

Начальные стадии взаимодействия натрия и цезия с золотом

© В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: afanaseva@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 6 апреля 2006 г.)

Методом термодесорбционной спектроскопии с регистрацией продуктов термодесорбции импульсным времяпролетным масс-спектрометром изучена десорбция атомов Cs и Na из соответствующих слоев, нанесенных на пленку золота, осажденную на текстурированную вольфрамовую ленту с преимущественным выходом на поверхность грани (100). Атомы Cs, осажденные при $T = 300$ К, десорбируются двумя фазами, одна из которых связана с заполнением монослоя, а вторая — с образованием соединения CsAu. Атомы Na, осажденные при $T = 300$ К, десорбируются тремя фазами, связанными с образованием монослойного покрытия, соединения Na с Au и многослойной пленки Na.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-08-18047-а) и Федерального агентства по науке и инновациям (госконтракт № 02.434.11.2027).

PACS: 68.43.Vx, 68.43.Mn

1. Введение

Щелочные металлы образуют с золотом сплавы, обладающие весьма интересными электронными свойствами. Проводимость сплавов изменяется от металлической до полупроводниковой в зависимости от природы щелочного металла и его концентрации [1]. Наибольшей запрещенной зоной (~ 2.6 eV) обладает сплав цезий–золото, на поверхности которого всегда присутствует хемосорбированный слой Cs [2]. Сплав RbAu имеет более узкую запрещенную зону [3], а сплавы Au с K, Na и Li должны иметь металлические свойства, если они образуют кристаллическую структуру, аналогичную CsCl [4,5]. Однако между адсорбированным слоем Na и приповерхностной областью Au была обнаружена фотостимулированная диффузия атомов Na, указывающая на полупроводниковую природу образующегося соединения [6].

С увеличением покрытия щелочного металла наблюдается сначала резкое понижение работы выхода, а затем ее постепенное насыщение при покрытии больше монослоя, что обычно интерпретируется как переход от ионного или поляризационного типа связи к металлическому. Этот переход сопровождается рядом структурных фазовых переходов и приводит к реконструкции поверхности [7], которая проявляется в образовании смешанных слоев золота и щелочного металла и является предвестником образования интерметаллического соединения [8]. Кинетика образования сплавов золото–щелочной металл еще недостаточно изучена; в частности, нет сведений о концентрации щелочного металла, при которой начинается образование полупроводниковых соединений, и роли структуры золота в этом процессе. Целью настоящей работы является изучение кинетики образования соединений натрия и цезия с золотом в зависимости от концентрации атомов щелочного металла, осажденного на пленку золота, напыленную на поверхность вольфрамовой ленты, и термической обработки этой пленки.

2. Экспериментальная техника

Измерения проводились методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) с регистрацией продуктов термодесорбции импульсным времяпролетным масс-спектрометром. Экспериментальная установка детально описана ранее [9]. Отметим лишь изменения, вызванные особенностями изучаемых адсорбционных систем. Адсорбентами служили текстурированные вольфрамовые ленты с преимущественным выходом на поверхность грани (100), имеющие размер $0.01 \times 0.1 \times 30$ мм. Ленты располагались в области прямой видимости источника ионов масс-спектрометра. Очистка лент от углерода осуществлялась путем отжига в кислороде при давлении $\sim 10^{-6}$ Торр и температуре лент $T = 1600$ К в течение часа, а кислород удалялся с поверхности лент при $T = 2500$ К в течение нескольких секунд после его откачки из установки. Давление остаточных газов в приборе в ходе экспериментов не превышало 10^{-10} Торр.

Золото напылялось из танталовой трубки диаметром 2 мм и длиной 30 мм с толщиной стенок 0.02 мм, размещенной параллельно ленте. В трубку помещались кусочки золотой фольги, вдоль трубки имелось шесть отверстий для обеспечения равномерного напыления атомов золота на поверхность вольфрамовой ленты. Трубка нагревалась путем пропускания электрического тока. Источниками атомов натрия и цезия служили испарители, в которых щелочные металлы выделялись при термическом разложении соответствующих хроматов. Калибровка потоков атомов Na и Cs осуществлялась по времени заполнения фаз, соответствующих образованию монослойного покрытия, в спектрах термодесорбции этих металлов с чистой W-ленты. Было принято, что покрытие $\theta_{Cs} = 1$ соответствует концентрации атомов Cs $\approx 5 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$ [10], а покрытие $\theta_{Na} = 1$ — концентрация атомов Na $\sim 8.3 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$ [11].

