных слоев, имеющих порядковые номера n и m , равно $I_n/I_m = \exp((d_m - d_n)/(\lambda \cos \theta_e))$. В случае, когда $n < m$, т. е. n -й слой находится ближе к поверхности, чем m -й слой, величина I_n/I_m при увеличении угла эмиссии θ_e будет возрастать и наоборот. Результаты,

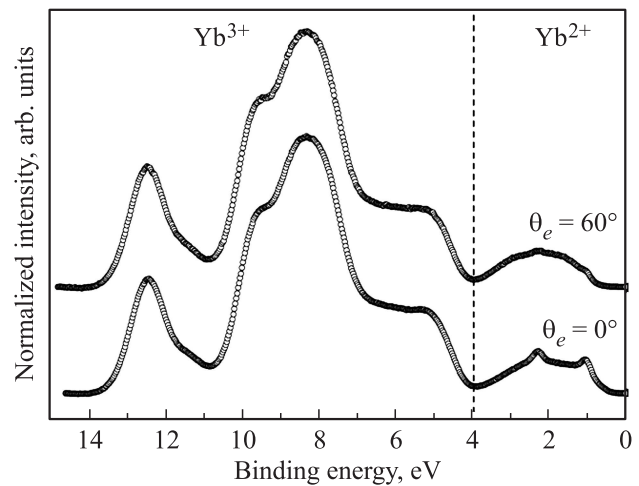


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры $4f$ -уровня для структуры $\text{O}_2\text{-Yb-Si}(111)$ при двух углах эмиссии $\theta_e = 0^\circ$ и 60° . Энергия фотонов равна 142 eV. Толщина пленки 16 ML. Доза кислорода — 8 L. Спектры нормированы на их максимумы.

приведенные на рис. 1, полностью согласуются с такой моделью. Таким образом, ФЭС с угловым разрешением является чувствительным методом, который позволяет в принципе идентифицировать атомы, находящиеся в нанопленке на различном расстоянии от ее поверхности, путем анализа интенсивностей соответствующих этим атомам ФЭС-сигналов как функции угла θ_e .

Очевидно, что рассмотренный подход может быть также применен и для анализа структур $\text{O}_2\text{-Yb-Si}(111)$. В случае, когда слой молекул кислорода на поверхности еще не полностью заполнен и иттербий имеет дробную среднюю валентность $2+ < \nu < 3+$, нанопленка будет состоять из ионов двух сортов, Yb^{2+} и Yb^{3+} , а их распределение по глубине нанопленки будет определять, как отношение интенсивностей сигналов двухвалентного и трехвалентного иттербия в $4f$ -спектрах зависит от значения θ_e . Ясно, что если распределение ионов по глубине однородно, указанное выше отношение не будет зависеть от угла эмиссии. И наоборот, если верхние слои нанопленки будут образованы, в основном, ионами одного типа (например, Yb^{3+}), а нижележащие слои — ионами другого типа (в данном случае — Yb^{2+}), то первые из них будут давать наибольший вклад в $4f$ -спектры при $\theta_e = 60^\circ$, а вторые — в спектры при $\theta_e = 0^\circ$. Очевидно, в этом случае отношение интенсивностей сигналов двухвалентного и трехвалентного иттербия в $4f$ -спектрах будет существенным образом зависеть от θ_e .

В настоящей работе распределение ионов по глубине нанопленки в структуре $\text{O}_2\text{-Yb-Si}(111)$ при дробной средней валентности иттербия было исследовано экспериментально с помощью метода ФЭС с угловым разрешением. На рис. 2 приведены ФЭС-спектры $4f$ -уровня иттербия, полученные для такой структуры (толщина пленки была 16 ML и доза кислорода — 8 L) при $\theta_e = 0$

и 60° . Особенности, наблюдающиеся в этих спектрах в области энергии связи от 0 до 4 eV, обусловлены двухвалентным иттербием, а особенности в интервале 4–14 eV — иттербием с валентностью, равной трем [3]. Таким образом, спектры на рис. 2 свидетельствуют о том, что средняя валентность иттербия в структуре O_2 –Yb–Si(111) при дозе кислорода 8 L имеет дробное значение $2+ < v < 3+$. Это качественно отличает данные спектры от аналогичных спектров для полностью двухвалентного иттербия на рис. 1 и полностью трехвалентного иттербия в структуре O_2 –Yb–Si(111) при дозе кислорода 360 L в работе [3].

