

05:07:11

Начальные стадии формирования поверхностного сплава CsAu

© М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев

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

Поступило в Редакцию 23 декабря 1997 г.

Методом пороговой фотоэмиссионной спектроскопии исследован процесс формирования поверхностного сплава CsAu при напылении Cs на Au-подложку. Показан непрямой характер фотовозбуждения как поверхностного слоя Cs, так и приповерхностного сплава CsAu. Найдено, что процесс формирования сплава CsAu сопровождается резким ростом (в десятки раз) фотоэмиссионного тока при практически неизменном значении фотоэмиссионного порога. Это обусловлено формированием вблизи уровня Ферми зоны электронных состояний.

Взаимодействие атомов щелочных металлов (M) с золотом является предметом многочисленных исследований. Адсорбция атомов щелочных металлов приводит к реконструкции поверхностного слоя и формированию в приповерхностной области золотой подложки сплавов M_xAu_y [1–6]. При этом свойства сплавов существенно отличаются от свойств металлического золота. Обычно для формирования сплава CsAu золотую подложку при $T > 250$ К выдерживают в парах цезия. Формирование сплава CsAu происходит вследствие диффузии атомов Cs в металлическое золото после завершения формирования монослойного покрытия Cs [4]. Полученное таким путем соединение имеет кристаллическую структуру типа CsCl и постоянную решетки 4.25Å . CsAu является ионным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g = 2.6\text{ eV}$ [1]. Однако его электронная структура вблизи уровня Ферми (E_F) в настоящее время практически не исследована экспериментально. Это связано с тем, что традиционно используемая для этих целей ультрафиолетовая спектроскопия имеет слабую чувствительность к состояниям вблизи E_F , которые и определяют полупроводниковые свойства твердого тела. Этому недостатка лишен метод пороговой фотоэмиссионной спектроскопии [7], успешно проявивший себя при исследовании адсорбции атомов щелочных металлов как на металлах Cs/W [7] и Cs/Ag [8], так и на полупроводниках Cs/Si (111) [9]. Особенность этого

метода заключается в том, что он позволяет разделить поверхностную и объемную фотоэмиссию, так как параллельная к поверхности компонента электрического вектора \mathcal{E}_{\parallel} света вызывает только объемную фотоэмиссию, а нормальная к поверхности компонента электрического вектора \mathcal{E}_{\perp} света — эмиссию в основном из поверхностного слоя; кроме того, метод пороговой фотоэмиссии чувствителен к состояниям вблизи E_F . Мы применили этот метод к исследованию адсорбции Cs на Au, приводящему к изменению электронной структуры поверхностного и приповерхностных слоев золотой подложки.

Исследования проводили в сверхвысоковакуумной установке при $P \approx 5 \cdot 10^{-10}$ Торр. В качестве подложки использовали золотую фольгу чистотой 99.99. Методика очистки Au от загрязнений заключалась в прогреве золота в вакууме при $T = 1100$ К в течение 10 h и последующем прогреве при $T = 1100$ К в кислороде при давлении $P_{O_2} = 2 \cdot 10^{-6}$ Торр в течение 2 h [10]. На Au-подложку при комнатной температуре направлялся атомарно-чистый поток атомов Cs. О величине покрытия судили по времени напыления цезия t .

Регистрировали: а) спектральные зависимости интегральных фотоэмиссионных токов $I_s(h\nu)$ и $I_p(h\nu)$ при возбуждении соответственно s - и p -поляризованным светом в диапазоне энергий возбуждения $h\nu = 1.4 \div 3.5$ eV для различных времен напыления Cs (s -свет имеет только \mathcal{E}_{\parallel} , а p -свет как \mathcal{E}_{\parallel} , так и \mathcal{E}_{\perp} составляющие); б) концентрационные зависимости коэффициентов отражения $R_s(t)$ и $R_p(t)$ от времени напыления Cs на Au-подложку для $h\nu = 1.96$ и 2.81 eV. Угол падения света на образец $\gamma = 45^\circ$.