Процедура измерений сводилась к следующему: W-лента очищалась от адсорбированных газов при

$T = 2500$ К в течение нескольких секунд, охлаждалась до $T = 300$ К и на нее напылялось золото, количество которого определялось по времени напыления при постоянном потоке. Калибровка потока атомов Au производилась по скорости образования монослойного покрытия на W-ленте, которое измерялось методом ТДС в предположении, что коэффициент прилипания атомов Au при $T = 300$ К равен единице. На W-ленту, покрытую золотом, напыляли Na или Cs при $T = 300$ К и нагревали ленту пропусканием постоянного электрического тока для получения термодесорбционных спектров. Скорость нагрева ленты могла изменяться от 20 до 2000 К/с, причем зависимость температуры от времени нагрева была близка к линейной. Температура ленты в области высоких температур измерялась с помощью оптического микропирометра, а в области низких температур — путем линейной экстраполяции зависимости температуры ленты от тока накала к комнатной температуре.

3. Результаты измерений

На рис. 1 приведены термодесорбционные спектры атомов Au после напыления золота на вольфрамовую ленту при $T = 300$ К до различных степеней покрытия θ_{Au} . Видно, что при малых степенях покрытия ($\theta_{Au} < 1$) термодесорбционные спектры состоят из одного пика, интенсивность которого увеличивается с ростом θ_{Au} , а при $\theta_{Au} > 1$ термодесорбционные спектры становятся двугорбыми. Высокотемпературный пик с ростом θ_{Au} достигает насыщения, а низкотемпературный пик насыщения не обнаруживает. Концентрация атомов Au, соответствующая насыщению высокотемпературного пика, составляет $\sim 10^{15}$ см $^{-2}$ и ее можно связать с образованием монослойного покрытия [12]. Для $\theta_{Au} < 1$ Au

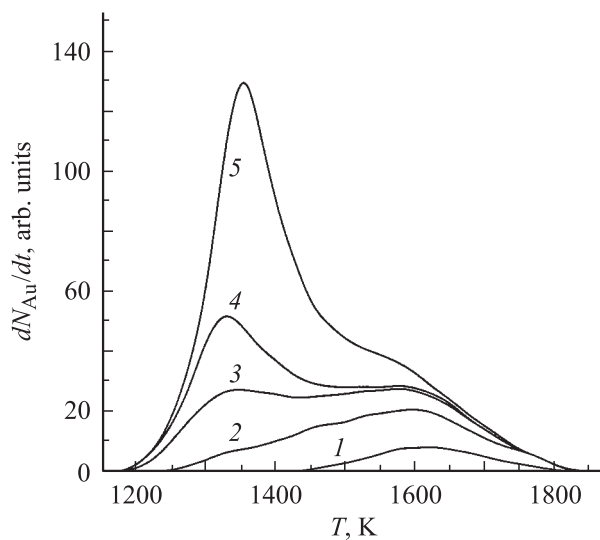


Рис. 1. Спектры термодесорбции атомов Au с W для различных значений начальной степени покрытия θ_{Au} : 1 — 0.25, 2 — 0.9, 3 — 1.6, 4 — 2.1, 5 — 3.6. Температура адсорбции $T = 300$ К, скорость нагрева 200 К \cdot с $^{-1}$.