Другим характерным свойством спектров, приведенных на рис. 2, является то, что форма линии двухвалентного иттербия в них, в отличие от спектров на рис. 1, плохо структурирована, в частности, пики не разрешены. Особенно хорошо это видно в случае $\theta_e = 60^\circ$. При данном угле эмиссии спектр двухвалентного иттербия представляет собой бесструктурный широкий максимум. Это означает, что после адсорбции кислорода атомное окружение ионов Yb^{2+} в нанопленке может существенно измениться. Скорее всего, они становятся координированными ионами трехвалентного иттербия. Количество центров, которые двухвалентные ионы занимают в кристаллической структуре нанопленки, сравнительно велико, поэтому разложение спектров на компоненты в таких условиях практически невыполнимо.

Для анализа отношения интенсивностей сигналов, обусловленных ионами Yb^{2+} и Yb^{3+} , проводилось интегрирование спектров на рис. 2 в интервалах энергии связи от 0 до 4 и от 4 до 14 eV соответственно. Фон вычитался с помощью метода Shirley [11]. Этот анализ показал, что отношение сигналов двух- и трехвалентного иттербия на рис. 2 составляет $8.07 \cdot 10^{-2}$ при $\theta_e = 60^\circ$ и $7.52 \cdot 10^{-2}$ при $\theta_e = 60^\circ$. Относительная погрешность такого определения равна 1.2%. На основании этих результатов можно заключить, что концентрация ионов Yb^{2+} в нанопленке, выдержанной в кислороде при дозе 8 L, изменяется по глубине очень незначительно. Действительно, при изменении θ_e от 0 до 60° отношение сигналов двух- и трехвалентного иттербия для такой пленки увеличивается всего на 7%. Таким образом, в структуре O_2 –Yb–Si(111) распределение ионов Yb^{2+} и Yb^{3+} по глубине нанопленки близко к изотропному.

В свете полученных выше результатов важным представляется вопрос: на какой предельной глубине метод ФЭС с угловым разрешением еще позволяет проследить распределение ионов внутри нанопленок? Чтобы получить представление об этом, в настоящей работе для однородной нанопленки иттербия толщиной 16 ML были произведены расчеты, показывающие, какой вклад I_i в измеряемый сигнал будет давать i -й атомный слой (для $i = 1, 2, \dots, 16$) и вклад каких слоев уже не будет оказывать влияние на отношение сигналов Yb^{2+} и Yb^{3+} при $\theta_e = 0$ и 60° . На рис. 3, *a* представлены зависимости $I_i = f(i)$, рассчитанные для случая $\theta_e = 0^\circ$ и двух различных значений длины свободного пробега

