13.2;13.1

Исследование методами электронной оже-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии длины свободного пробега электрона в нанопленках иттербия

© М.В. Кузьмин, М.А. Митцев, В.Е. Ремеле, С.В. Сорокина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: m.kuzmin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 16 февраля 2024 г.
В окончательной редакции 17 мая 2024 г.
Принято к публикации 24 мая 2024 г.

С помощью методов электронной оже-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии измерена длина свободного пробега электрона в иттербии. Показано, что ее величина является аномально высокой в двухвалентных металлических пленках ($\sim 13-15$ Å при энергии 92 eV). При переходе иттербия в трехвалентное состояние длина свободного пробега становится близка к средним значениям для большинства металлов. Это связано с промотированием $4f$-электрона на $5d$-уровень в валентной зоне и увеличением сечения возбуждения плазмонных потерь в пленках Yb^{3+}.

Ключевые слова: длина свободного пробега, электронная спектроскопия, иттербий, электронная структура.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.18.58623.19898

Длина свободного пробега (λ) электронов при неупругом рассеянии в твердых телах является фундаментальным параметром, определяющим разрешение по глубине, а также интенсивность и форму линий в электронной спектроскопии [1,2]. Ее зависимость от энергии — так называемая „универсальная кривая“ — имеет схожий вид для разных материалов, однако разброс точек на этой кривой может достигать $\sim 200\%$ от среднего значения [3]. Он обусловлен, с одной стороны, разнообразием электронных свойств и специфичностью электрон-электронного взаимодействия в твердых телах, а с другой — несовершенством экспериментальных методов измерения λ.

Как правило, для измерения длины свободного пробега используют метод напыления тонких пленок. Их наносят на чужеродные подложки и анализируют ослабление сигнала от последних. Однако в таком подходе часто не учитываются морфология осаждаемой пленки и структура границы раздела с подложкой [4]. Действительно, если пленка существенно неоднородна по толщине, а граница химически нерезкая, это должно приводить к ошибкам. В настоящей работе представлены результаты корректного определения длины свободного пробега в редкоземельном металле (РЗМ) иттербии при энергиях, типичных для электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Выбор объекта исследования обусловлен несколькими причинами. Во-первых, экспериментальные данные для иттербия практически отсутствуют в литературе. Авторам известна лишь одна работа [5], в которой оценка λ для этого металла производилась косвенным образом — путем сравнения вклада поверхности и объема в фотоэлектронные спектры. Во-вторых, особенностью иттербия, как и других РЗМ, является сильная локализация $4f$-оболочки вблизи атомного ядра, что, скорее всего, снижает вклад $4f$-электронов в неупругие рассеяния. Наконец, Yb может легко менять валентность между значениями 2 (Yb^{2+}) (электронная конфигурация $4f^{14}6s^2$) и 3 (Yb^{3+}) [$4f^{13}(5d6s)^3$]. Ясно, что трансформация валентной зоны (в частности, появление в ней d-состояний) должна сказываться на длине свободного пробега.

Эксперименты проводились в двух сверхвысоковакуумных установках с базовым давлением $\leq 1 \cdot 10^{-10}$ Torr. Одна из них включала ЭОС-спектрометр с цилиндрическим зеркальным анализатором, а другая — РФЭС-спектрометр с полусферическим коническим анализатором. Иттербий наносился на подложки $Si(111)(7 \times 7)$ (n-тип, $\rho \approx 1-7.5\,\Omega\cdot$cm). Температура кремния во время осаждения пленок и последующих измерений поддерживалась равной $290-300$ K. Сформированные при данных условиях структуры $Yb-Si(111)$ имели очень низкую поверхностную шероховатость и химически резкую границу раздела [6]. Для напыления иттербия использовались испарители, нагреваемые с помощью танталовой или вольфрамовой спирали. За один монослой (ML) атомов Yb принималась их поверхностная концентрация, равная $7.84 \cdot 10^{14}$ cm^{-2}. Скорость осаждения составляла ~ 1 ML/min.

