

13

Рентгеновские фотоэлектронные спектры молекул кислорода, адсорбированных на нанопленках иттербия

© М.А. Митцев, М.В. Кузьмин

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

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

Поступила в Редакцию 7 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 7 апреля 2022 г.

Принята к публикации 11 апреля 2022 г.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и измерения контактной разности потенциалов исследована адсорбция молекул кислорода на нанопленках иттербия различной толщины. Установлено, что максимальное количество молекул O_2 , которое может быть адсорбировано на пленках, возрастает по мере увеличения толщины последних. Этот рост наблюдается при толщинах, меньших десяти монослоев. Указанный размерный эффект обусловлен, в конечном счете, тем, что непереносимым условием процесса адсорбции при больших дозах кислорода является перенос электронов из пленок в молекулы и что максимальное количество электронов, которое может участвовать в указанном процессе, зависит от толщины нанослоев. Локализация отрицательного заряда на молекулах O_2 , происходящая в области больших доз адсорбата, вызывает в них ослабление связи $1s$ -электронов. Кроме того, она должна приводить к ослаблению связи между атомами кислорода в молекулах O_2 .

Ключевые слова: кислород, иттербий, адсорбированные молекулы, нанопленки, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, работа выхода.

DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52712.338

1. Введение

Одной из актуальных задач современной наноэлектроники является создание материалов с заданными свойствами [1–5]. Для ее решения может быть использована, в частности, адсорбция чужеродных частиц на поверхности нанообъектов, проводимая в контролируемых условиях (сверхвысокий вакуум, оптимальные доза адсорбата и температура образца и т. п.). Так, например, было показано, что формирование адсорбированного слоя молекул монооксида углерода (угарный газ, CO) и кислорода (O_2) на нанопленках редкоземельного металла иттербия (Yb) сопровождается значительными изменениями его свойств [6]. Иттербий при адсорбции молекул указанных газов переходит из двухвалентного состояния в трехвалентное, и в нем происходит переход металл–полупроводник [7]. Существенным при этом является то, что молекулы газов при адсорбции на нанопленках иттербия не диссоциируют на атомы, а остаются на поверхности в молекулярной форме. Указанные трансформации иттербия распространяются в пленку на аномально большую глубину, составляющую не менее 16 монослоев (~ 6.1 nm) [8]. Из сказанного ясно, что для понимания механизмов влияния адсорбированных частиц на свойства нанообъектов необходимо иметь детальную информацию о сложном механизме адсорбции молекул и их свойствах в адсорбированном состоянии. Исходя из сказанного, задачей настоящей работы было изучить адсорбцию молекул кислорода на нанопленках иттербия различной толщины.

2. Методика эксперимента

В исследовании использовались в основном два экспериментальных метода. Один из них — это метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Второй — это метод контактной разности потенциалов (КРП), который, как известно, дает возможность измерять изменения работы выхода исследуемой поверхности [9].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировались на сверхвысоковакуумной (СВВ) установке с базовым давлением ниже $1 \cdot 10^{-10}$ Торр, включающей в себя три отдельные СВВ камеры, которые были предназначены для ввода, приготовления и характеристики образцов, имели индивидуальные системы откачки и были соединены системой транспортировки держателя образца. В качестве подложек использовались кремниевые образцы размером $10 \times 5 \times 0.4$ mm, вырезанные из пластин, легированных фосфором (n -типа), с удельным сопротивлением $\sim 5 \Omega \cdot \text{см}$. После ввода в установку кремниевые образцы подвергались повторяющимся быстрым нагревам до 1550 K для очистки поверхностей от чужеродных примесей. Нанопленки иттербия создавались на атомарно-чистой подложке Si(111) (7×7) путем напыления металла из испарителя, нагреваемого с помощью вольфрамовой спирали. Скорость напыления составляла один монослой (ML) в минуту. Температура образца при этом поддерживалась равной 300 K. За 1 ML была принята величина $7.84 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, равная концентрации атомов кремния на нереконструированной

поверхности Si(111). Как показано ранее [10], нанопленки иттербия, полученные на Si(111) при указанных условиях, имеют очень высокую однородность по толщине, и перемешивание в области границ раздела нанопленок с кремнием практически отсутствует.

Адсорбция молекул O_2 на нанопленках иттербия проводилась в камере подготовки образцов при 300 К путем напуска молекулярного кислорода и выдержки образцов при давлении $2 \cdot 10^{-7}$ Торр. Доза составляла 100 ленгмюр (L , $1 L = 10^{-6}$ Торр \cdot с). Согласно полученным ранее результатам [11], при такой дозе на поверхности нанопленок иттербия формируется насыщенный слой адсорбированных молекул кислорода. После приготовления описанным выше методом структуры вида Yb–Si(111) и O_2 –Yb–Si(111) передавались в аналитическую камеру для их последующего исследования.