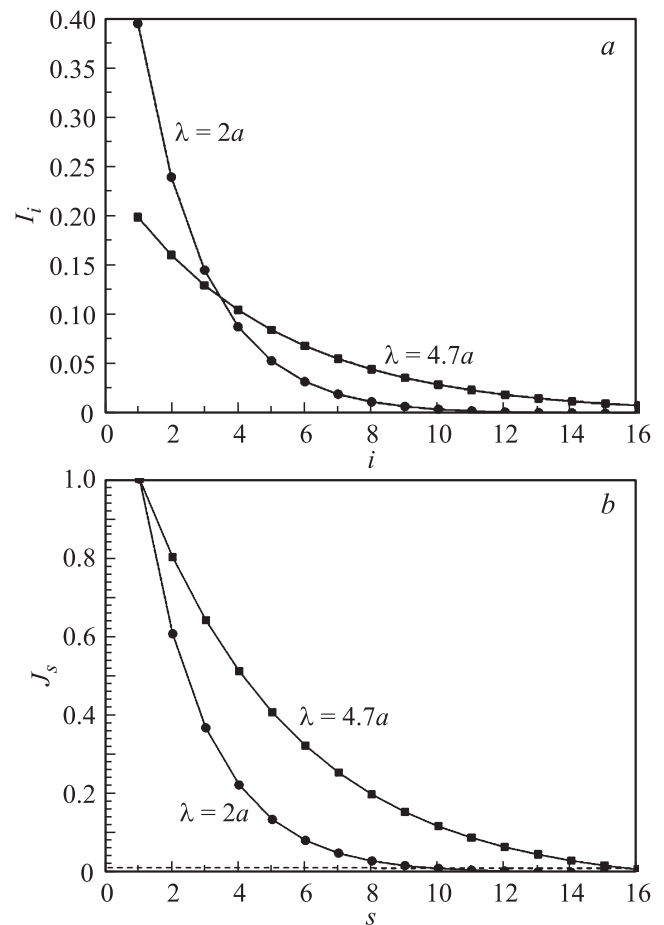


Рис. 3. Зависимости $I_i = f(i)$ (*a*) и $J_s = f(s)$ (*b*), полученные для двух значений длины свободного пробега электронов $\lambda = 2a$ и $\lambda = 4.7a$, в случае $\theta_e = 0^\circ$.

электронов, $\lambda = 4.7a$, взятого из работы [12], и $\lambda = 2a$, полученного на основе универсальной зависимости λ от энергии электронов [13], a — толщина одного слоя иттербия. Каждая из приведенных на рис. 3, *a* зависимостей нормирована таким образом, что полный сигнал от всех слоев $I = \sum_{i=1}^{16} I_i$ равен единице. Учитывая, что погрешность определения отношения двух- и трехвалентного иттербия, как указывалось выше, составляет 1.2%, далее была проведена оценка количества нижних атомных слоев в нанопленке иттербия, которые дают суммарный вклад в полный сигнал на уровне этого значения, т.е. был установлен порядковый номер слоя s , для которого справедливо $J_s = \sum_{i=s}^{16} I_i \cong 0.012$. На рис. 3, *b* приведены зависимости величины J_s от s для двух указанных выше длин свободного пробега λ . Видно, что при $\lambda = 2a$ слои с номером $i \geq 10$ уже не будут оказывать влияния на измеряемый сигнал в пределах заданной погрешности. Более реалистичным, по мнению авторов настоящей работы, значением длины свободного пробега является величина $\lambda = 4.7a$ [12]. В этом случае, как следует

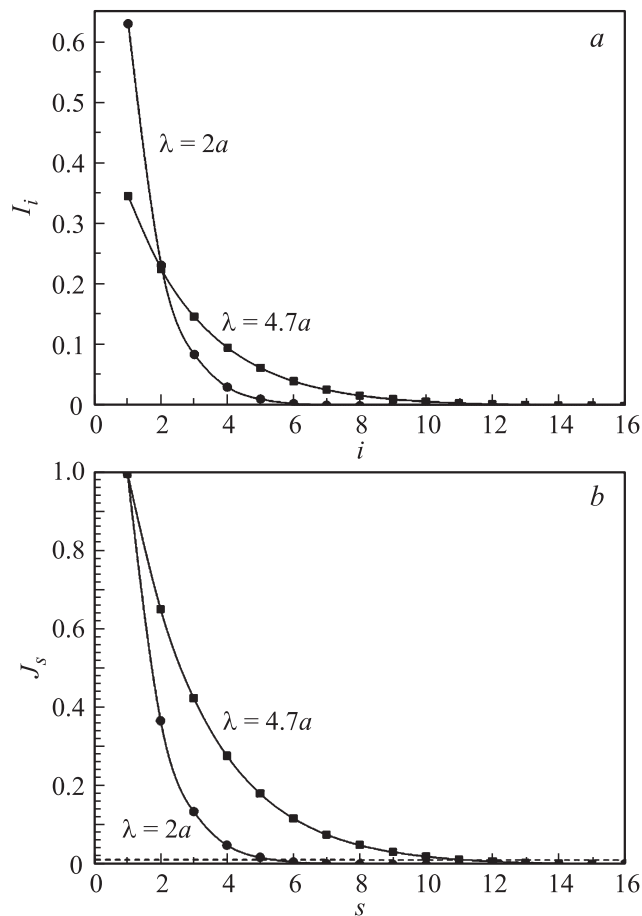


Рис. 4. То же, что и на рис. 3, но в случае $\theta_e = 60^\circ$.