На рис. 1 отложены величины интенсивности оже-пика кремния LVV (92 eV) для структур $Yb-Si(111)$ при разных толщинах пленки металла. Видно, что по мере увеличения покрытия усиливается экранировка подложки растущей пленкой, а величина потока оже-электронов, проходящих сквозь иттербий, убывает по закону, близкому к экспоненциальному. В этом случае длина свободного пробега λ может быть определена с помощью выражения $I(l) = \exp(-l(\lambda \cos\vartheta)^{-1})$, где

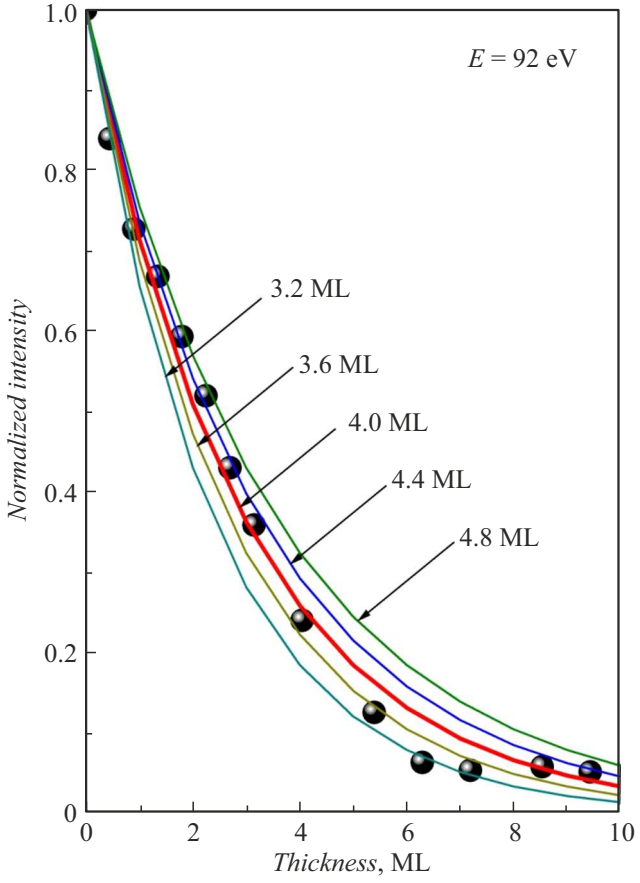

Рис. 1. Интенсивность оже-пика Si *LVV* (92 eV) как функция толщины пленки иттербия. Амплитуды пиков измерены в режиме „peak-to-peak“ и нормированы на величину сигнала для чистой поверхности. Кружки — экспериментальные данные, сплошные линии — расчетные зависимости, полученные для различных значений λ.

$I(l)$ — интенсивность оже-сигнала Si при целочисленных значениях толщины l пленки Yb, ϑ — угол сбора электронов относительно нормали к поверхности (42.18°). Расчетные зависимости $I(l)$, полученные с помощью данного выражения при различных λ, показаны на рис. 1 сплошными линиями. Наилучшее согласие этих зависимостей с экспериментом наблюдается при $\lambda = 4.0$ ML.

Определенная выше длина свободного пробега хорошо согласуется с результатами работы [5] (~ 3.8 ML). В то же время она заметно превышает величины, полученные из универсальной кривой (5.1 Å [3]) и в модели Tanuma–Powell–Penn (TPP) (5.2 Å [7]). Если принять толщину 1 ML Yb (d) равной 3.2 Å [8], то значение λ, полученное из рис. 1, составит 12.8 Å. Если же использовать толщину $d = 3.86$ Å (удвоенный ковалентный радиус атома Yb), то $\lambda = 15.2$ Å. Это означает, что в иттербии длина свободного пробега превышает средние значения в 2.5–3.0 раза.

Для объяснения столь большой длины свободного пробега необходимо учесть два обстоятельства. Во-первых, как уже отмечалось, в РЗМ вклад $4f$-электронов в неупругие рассеяния, скорее всего, невелик. В пользу этого предположения свидетельствуют данные работы [5], согласно которым степень заполнения $4f$-оболочки в различных РЗМ не влияет на величину λ. Во-вторых, в структурах Yb–Si(111) валентность иттербия близка к 2 [9]. Это означает, что его валентная зона образована лишь s-электронами, а d-состояния расположены выше уровня Ферми. По-видимому, все это и обусловливает аномально большое значение λ для металлического двухвалентного иттербия. Аналогичные величины наблюдаются и для простых s-металлов. Так, согласно расчетам [7], для рубидия длина свободного пробега при энергии 92 eV составляет 11.1 Å, а для цезия — 12.6 Å.