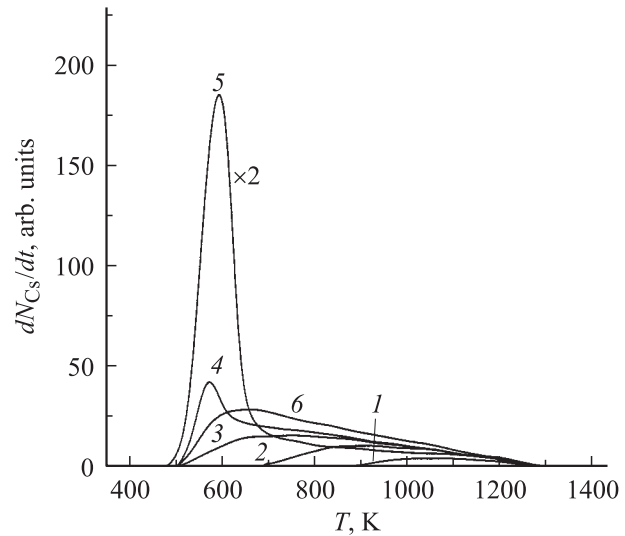


Рис. 2. Спектры термодесорбции атомов Cs с пленок Au на вольфраме для различных значений начальных степеней покрытий θ_{Au} и θ_{Cs} : 1 — 3 и 0.1, 2 — 3 и 0.37, 3 — 3 и 0.67, 4 — 3 и 1.0, 5 — 3 и 3, 6 — 1 и 1 (количество попавших на поверхность атомов Cs соответствует $\theta_{Cs} = 3$). Температура адсорбции $T = 300$ К, скорость нагрева 200 К \cdot с $^{-1}$.

на W(100) растет эпитаксиально, а при $\theta_{Au} > 1$ образуются разориентированные островки или кристаллиты с объемными свойствами [13,14], что согласуется со смещением низкотемпературного пика с ростом θ_{Au} в область высоких температур. При дальнейших измерениях время насыщения высокотемпературного пика при напылении золота использовалось для калибровки потоков атомов Au.

Термодесорбционные спектры атомов Cs после адсорбции при $T = 300$ К на вольфрамовой ленте, на которую предварительно напылялись пленки Au различной толщины, изображены на рис. 2. При покрытиях $\theta_{Cs} < 1$ термодесорбционные спектры атомов Cs состоят из одного контура, затянутого до $T \sim 1300$ К. Эта температура несколько выше, чем температура десорбции Cs с W [10]. При покрытиях цезия $\theta_{Cs} > 1$ в термодесорбционных спектрах появляется дополнительный низкотемпературный пик, концентрация Cs в котором может значительно превышать монослойную. Поскольку обычно покрытие адсорбированного Cs при $T = 300$ К не превышает монослоя, а Cs и Au не растворяются в W и не образуют с ним соединений, низкотемпературный пик в термодесорбционных спектрах атомов Cs можно связать с образованием соединения CsAu [15], которое разрушается при термодесорбции. Появление подобного пика наблюдалось при напылении Cs на многослойную пленку Au, нанесенную на грань Ru(001) [2,16]. Если покрытие атомов золота, напыленного на вольфрамовую ленту, не превышает монослоя (кривая 6 на рис. 2), низкотемпературный пик в термодесорбционных спектрах атомов Cs не наблюдается, что согласуется с данными работ [2,16], в которых также не наблюдалось

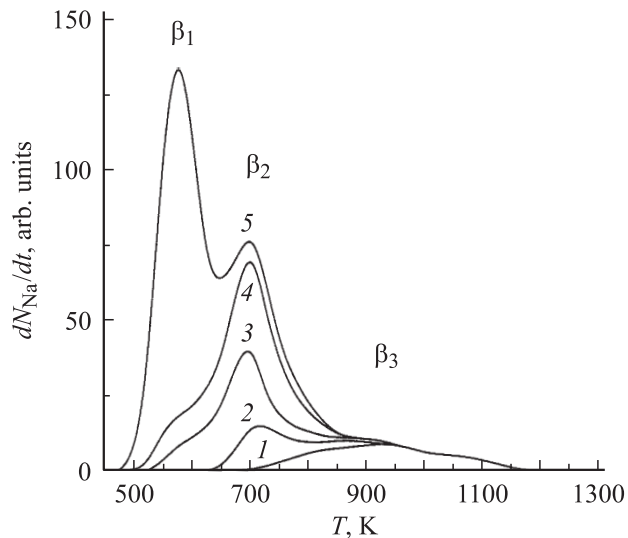


Рис. 3. Спектры термодесорбции атомов Na с пленки Au на вольфраме ($\theta_{\text{Au}} = 3.3$) для различных значений начальной степени покрытия θ_{Na} : 1 — 0.1, 2 — 1.7, 3 — 2.8, 4 — 4.3, 5 — 6.8. Температура адсорбции $T = 300$ K, скорость нагрева $200 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

образования соединения Cs с Au в том случае, когда концентрация напыленного на Ru золота не превышала монослойную.