из рис. 3, b , величина $s = 16$. Аналогичные результаты, получены и для случая $\theta_e = 60^\circ$. Они приведены на рис. 4, a, b . Из этих результатов следует, что при $\lambda = 2a$ величина $s = 6$ и при $\lambda = 4.7a$ ее значение равно 12. Все это означает, что глубина, на которой в настоящей работе метод ФЭС с угловым разрешением позволяет исследовать распределение ионов в объеме нанопленки, составляет от 9 до 15 ML и что протяженность квазиизотропного, т.е. неизменного в пределах 7%, распределения двухвалентных ионов вглубь нанопленки составляет 9 или более монослоев.

Необходимо отметить, что полученные в настоящей работе результаты подтверждают выводы, сделанные для структур вида „адсорбированный слой молекул–нанопленка иттербия“ ранее на основании данных других экспериментальных методов. Согласно представлениям, изложенным в работах [1,2,14], в результате образования прочной адсорбционной связи молекул кислорода с поверхностью нанопленок иттербия происходит понижение энергии $5d$ -уровня последнего, что делает возможным переход на него электронов с $4f$ -орбитали (т.е. электронный переход $4f^{14}6s^2 \rightarrow 4f^{13}5d6s^2$) и соответствующее этому переходу изменение валентности этого металла. При этом в формировании $5d$ -зоны иттербия участвуют все ионы нанопленки. Ясно, что такая картина

находится в полном согласии с результатами настоящей работы, а именно, с экспериментальными данными на рис. 2, свидетельствующими о квазиизотропном распределении двухвалентных и трехвалентных ионов в объеме пленки в случае дробной средней валентности иттербия.

4. Заключение

Изучено распределение двух- и трехвалентных атомов иттербия в структуре O_2 –Yb–Si(111) при толщине нанопленки 16 ML и дозе кислорода 8 L. Исследования проводились с помощью метода ФЭС с угловым разрешением. Показано, что при неполном формировании адсорбированного слоя молекул O_2 на поверхности нанопленки иттербий переходит в состояние с дробной средней валентностью, значение которой лежит в интервале $2+ < v < 3+$, и что этот переход может усиливать разупорядочение пленки. Распределение ионов иттербия двух типов, Yb^{2+} и Yb^{3+} , по глубине пленки близко к изотропному (в пределах 7%). Его протяженность в объем нанопленки составляет 9 или более слоев. Полученные результаты подтверждают выводы и предположения, сделанные для систем вида „адсорбированный слой молекул–нанопленка иттербия–кремниевая подложка“ в более ранних публикациях, в частности, предположение о том, что в формировании $5d$ -зоны иттербия при адсорбции молекул кислорода участвуют все атомы пленки.

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] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. Письма в ЖТФ **38**, 22 (2012).
- [4] J.J. Yeh, I. Lindau. Atom. Data Nucl. Data Tables **32**, 1 (1985).
- [5] L.I. Johansson, J.W. Allen, I. Lindau, M.N. Hecht, S.B.M. Hagstrom. Phys. Rev. B **21**, 1408 (1980).
- [6] J. Schmidt-May, F. Gerken, R. Nyholm, L.C. Davis. Phys. Rev. B **30**, 5560 (1984).
- [7] R. Meier, E. Weschke, A. Bievetski, C. Scuflier-Langeheine, Z. Hu, G. Kaindl. Chem. Phys. Lett. **292**, 507 (1998).
- [8] S. Danzenba, Yu. Kuchernko, C. Laubschat, D.V. Vyalikh, Z. Hossain, C. Geibel, X.J. Zhou, W.L. Yang, N. Mannella, Z. Hussain, Z.-X. Shen, S.L. Molodtsov. Phys. Rev. Lett. **96**, 106402 (2006).
- [9] F. Gerken, A.S. Flodstrom, J. Barth, L.I. Johansson, C. Kunz. Phys. Scripta **32**, 43 (1985).
- [10] R. Kern, G. LeLay, J.J. Metois. In: Current Topic in Material Science. V. 3. Basic mechanisms in the early stages of epitaxy / Ed. E. Kaldis. North-Holland, Publ. Company (1979). P. 131–419.
- [11] D.A. Shirley. Phys. Rev. B **5**, 4709 (1972).
- [12] F. Gerken, J. Barth, R. Kammerer, L.I. Johansson, A. Flodstrom. Surf. Sci. **117**, 468 (1982).
- [13] Л. Фельдман, Д. Майер. Основы анализа поверхности и тонких пленок. Мир, М. (1989). 342 с.
- [14] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **57**, 1821 (2015).