Аналитическая камера была оборудована рентгеновским фотоэлектронным спектрометром с полусферическим коническим энергоанализатором EA 125 фирмы Omicron (Германия). Для возбуждения фотоэлектронов из исследуемых образцов использовался магниевый анод с энергией квантов, равной 1253.6 eV. До исследования образцов рентгеновская трубка была тщательно обезгажена. Во время регистрации спектров давление в аналитической камере всегда было ниже, чем $1 \cdot 10^{-9}$ Торр. Энергетическое разрешение анализатора составляло 1.0 eV. Фотоэлектронные спектры регистрировались при нормальном угле эмиссии электронов с поверхности образца. Для калибровки шкалы энергий приводимых в статье спектров использовался пик Si 2p для чистой поверхности кремниевого образца (энергия связи равна 99.3 eV). Энергии связи электронов отсчитывались относительно уровня Ферми.

Метод КРП был реализован на другой установке, собранной на базе сверхвысоковакуумной камеры УСУ-4 с базовым давлением $4 \cdot 10^{-11}$ Торр, оборудованной электронной пушкой, электронным Оже-спектрометром и дифрактометром медленных электронов. Изменения работы выхода регистрировались по сдвигу вольт-амперных характеристик электронной пушки. Погрешность измерений составляла ± 0.03 eV.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены фотоэлектронные спектры молекул кислорода, адсорбированных на нанопленках иттербия различной толщины. Эти спектры обусловлены фотоионизацией 1s-уровня кислорода [12]. Для всех толщин пленок доза напускаемого газа была одной и той же, равной 100 L. Как уже отмечалось выше, этой дозы достаточно, чтобы на поверхности нанопленок сформировались насыщенные слои адсорбированных молекул [11].

Спектры, приведенные на рис. 1, обладают рядом характерных особенностей. Во-первых, для всех толщин d пленок, за исключением $d = 2$ ML, спектры имеют

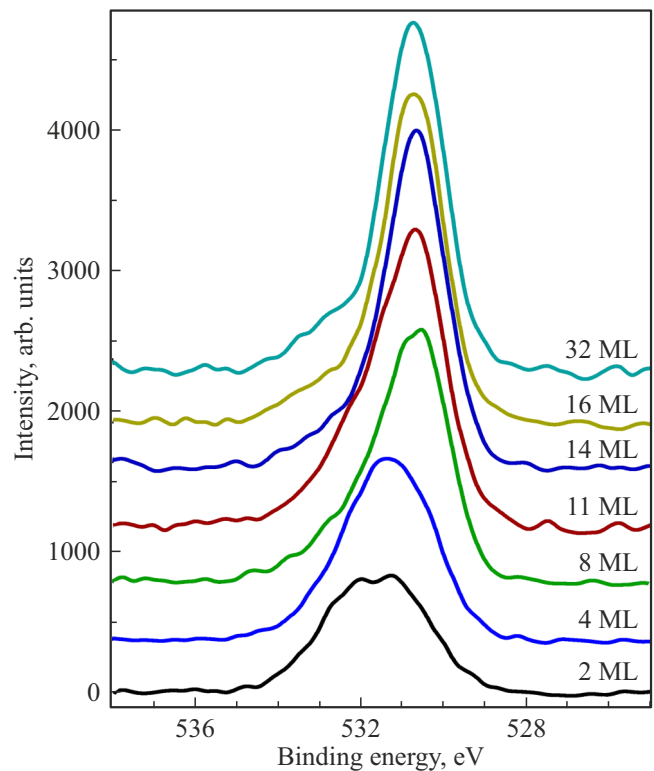


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры 1s-уровня кислорода для структур O_2 –Yb–Si(111) при различных толщинах нанопленок иттербия, выраженных в ML. Доза молекул кислорода равна 100 L.

простую форму одиночных максимумов. Во-вторых, величина этих максимумов при одной и той же дозе кислорода растет вместе с увеличением толщины нанопленок. И наконец, в-третьих, при увеличении толщины пленок спектры смещаются в сторону меньших энергий связи.