На рис. 3 представлены термодесорбционные спектры атомов Na для различных начальных покрытий натрием (θ_{Na}) текстурированной W-ленты с предварительно напыленной пленкой Au ($\theta_{\text{Au}} = 3.3$). Нагрев ленты осуществлялся до $T = 2000$ K, поэтому пленка Au удалялась в процессе вспышки и напылялась заново перед последующим измерением. С увеличением покрытия Na в термодесорбционных спектрах появляются последовательно три пика. Высокотемпературный пик β_3 соответствует десорбции из монослойного покрытия Na и Au, причем температурный интервал его десорбции смещен в область высоких температур по сравнению с десорбцией монослоя Na с W. Интенсивность низкотемпературного пика β_1 с ростом покрытия Na увеличивается неограниченно, он расположен примерно в том же температурном интервале, что и пик атомов Na, соответствующий десорбции атомов Na из многослойной пленки Na на W. Поэтому его можно связать с десорбцией атомов Na из толстой пленки. Пик β_2 , расположенный между пиками β_1 и β_3 , достигает в данных условиях насыщения при покрытии натрия $\theta_{\text{Na}} \sim 4.3$ и может быть связан с десорбцией атомов Na из соединения Na с Au, которое образуется в процессе вспышки. Можно предположить, что насыщение интенсивности пика β_2 вызвано тем обстоятельством, что не весь Na успевает прореагировать с Au за время вспышки. Рис. 4 демонстрирует термодесорбционные спектры атомов Na после равных экспозиций в потоке атомов натрия, причем напыление производилось при различных температурах W-ленты. Видно, что увеличение температуры адсорбции Na не

изменяет существенно количество атомов Na, десорбирующихся в пике β_2 . Поэтому насыщение пика β_2 в термодесорбционных спектрах можно связать с дефицитом атомов Au, необходимых для образования соединения Na с Au определенного стехиометрического состава. Оценки показывают, что состав этого соединения близок к NaAu. Однако это противоречит данным работы [8], в которой сделан вывод о том, что при адсорбции нескольких слоев Na на реконструированной поверхности Au(111) после прогрева до $T = 600$ K образуется тонкая пленка соединения NaAu₂.

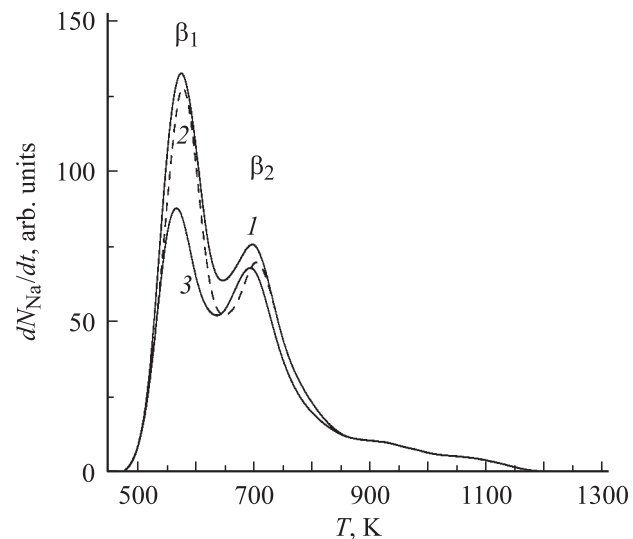


Рис. 4. Спектры термодесорбции атомов Na с пленки Au на вольфраме ($\theta_{\text{Au}} = 3.3$) для различных температур адсорбции. T , K: 1 — 300, 2 — 400, 3 — 500. Время адсорбции 100 с. Поток атомов Na $\nu_{\text{Na}} = 5.8 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

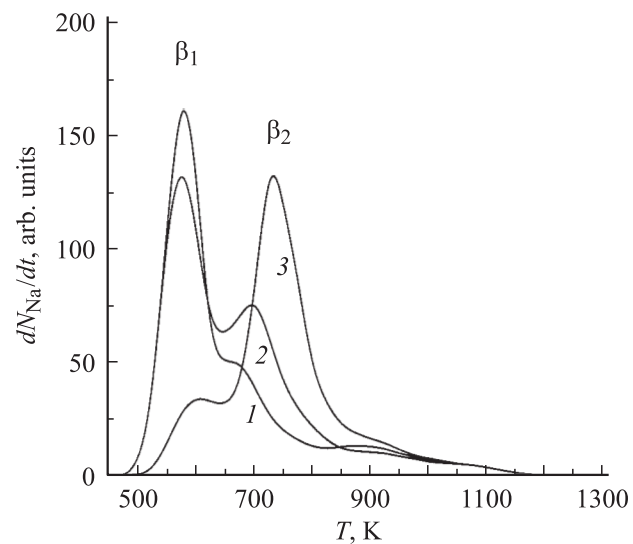


Рис. 5. Спектры термодесорбции атомов Na с пленок Au на вольфраме для $\theta_{\text{Na}} = 6.8$ и различной степени покрытия θ_{Au} : 1 — 1.5, 2 — 3.3, 3 — 7.3. Температура адсорбции $T = 300$ K, скорость нагрева $200 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