Спектральные зависимости $R_{p,s}$ чистого Au резко изменяются в диапазоне энергий света $h\nu = 1.4 \div 3.5$ eV. Напыление Cs на Au не приводило к изменению коэффициентов отражения R_s и R_p подложки с точностью до 0.5% ($h\nu = 1.96$ eV) и 1.5% ($h\nu = 2.81$ eV) для всех напыленных пленок Cs. Таким образом, эти коэффициенты остаются равными начальным значениям таковых для чистого золота, что свидетельствует о пренебрежимом изменении коэффициентов отражения вследствие процессов, вызванных адсорбцией Cs. Поэтому мы нормировали измеренный фототок на одинаковое количество поглощенных квантов света (коэффициенты $R_{s,p}$ рассчитывали по формулам Френеля, используя известные значения диэлектрической проницаемости $\epsilon_{Au}(h\nu)$ [11]).

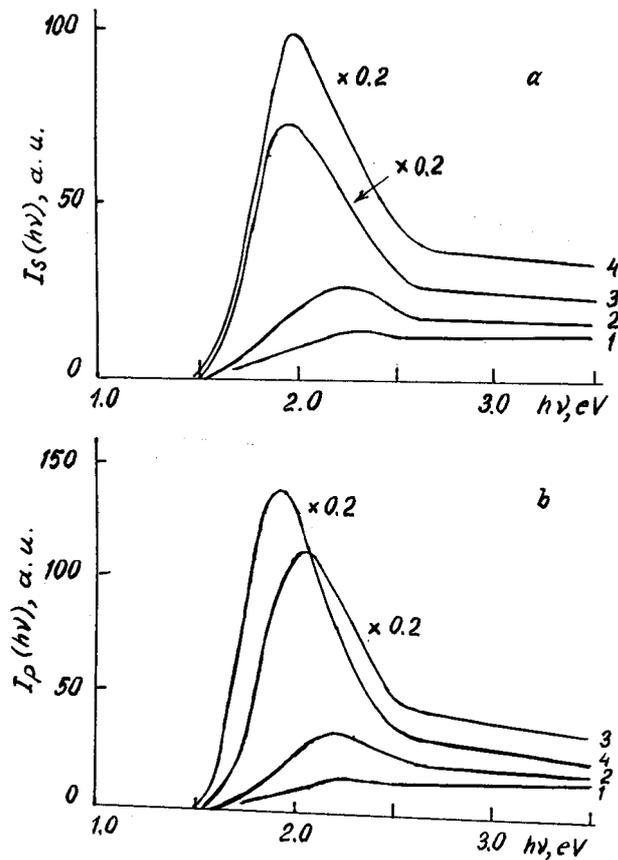


Рис. 1. Спектральные зависимости фототоков $I_s(h\nu)$ (a) и $I_p(h\nu)$ (b) для различных времен напыления Cs на Au: 1 — $t = 65$ s, 2 — $t = 200$ s, 3 — $t = 270$ s, 4 — $t = 370$ s.

На рис. 1 приведены спектральные зависимости фототоков $I_{s,p}(h\nu)$ для различных времен напыления Cs на Au-подложку. При временах $t < 200$ s фототоки $I_s(h\nu)$ и $I_p(h\nu)$ совпадают между собой с экспериментальной точностью во всем спектральном диапазоне. Дальнейшее напыление Cs ($t > 200$ s) приводит к существенному расхождению

этих зависимостей по форме и величине фототоков в диапазоне энергий $h\nu = 1.4 \div 2.6 \text{ eV}$. По-видимому, при малых временах напыления Cs возбуждение фотоэмиссии происходит из одной пространственной области, находящейся в глубине подложки. При больших временах напыления начинает возбуждаться фотоэмиссия и из поверхностного слоя.

Поскольку, как известно, CsAu является полупроводником, то можно воспользоваться для анализа спектров фототоков подходом, предложенным в [10]: зависимость фототока от энергии возбуждения света вблизи фотоэмиссионного порога $h\nu^0$ описывается следующим выражением:

$$I(h\nu) = c \cdot (h\nu - h\nu^0)^n,$$

где c — коэффициент, n — показатель степени, величина которого зависит от механизма фотовозбуждения.