Был проведен количественный анализ результатов, показанных на рис. 1. Так, на рис. 2 приведена зависимость площади под спектрами рис. 1, являющейся характеристикой количества адсорбированных на поверхности пленок молекул кислорода, от толщины нанослоев. Видно, что с ростом толщины пленок количество адсорбированных молекул возрастает (размерный эффект). Этот рост заканчивается примерно при $d = 11$ ML. Это дает основание для предположения, что при толщинах пленок иттербия, превышающих 11 ML, на их поверхности формируется заполненный слой молекул кислорода, т.е. степень покрытия поверхности $\theta = 1$. В рамках такого предположения зависимость величины θ от толщины пленок будет иметь вид, показанный на рис. 2, на котором ось ординат θ находится справа.

На рис. 3 показана зависимость положения максимумов спектров (рис. 1) от количества молекул кислорода на поверхности, мерой которого является либо интенсивность этих пиков (площадь под ними, отложена на нижней горизонтальной оси), либо величина θ (отложена на верхней горизонтальной оси). Видно,

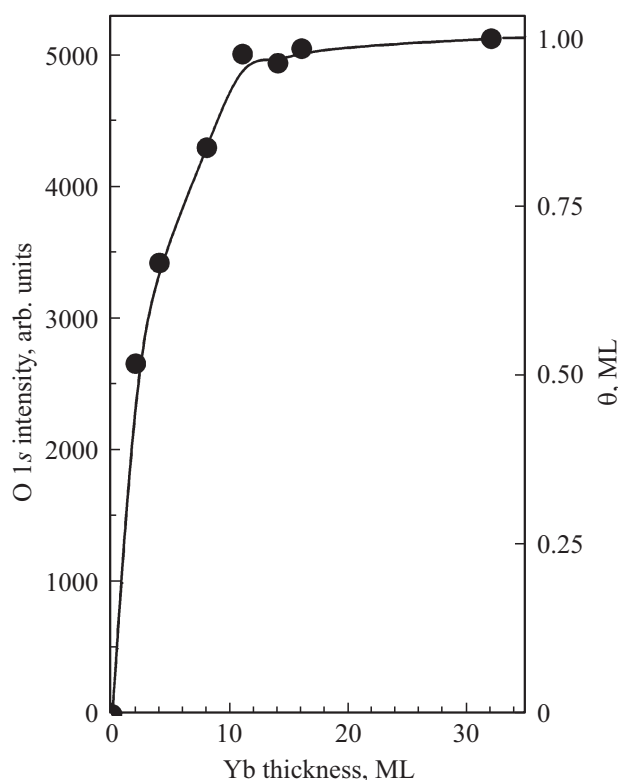


Рис. 2. Зависимость интенсивности пика $O1s$ (площади под спектром) от толщины нанопленки иттербия. Доза кислорода равна 100 L. На вертикальной оси справа отложена величина степени заполнения адсорбированного слоя молекул кислорода на поверхности пленок.

что уменьшение энергии связи $1s$ -уровня кислорода происходит в интервале покрытий поверхности иттербия слоем кислородом $0.52 \leq \theta \leq 0.84$. Это уменьшение равно 0.95 eV.

Для понимания физической природы результатов, приведенных на рис. 1–3, следует учитывать, что согласно ранее полученным результатам, молекулы кислорода при адсорбции на нанопленках иттербия при комнатной температуре не диссоциируют на атомы, а остаются на поверхности в молекулярной форме [8]. Кроме этого, для интерпретации полученных результатов необходима еще информация об электронных переходах, сопровождающих процесс адсорбции молекул кислорода. Такая информация может быть получена путем регистрации зависимостей работы выхода пленок иттербия от дозы кислорода. Эти зависимости для трех толщин пленок приведены на рис. 4. Видно, что все зависимости одинаковы по форме. Кроме того, они имеют минимумы, положение которых на шкале доз зависит от толщины пленок. Но, как показали проведенные оценки, в минимумах работы выхода при всех толщинах нанопленок иттербия молекулы кислорода занимают не более 50% доступных для адсорбции мест. При дозе, превышающей 40 L, работа выхода для всех толщин пленок от дозы уже практически не зависит. Полученные результаты

легко понять, если учесть, что молекулы O_2 , а также имеющие подобное им электронное строение молекулы CO при адсорбции на пленках иттербия образуют с ними донорно-акцепторную связь [6]. Она формируется двумя электронами, не участвующими в образовании связи в молекулах, т.е. их переходом из молекул на поверхность иттербия. Этот переход сопровождается уменьшением работы выхода. Электроны, формирующие связь молекул с поверхностью, электростатическими силами взаимодействуют с электронами проводимости иттербия. Поэтому когда адсорбированных молекул станет много, указанное электростатическое взаимодействие начнет вытеснять электроны из пленки в молекулы. Этот процесс будет сопровождаться ростом работы выхода. Из сказанного следует, что при больших дозах кислорода на адсорбированных молекулах O_2 локализуется отрицательный заряд. Вследствие этого между этими молекулами будет существовать электростатическое (кулоновское) отталкивательное взаимодействие, которое приведет к уменьшению энергии связи электронов в молекулах. Очевидно, что указанное взаимодействие будет зависеть от заселенности адсорбированного слоя. С ростом заселенности оно будет увеличиваться. А так как, согласно рис. 2, количество молекул O_2 на поверхности