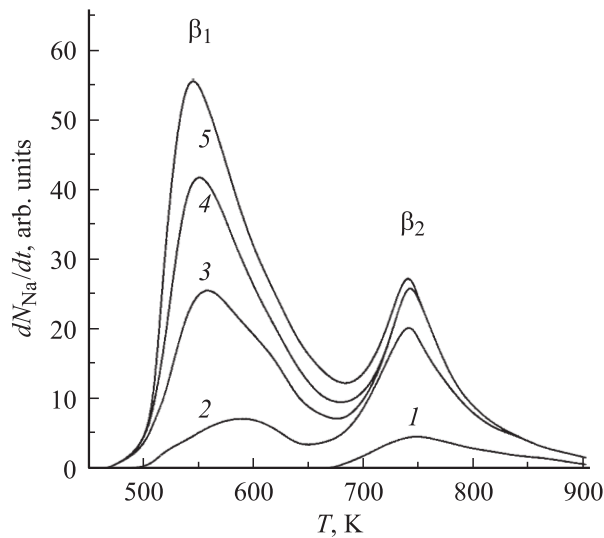


Рис. 6. Спектры термодесорбции атомов Na с пленки Au на вольфраме ($\theta_{Au} = 22$) для различных значений начальной степени покрытия θ_{Na} : 1 — 1.3, 2 — 3.2, 3 — 5.4, 4 — 7.6, 5 — 9.8. Температура адсорбции $T = 300$ K, скорость нагрева 40 K \cdot s $^{-1}$.

На рис. 5 представлены термодесорбционные спектры атомов Na после нанесения одинаковых количеств Na на вольфрамовую ленту, покрытую пленками Au различной толщины, при $T = 300$ K. С ростом толщины пленки Au увеличивается интенсивность пика β_2 , причем при покрытии Au меньше монослойного пик β_2 не наблюдается.

На рис. 6 приведены термодесорбционные спектры атомов Na после нанесения различных количеств Na на W-ленту, предварительно покрытую толстой ($\theta_{Au} = 22$) пленкой золота при $T = 300$ K. Нагрев в процессе термодесорбции атомов Na осуществлялся до $T = 900$ K, при этом пленка Au не десорбировалась, и на поверхности оставалось небольшое субмонослойное покрытие Na. Интенсивность пика β_2 с увеличением количества напыленного натрия стремится к насыщению, а интенсивность пика β_1 линейно растет. Это иллюстрирует рис. 7, на котором показаны графики зависимостей количества Na, десорбирующегося в фазах β_1 и β_2 , и суммарного количества Na в этих фазах от времени напыления Na. Видно, что общее количество десорбированного Na растет линейно в зависимости от времени напыления, а отклонение от линейности на начальном этапе, по-видимому, вызвано разогревом источника Na до стационарной температуры. Количество Na в фазе β_1 растет неограниченно, а количество Na в фазе β_2 достигает насыщения при покрытии $\theta_{Na} \sim 2.75$. Эта величина ниже, чем максимальная концентрация атомов Na в фазе β_2 на рис. 3 ($\theta_{Na} \sim 4.3$) и рис. 5 ($\theta_{Na} \sim 6$). В случае толстой пленки Au ($\theta_{Au} = 22$) дефицита атомов Au нет. Поэтому насыщение фазы β_2 , связанное с образованием тонкой пленки соединения Na с Au, по-видимому, вызвано затрудненной диффузией Na к атомам Au.

В предыдущих опытах, результаты которых представлены на рис. 2, 4, 5, натрий наносился каждый раз на свеженанесенную пленку Au, а в случае, показанном на рис. 6, пленка Au каждый раз в процессе десорбции Na прогревалась до $T = 900$ K, что, вероятно, приводило к изменению структуры пленки Au и соответственно к затруднению взаимодействия Na с Au.