С учетом указанного выше возникает вопрос: насколько изменится длина свободного пробега в иттербии при его переходе в трехвалентное состояние? В настоящее время известны два способа осуществить такой переход. В одном из них он индуцируется при высоких давлениях (~ 40 kbar) [10], в другом происходит в пленках иттербия нанометровых толщин при недиссоциативной адсорбции на их поверхности некоторых молекул (глубина его распространения в объем не менее 22 ML [11]). Этот способ был использован в настоящей работе. На поверхности структур Yb–Si(111) при различных толщинах иттербия был адсорбирован слой молекул O_2 (доза 100 L). Валентный переход $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$, индуцированный этим слоем, был подтвержден с помощью РФЭС по виду $4f$-линии иттербия [11]. С помощью этого же метода для определения длины свободного пробега регистрировалась зависимость интенсивности $4f$-эмиссии от толщины пленки иттербия в структурах O_2–Yb–Si(111). Эта зависимость представлена кружками на рис. 2. Для получения $4f$-спектров использовалось характеристическое рентгеновское излучение с энергией фотонов 1253.6 eV (K_α-линия магниевого анода), что определяло кинетическую энергию детектируемых электронов (~ 1240 eV).

Из рис. 2 следует, что при толщинах $l \leq 8$ ML величина сигнала от пленки иттербия быстро возрастает с увеличением ее толщины. При дальнейшем повышении l рост сигнала все более сдерживается. Наконец, при $l = 32$ ML зависимость практически выходит в насыщение, которое определяется условием $l \gg \lambda$. В целом ход зависимостей на рис. 2 может быть описан выражением $I(l) = 1 - \exp(-l(\lambda \cos\vartheta)^{-1})$ (где $\vartheta = 0°$ — угол сбора электронов, задаваемый геометрией опыта), из которого можно оценить длину свободного пробега. Сравнение расчетных зависимостей (сплошные линии) для различных значений параметра λ с экспериментальными данными показывает, что длина свободного пробега в трехвалентном иттербии при указанной выше энергии электронов составляет 7.3 ML. Это соответствует $\lambda = 23.4$ Å при $d = 3.2$ Å и 25.3 Å при $d = 3.47$ Å (диаметр трехвалентного атома Yb [12]). Полученные величины полностью согласуются с универсальной кривой

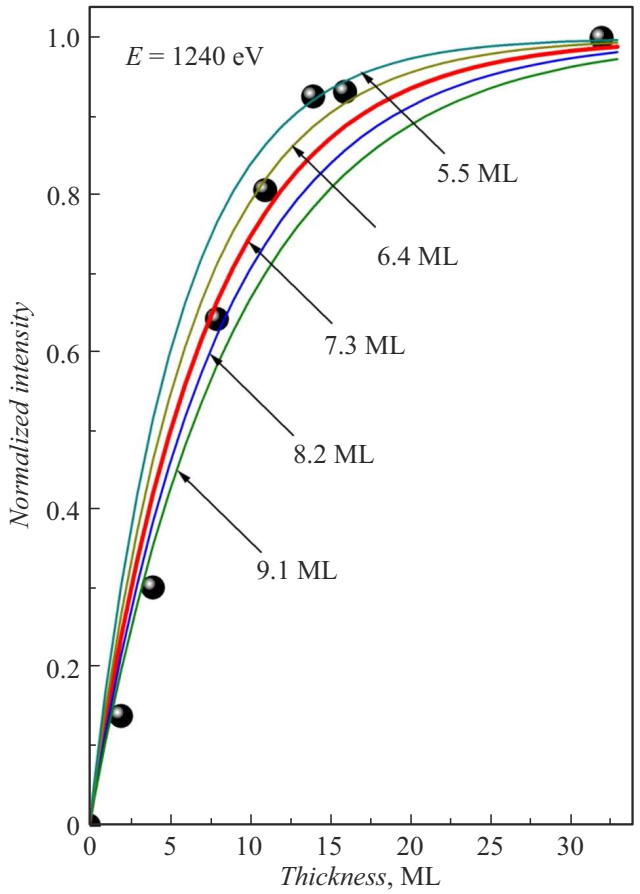

Рис. 2. Интенсивность $4f$-эмиссии в спектрах РФЭС для структур $O_2-Yb-Si(111)$ как функция толщины пленки иттербия. Полученные значения нормированы на величину сигнала при $l = 32$ ML. Кружками и сплошными линиями представлены соответственно экспериментальные данные и расчетные зависимости для различных значений λ.