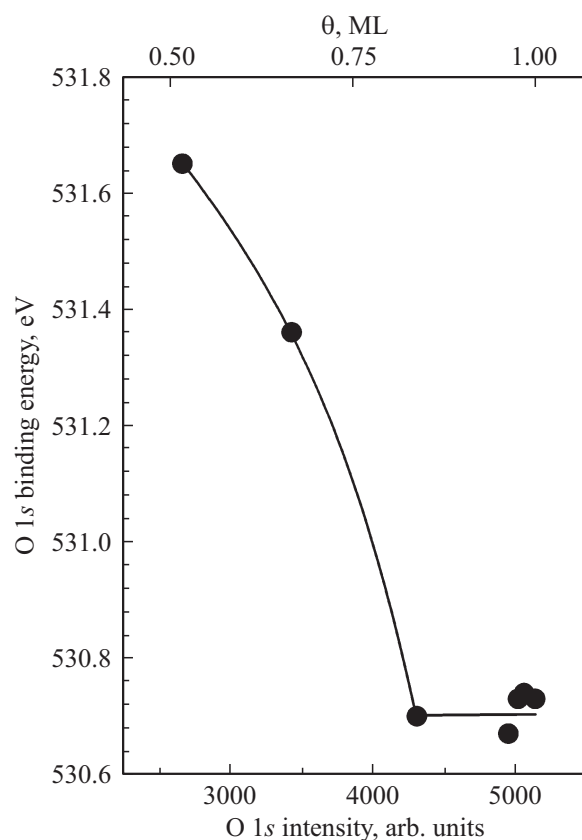


Рис. 3. Зависимость энергии связи $1s$ -уровня кислорода от интенсивности сигнала (площади под спектром). Сверху отложена степень заполнения адсорбированного слоя молекул кислорода.

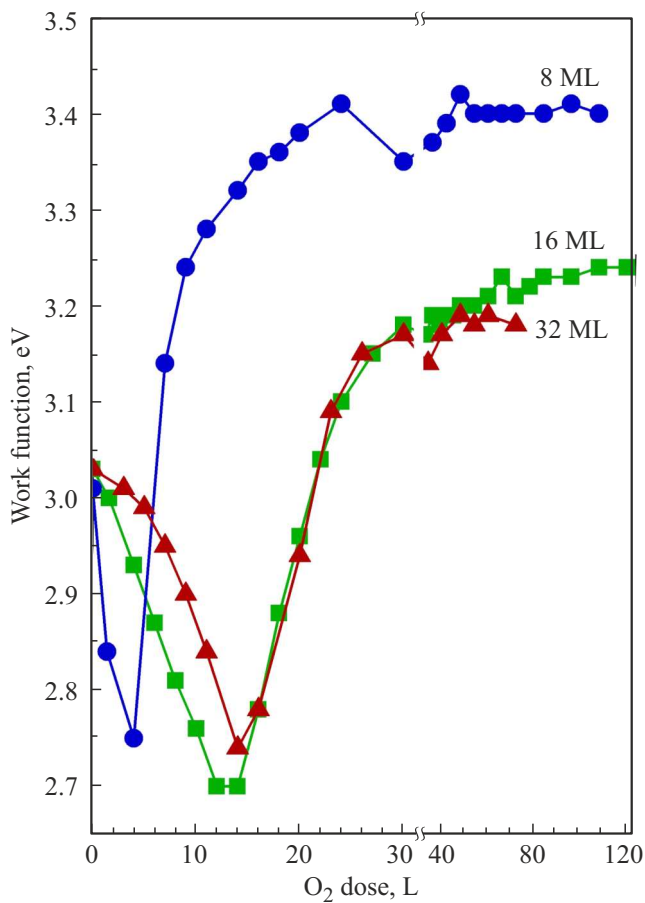


Рис. 4. Зависимости работы выхода поверхности от дозы кислорода для структур O_2 –Yb–Si(111) при различных толщинах нанопленок иттербия.

при одной и той же дозе возрастает с ростом толщины нанопленок, то при этом энергия связи электронов, заселяющих $1s$ -уровень кислорода будет уменьшаться еще и при переходе от тонких пленок к более толстым. Этот качественный вывод полностью согласуется с результатами, приведенными на рис. 3.