Это заключение подтверждается термодесорбционными спектрами атомов Na, приведенными на рис. 8. Спектр 2 получен после нанесения Na ($\theta_{Na} \sim 6$) на вольфрамовую ленту с предварительно напыленной при $T = 300$ K пленкой Au ($\theta_{Au} \sim 7$), которая затем отжигалась при $T = 900$ K в течение 45 s. Видно, что количество атомов Na в фазах β_1 и β_2 примерно одинаково. Спектр 1 получен после нанесения того же

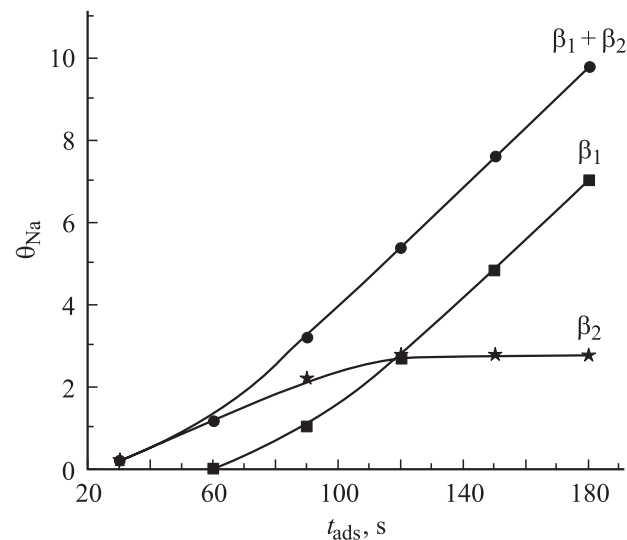


Рис. 7. Зависимости количества атомов Na, десорбирующихся в различных фазах термодесорбции, от времени адсорбции.

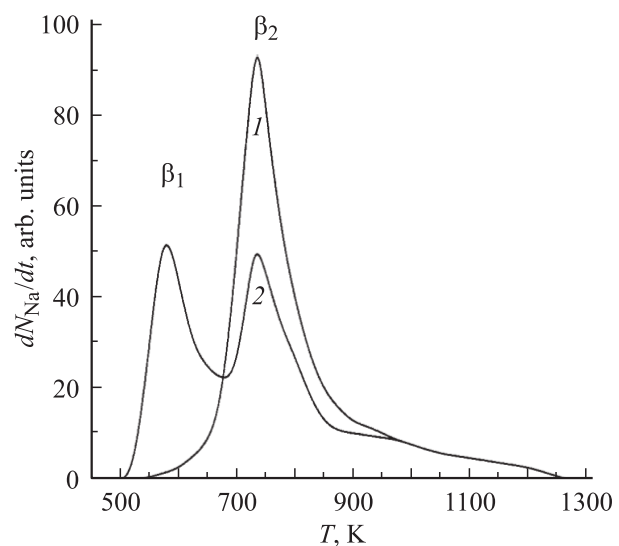


Рис. 8. Спектры термодесорбции атомов Na ($\theta_{Na} = 6$) с пленки Au на вольфраме ($\theta_{Au} = 7$) без предварительного отжига пленки (1) и с отжигом при $T = 900$ K в течение 40 s (2).