Этот подход мы применили для анализа приведенных на рис. 1 зависимостей и получили, что при временах напыления цезия $t < 200 \text{ s}$ величина $n = 1$. Такое значение n указывает на прямое оптическое фотовозбуждение полупроводниковой структуры в объеме твердого тела. В нашем случае это можно связать с начальной стадией прорастания сплава в глубь Au-подложки.

Мы обнаружили, что при дальнейшем напылении Cs происходит изменение механизма фотовозбуждения эмиссии при p - и при s -поляризации возбуждающего света. Так, при s -поляризации света n увеличивается до величины $n = 3$, что соответствует непрямому оптическому возбуждению в объеме твердого тела. Такое значение n наблюдается как в случае классического полупроводника Si [13], так и при адсорбции на нем атомов Cs [9]. В случае p -света n увеличивается до величины $n = 2$, что соответствует непрямым оптическим переходам при поверхностной фотоэмиссии и указывает на металлизацию поверхностного слоя Cs. Методом пороговой фотоэмиссионной спектроскопии металлизация поверхностного слоя Cs была найдена, например, в системе Cs/Si (100) при субмонослойных концентрациях Cs [9]. В системе Cs/Au металлизация поверхностного слоя Cs была обнаружена методом нейтрализации метастабильно-возбужденных атомов [4].

На рис. 2, а приведены зависимости фотоэмиссионных порогов $h\nu_{p,s}^0$ от времени напыления t цезия на Au. При малых временах напыления Cs фотоэмиссионные пороги $h\nu_s^0$ и $h\nu_p^0$ совпадают. При $t > 100 \text{ s}$

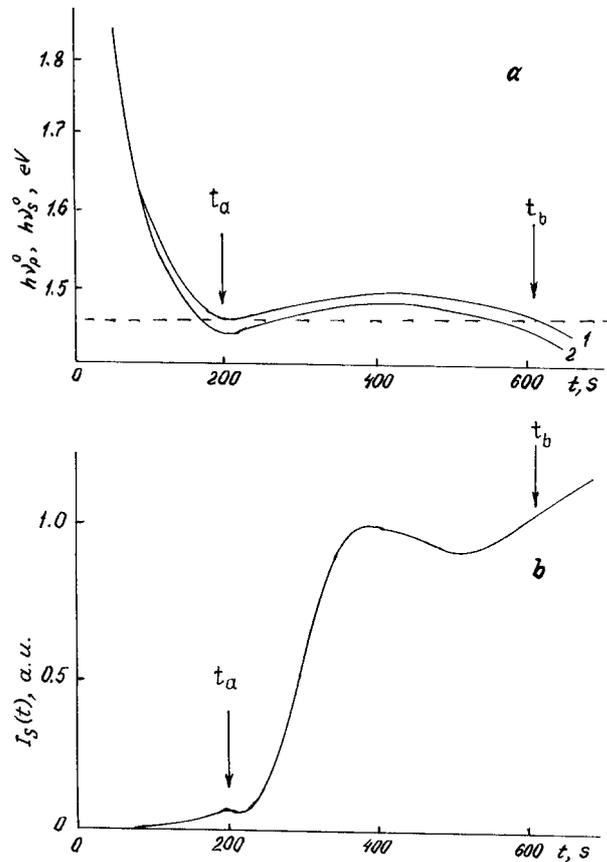


Рис. 2. *a* — зависимости фотоэмиссионных порогов $h\nu_s^0$ (1) и $h\nu_p^0$ (2) от времени напыления Cs на Au; *b* — зависимость фототока $I_s(t)$ от времени напыления Cs на Au для энергии возбуждения $h\nu = 1.96$ eV.