Другим следствием локализации на молекулах нескомпенсированного отрицательного заряда должно быть ослабление связи между атомами кислорода в молекулах O_2 . Причем связь будет ослабевать по мере увеличения количества молекул на поверхности. Последнее следует из того, что по мере увеличения заселенности адсорбированного слоя, а значит уменьшения среднего расстояния между молекулами O_2 , на поверхности будет возрастать кулоновское взаимодействие между ними.

Полученные в работе экспериментальные результаты и их анализ дают возможность хотя бы качественно объяснить указанный выше размерный эффект, т.е. зависимость количества адсорбированных молекул кислорода от толщины пленок. Действительно, для нанопленок металлического иттербия количество атомов в одном монослое не превышает величину $8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. При этом в каждом атоме находится два валентных

электрона. Тогда в пленке толщиной 10 ML будет $1.6 \cdot 10^{16}$ валентных электронов на единицу площади поверхности. Максимальное количество молекул O_2 в адсорбированном слое составляет $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Проведенный анализ показывает, что количество валентных электронов в пленках и число адсорбированных молекул являются величинами сопоставимыми. И если при этом неизменным условием адсорбции молекул является перетекание электронов из объема пленок на поверхность, то указанный процесс будет определяться не числом доступных для него центров, а количеством носителей, которые могут совершить переход. Очевидно, что указанное количество ограничивается нарушением зарядового равновесия в объеме пленок, которое будет создаваться при уходе части электронов. И чем тоньше пленки, тем меньше будет это количество.

Таким образом, полученные в работе результаты дают возможность сделать ряд выводов, касающихся природы взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью нанопленок иттербия и между собой.

1. Адсорбция молекул O_2 на поверхности пленок иттербия при больших дозах кислорода сопровождается переходом электронов из нанослоев в молекулы.

2. Количество электронов, переходящих из пленок в молекулы, ограничено. Оно возрастает по мере увеличения толщины пленок. Эта зависимость от толщины обуславливает размерный эффект: максимальное количество молекул, которое может адсорбироваться на поверхности, возрастает с увеличением толщины пленок.

3. Электростатическое отталкивательное взаимодействие между адсорбированными молекулами кислорода приводит к модификации их электронной структуры, в частности, ослаблению связи $1s$ -электронов.

4. Отрицательные заряды, локализованные на адсорбированных молекулах O_2 , должны ослаблять связь между атомами в этих молекулах.

4. Заключение

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и измерения контактной разности потенциалов исследована адсорбция молекул кислорода на нанопленках иттербия различной толщины. Установлено, что максимальное количество молекул O_2 , которое может быть адсорбировано на пленках, возрастает по мере увеличения их толщины. Этот рост наблюдается при толщинах, меньших одиннадцати монослоев. Указанный размерный эффект обусловлен, в конечном счете, тем, что неизменным условием процесса адсорбции является перенос электронов из пленок в молекулы и что максимальное количество электронов, которое может участвовать в указанном процессе, зависит от толщины нанослоев.

Локализация отрицательного заряда на адсорбированных молекулах вызывает ослабление связи $1s$ -электронов. Кроме того, она должна приводить к

ослаблению связи между атомами кислорода в адсорбированных молекулах.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Tang, M. Ouyang. *Nature Mater.* **6**, 754 (2007).
- [2] M. Ahmadi, H. Mistry, B.R. Cuenya. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 3519 (2016).
- [3] B. Zhang, J.-Y. Sun, M.-Y. Ruan, P.-X. Gao. *Sensors Actuators Rep.* **2**, 100024 (2020).
- [4] M.E. Peralta, S. Ocampo, I.G. Funes, F.O. Medina, M.E. Parolo, L. Carlos. *Inorganics* **8**, 24 (2020).
- [5] H. Kratz, A. Mohtashamdolatshahi, D. Eberbeck, O. Kosch, F. Wickhorst, M. Taupitz, B. Hamm, N. Stolzenburg, J. Schnorr. *Nanomaterials* **11**, 1532 (2021).
- [6] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **57**, 9, 1821 (2015).
- [7] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *ЖТФ* **91**, 7, 1189 (2021).
- [8] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *Поверхность* **10**, 59 (2020).
- [9] Д. Вудраф, Т. Делчар. *Современные методы исследования поверхности*. Мир, М. (1989). 564 с.
- [10] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *ЖТФ* **90**, 7, 1359 (2020).
- [11] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *ФТТ* **53**, 6, 1224 (2011).
- [12] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, Waltham (1992). 261 p.

Редактор Е.Ю. Флегонтова