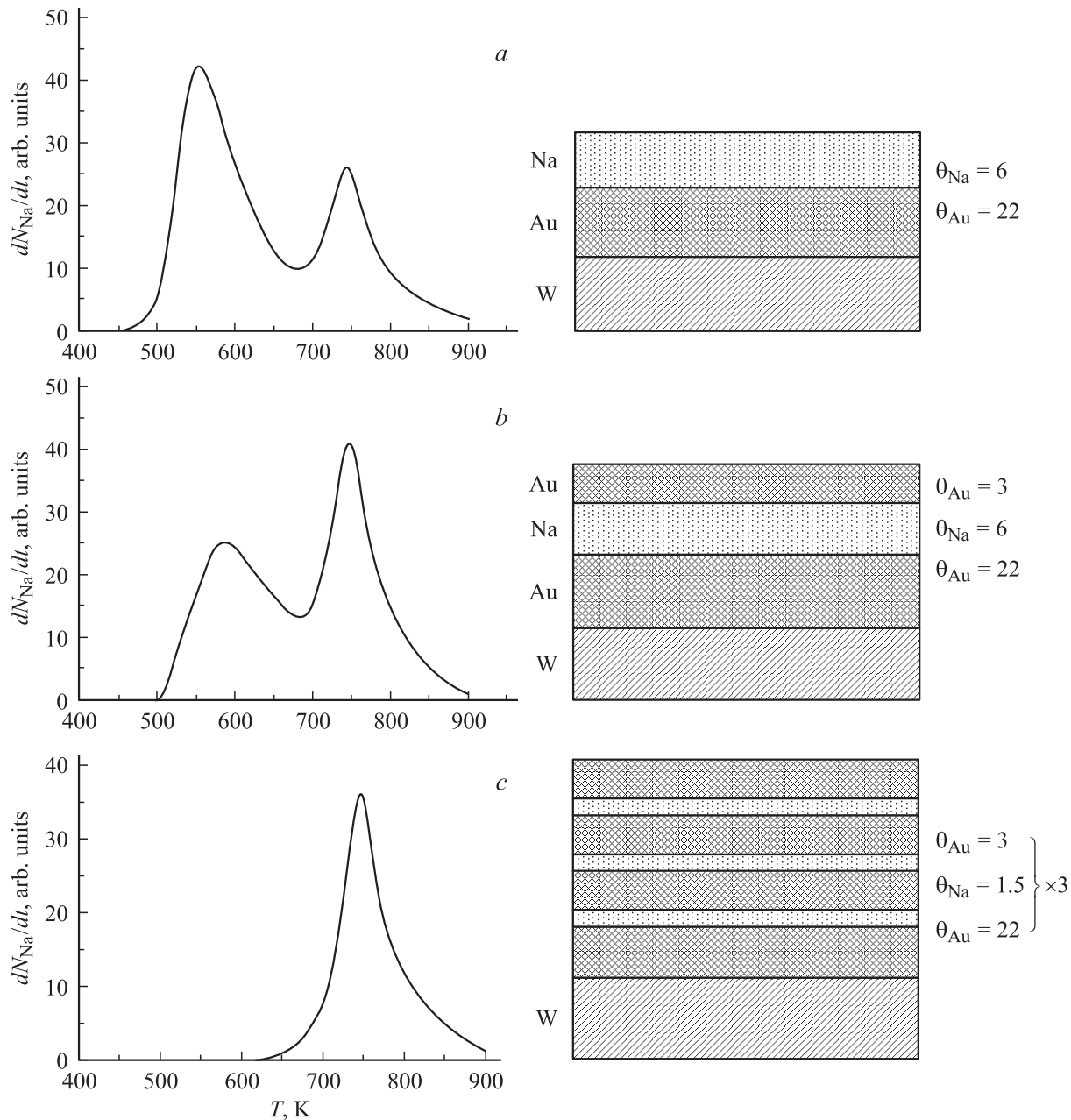


Рис. 9. Пленки Au и Na, приготовленные различными способами, и соответствующие им спектры термодесорбции.

количества Na на пленку Au толщиной $\theta_{Au} \sim 7$, которая предварительно не отжигалась. В последнем случае весь напыленный Na десорбируется в пике β_2 , связанном с разрушением соединения Na с Au. Следовательно, образование соединения натрия с золотом определяется условиями приготовления пленки Au.

4. Обсуждение результатов

Термодесорбционные спектры атомов Cs после адсорбции Cs на пленку Au, напыленную на вольфрамовую ленту, состоят из двух пиков, а термодесорбционные

спектры атомов Na после нанесения Na на аналогичную пленку золота — из трех пиков. Разумно предположить, что высокотемпературные пики вызваны образованием монослойного покрытия щелочных металлов на поверхности пленки золота. Низкотемпературный пик β_1 в термодесорбционных спектрах атомов Na неограниченно растет с увеличением количества осажденного при комнатной температуре Na и может быть связан с образованием многослойной пленки Na. Цезий при $T = 300$ K не образует многослойного покрытия, поэтому в термодесорбционных спектрах атомов Cs соответствующий пик не наблюдается. Наибольший интерес вызывает фаза β_2 в термодесорбционных спек-

трах Na, которой в аналогичных спектрах атомов Cs соответствует низкотемпературный пик. Мы полагаем, что эта фаза вызвана образованием и распадом соединения NaAu, в случае Cs ей соответствует образование соединения CsAu. Следует отметить, что соединение Cs с Au образуется в процессе напыления атомов цезия уже при комнатной температуре. Возникновение такого соединения подтверждается смещением центра Au $5d$ -зоны к большим энергиям и уменьшением зазора между уровнями Au $5d_{3/2}$ и Au $5d_{5/2}$ в рентгеновских фотоэмиссионных спектрах, а также появлением запрещенной зоны в области валентного фотоэмиссионного спектра [16].