наблюдается небольшое различие фотоэмиссионных порогов $h\nu_s^0$ и $h\nu_p^0$. На рис. 2, *b* приведена зависимость фототока $I_s(t)$ от времени напыления цезия на подложку для энергии возбуждения $h\nu = 1.96$ eV. Так как *s*-поляризованный свет возбуждает только объемную фотоэмиссию, то логично ожидать, что форма $I_s(t)$ отражает изменения $h\nu_s^0$, как это

наблюдалось, например, в системе Cs/Si (100) [14]. В нашем случае видно, что при $t > 240$ s даже незначительные изменения $\Delta h\nu_s \approx 0.1$ eV приводят к изменению фототока в несколько раз. Так, временам t_a и t_b соответствуют одинаковые фотоэмиссионные пороги $h\nu_s^0(t_a) = h\nu_s^0(t_b)$, однако величина фототока $I_s(t_a)$ в десять раз меньше величины $I_s(t_b)$. Такое различие можно объяснить только увеличением плотности электронных состояний ρ , участвующих в процессе фотоэлектронной эмиссии. Следовательно, адсорбция Cs сопровождается увеличением ρ , т. е. образованием зоны электронных состояний CsAu в приповерхностной области подложки вследствие прорастания сплава в глубь подложки. Эта зона расположена вблизи и ниже E_F , и она определяет электрофизические и химические свойства сплава. Мы полагаем, что минимум $h\nu_{p,s}^0$ соответствует формированию монослойного покрытия Cs на подложке, после чего начинается интенсивный рост поверхностного сплава CsAu в глубь золота. Это находится в соответствии с результатами работ [4,6], в которых найдено, что образование сплава начинается после формирования на Au монослойного покрытия Cs.

Таким образом, адсорбция Cs в домонослойном режиме сопровождается диффузией атомов Cs в глубь Au-подложки и формированием подповерхностного сплава CsAu. После окончательного формирования сплава CsAu начинается металлизация поверхностного слоя Cs и дальнейший рост толщины сплава CsAu путем диффузии атомов Cs через уже сформированный сплав.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-02-16908) и Государственной программы МНТ РФ "Поверхностные атомные структуры" (проект 95-2.13).

Список литературы

- [1] Spicer W.E., Sommer A.H., White J.C. // Phys. Rev. 1959. V. 115. N 1. P. 57-62.
- [2] Overhof H., Knecht J., Fisher R. et al. // J. Phys. F. 1978. V. 8. N 7. P. 1607-1616.
- [3] Münster P., Freyland W. // Physiosoph. Mag. B. 1979. V. 39. N 1. P. 93-96.
- [4] Skottke-Klein M.S., Böttcher A., Imbeek R. // Thin Solid Films. 1991.V. 203. P. 131-145.
- [5] Rodrigues J.A., Hrbeck J., Yang Y.-W. // Surface Sci. 1993. V. 293. P. 260-274.
- [6] Wertheim G.K., Rowe J.F., Chiang C.-M. // Surface Sci. 1995. V. 330. P. 27-33.
- [7] Бенеманская Г.В., Лапушкин М.Н., Урбах М.И. // ЖЭТФ. 1992. Т. 102. В. 5(11). С. 1664-1673.

- [8] *Liebsch A., Benemanskaya G.V., Lapushkin M.N.* // *Surface Sci.* 1994. V. 302. P. 303–314.
- [9] *Benemanskaya G.V., Frank-Kamenetskaya G.E., Lapushkin M.N.* // *Surface Sci.* 1994. V. 331–333. P. 552–556.
- [10] *Зандберг Э.Я., Кнатько М.В., Палеев В.И.* и др. // *Письма в ЖТФ.* 1995. Т. 21. В. 19. С. 15–20.
- [11] *Weaver J.H., Krajka C., Lynch D.W.* // *Physics Data.* 1981. N 18–2. P. 1–257.
- [12] *Kane E.O.* // *Phys. Rev.* 1962. V. 127. N 1. P. 131–150.
- [13] *Allen F.G., Gobelli G.W.* // *Phys. Rev.* 1962. V. 127. N 1. P. 150–164.
- [14] *Бенеманская Г.В., Дайнека Д.В., Франк-Каменецкая Г.Э.* // *Письма в ЖЭТФ.* 1997. Т. 65. В. 9. С. 699–702.