(~ 24 Å [3]). Кроме того, они очень близки к аналогичным значениям, предсказанным в моделях TPP (25.1 Å) и Gries (26.1 Å) [5]. Таким образом, длина свободного пробега в Yb^{3+} не является аномально высокой; она соответствует типичным λ для большинства элементов (в частности, d-металлов).

Почему же переход $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ существенно влияет на длину свободного пробега? Очевидно, что он сопровождается перестройкой электронной структуры: появлением $5d$-состояний и их гибридизацией с $6s$-электронами в валентной зоне Yb^{3+}. Можно предположить, что указанная перестройка повышает сечение возбуждения плазменных колебаний, т.е. процесса, являющегося наряду с одноэлектронными возбуждениями основным каналом потери энергии при неупругом рассеянии [13]. Отметим, что подобная корреляция уже наблюдалась в более ранних экспериментах; при переходе $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ резко возрастала интенсивность пиков плазмонных потерь в оже-спектрах иттербия [14].

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00052 (https://rscf.ru/project/23-22-00052/).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] D.-N. Le, H.T. Nguyen-Truong, J. Phys. Chem. C, **125** (34), 18946 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c05212

[2] J.M. Gong, K. Tökési, X. Liu, B. Da, H. Yoshikawa, S. Tanuma, Z.J. Ding, Results Phys., **51**, 106609 (2023). DOI: 10.1016/j.rinp.2023.106609

[3] M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. Interface Anal., **1** (1), 2 (1979). DOI: 10.1002/sia.740010103

[4] В.Ф. Кулешов, Ю.А. Кухаренко, С.А. Фридрихов, В.И. Запорожченко, В.И. Раховский, А.Г. Наумовец, А.Е. Городецкий, *Спектроскопия и дифракция электронов при исследовании поверхности твердых тел* (Наука, М., 1985), с. 115–116.

[5] F. Gerken, J. Barth, R. Kammerer, L.I. Johanson, A. Flodström, Surf. Sci., **117** (1-3), 468 (1982). DOI: 10.1016/0039-6028(82)90531-3

[6] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев, ЖТФ, **90** (8), 1359 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.08.49548.81-20 [M.V. Kuz'min, M.A. Mittsev, Tech. Phys., **65** (8), 1307 (2020). DOI: 10.1134/S1063784220080125].

[7] C.J. Powell, A. Jablonski, *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: version 1.2*, SRD 71 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2010). DOI: 10.18434/T48C78

[8] R. Hofmann, W.A. Henle, F.P. Netzer, M. Neuber, Phys. Rev. B, **46** (7), 3857 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevB.46.3857

[9] G. Rossi, D. Chandesris, P. Roubin, J. Lecante, Phys. Rev. B, **33** (4), 2926 (1986). DOI: 10.1103/PhysRevB.33.2926

[10] E.R. Ylvisaker, J. Kuneš, A.K. McMahan, W.E. Pickett, Phys. Rev. Lett., **102** (24), 246401 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.246401

[11] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.А. Митцев, Письма в ЖТФ, **38** (21), 22 (2012). https://journals.ioffe.ru/articles/14498 [D.V. Buturovich, M.V. Kuz'min, M.A. Mittsev, Tech. Phys. Lett., **38** (11), 969 (2012). DOI: 10.1134/S1063785012110053].

[12] H.T. Hall, J.D. Barnett, L. Merrill, Science, **139** (3550), 111 (1963). DOI: 10.1126/science.139.3550.111

[13] K. Iakoubovskii, K. Mitsuishi, Y. Nakayama, K. Furuya, Phys. Rev. B, **77** (10), 104102 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.77.104102

[14] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев, ФТТ, **53** (3), 569 (2011). https://journals.ioffe.ru/articles/1370 [M.V. Kuz'min, M.A. Mitsev, Phys. Solid State, **53** (3), 612 (2011). DOI: 10.1134/S1063783411030152].