Образование соединения NaAu с полупроводниковыми свойствами подтверждается обнаружением фотостимулированной диффузии атомов Na в приповерхностной области золота, которая зависит от энергии фотонов и их поляризации [6,17].

Отметим, что соединения Cs и Na с Au образуются только в том случае, когда концентрации щелочных металлов и золота превышают монослойные.

Образование соединения NaAu лимитируется диффузией Na в приповерхностной области золота. Скорость реакции существенно зависит от способа приготовления пленок Na и Au, что иллюстрируется рис. 9. Если на предварительно отожженную при $T = 900$ К пленку Au ($\theta_{Au} = 22$) на вольфрамовой ленте осадить шесть монослоев Na, то термодесорбционный спектр атомов Na имеет вид, показанный на рис. 9, *a*. В этом спектре пик β_1 (натрий, не вступивший в реакцию) превышает пик β_2 (натрий из соединения с золотом). Однако если поверх этой пленки Na напылить три монослоя Au при $T = 300$ К, то пик β_2 становится заметно больше пика β_1 (рис. 9, *b*). Наконец, если последовательно нанести на отожженную пленку Au ($\theta_{Au} = 22$) три чередующихся слоя из полутора монослоев Na и трех монослоев Au, напыленных при комнатной температуре, то в термодесорбционном спектре будет присутствовать только пик β_2 (рис. 9, *c*). Следовательно, напыление неотожженной пленки Au способствует образованию соединения, а отжиг пленки Au делает ее более плотной, что затрудняет диффузию атомов Na и образование соединения NaAu.

5. Заключение

Таким образом, при адсорбции Na и Cs на пленке Au, напыленной на текстурированную ленту W с преимущественным выходом грани (100), после создания монослойного покрытия образуются пленки соединений щелочных металлов с золотом. Соединение Cs с Au образуется уже в процессе напыления при комнатной температуре, а скорость образования соединения Na с Au существенно зависит от структуры предварительно напыленной пленки золота.

Список литературы

- [1] М.Е. Дриц, А.Л. Зусман. Сплавы щелочных и щелочно-земельных металлов. Металлургия, М. (1986).
- [2] M. Skottke-Klein, A. Böttcher, R. Imbeck, S. Kennou, A. Morgante, G. Ertl. *Thin Solid Films* **203**, 131 (1991).
- [3] C. Holzhey, F. Brouers, J.R. Fanzl, W. Schirmacher. *J. Phys.* **12**, 2601 (1982).
- [4] C. Koenig, N.E. Christensen, J. Kollar. *Phys. Rev. B* **29**, 6481 (1984).
- [5] R.E. Watson, M. Weinert. *Phys. Rev. B* **49**, 7148 (1994).
- [6] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев. *ЖТФ* **68**, 108 (1998).
- [7] A. Neumann, S.L.M. Schroeder, K. Christmann. *Phys. Rev. B* **51**, 17007 (1995).
- [8] J.V. Barth, R.J. Behm, G. Ertl. *Surf. Sci.* **341**, 62 (1995).
- [9] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, Н.Д. Потехина, А.Ю. Потехин. *ФТТ* **42**, 347 (2000).
- [10] В.Н. Агеев, Н.И. Ионов, Б.К. Медведев, Б.В. Якшинский. *ФТТ* **20**, 1334 (1978).
- [11] В.К. Медведев. Автореф. докт. дис. ИФ АН УССР, Киев (1982).
- [12] E. Bauer, F. Bonzek, H. Poppa, G. Todd. *Surf. Sci.* **53**, 87 (1975).
- [13] E. Beuer, H. Poppa, G. Todd, P.R. Davis. *J. Appl. Phys.* **48**, 3773 (1977).
- [14] G.K. Werthein, D.N.E. Buchanan, V. Lee. *Phys. Rev. B* **34**, 6869 (1986).
- [15] Р.П. Элиот. Структуры двойных сплавов. Металлургия, М. (1970). С. 111, 120.
- [16] J.A. Rodriguez, J. Hrbek, Y.-W. Yang, M. Kuhn, T.K. Sham. *Surf. Sci.* **293**, 260 (1993).
- [17] М.В. Кнатько, В.И. Палеев, М.Н. Лапушкин. *ЖТФ* **68**, 104 (1998).