

13.2

Электронно-стимулированная десорбция атомов цезия из слоев цезия, адсорбированных на поверхности золота

© Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин, Н.Д. Потехина

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

E-mail: kuznets@ms.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 8 февраля 2016 г.

Исследованы процессы электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) атомов Cs в системе Cs/CsAu/Au/W. Показано, что процессы ЭСД происходят в адслое Cs и ближайшем к нему слое CsAu. Предложена модель ЭСД атомов Cs в системе Cs/CsAu/Au/W. Подтверждена полупроводниковая природа соединений CsAu.

Исследования интерметаллических соединений золото–щелочной металл (ЩМ) были начаты в середине прошлого века [1,2]. Было показано, что интерметаллид CsAu является широкозонным полупроводником. В интерметаллических соединениях атомов ЩМ с золотом (ЩМ–Au) золото выступает в неожиданной для него роли аниона [3], тогда как в абсолютном большинстве соединений золото является катионом. Так что в этом плане соединения ЩМ–Au являются уникальными.

В ряду Li, Na, K, Rb, Cs электронные свойства их соединений с золотом меняются от металлических до полупроводниковых. К настоящему времени известно, что эти интерметаллические соединения могут образовываться не только при низких температурах ($T \leq 300$ К) в виде тонких пленок на подложке из стекла, кварца [1,2] или металла (Ru [4,5] и W [6]), но также и при высоких температурах ($T \geq 1000$ К) во время напыления атомов ЩМ на ленту из золота [7–10], и можно получать при этом массивные образцы [11]. Методом изучения соединений ЩМ–Au при низких температурах служили фотоэлектронная и термодесорбционная спектроскопии, а при высоких температурах — поверхностная ионизация. В работах [4–6] было показано, что соединение ЩМ–Au образуется при совместной адсорбции атомов ЩМ и золота на Ru

или W, если количество напыляемых атомов как ЩМ, так и золота превышает монослой, а слой CsAu формируется под монослоем Cs.

При $T = 300$ К на начальной стадии адсорбции при малых степенях покрытия ЩМ ($\Theta_{AM} < 1$) и золота ($\Theta_{Au} < 1$) на поверхности переходного металла образуется слой адатомов ЩМ и Au. При покрытиях золота больше монослойного ($\Theta_{Au} > 1$) адатомы ЩМ диффундируют в слой золота только после образования на нем монослоя атомов ЩМ, т.е. только при $\Theta_{AM} > 1$, и образуют под монослоем ЩМ интерметаллическое соединение (или сплав) ЩМ–Au на поверхности Au/W (или Ru). Толщина этого сплава зависит от толщины слоя золота над его монослоем на вольфраме (или рутении), а также от количества напыляемых атомов ЩМ. Отметим, что ближайший к металлу (W или Ru) слой золота не принимает участия в формировании соединения ЩМ–Au, и в результате на поверхности W(100) или Ru(001) получается трехслойное покрытие ЩМ/ЩMAu/Au/W(Ru).

В работах [12–16] изучалось влияние на такую систему облучения ее поверхности электронами с энергией E_e с помощью метода электронно-стимулированной десорбции (ЭСД). Оказалось, что с поверхностей систем Na/NaAu/Au/W [12] и Cs/CsAu/Au/W [13–16] наблюдается ЭСД нейтральных атомов Na и Cs соответственно. При этом ЭСД атомов ЩМ появляется лишь после начала образования сплава ЩМ–Au под верхним монослоем атомов Na или Cs.

Напыление пленок цезия и золота на поверхность W(100) ленты из атомарно-чистых источников производилось *in situ* в сверхвысоковакуумной установке „Спектрометр ЭСД“ при давлении не выше, чем $5 \cdot 10^{-10}$ Торр при $T = 300$ К. Температуру подложки можно было изменять в диапазоне от 160 до 600 К. Детально эксперимент описан в работах [16,17].

Цель данной работы — детально рассмотреть физические процессы, протекающие при облучении электронами системы Cs/CsAu/Au/W, и на этой основе предложить новый механизм ЭСД атомов Cs в этой системе.

На рис. 1 показана зависимость выхода ЭСД $q(n_{Cs})$ атомов Cs с поверхности вольфрама, покрытого двумя монослоями золота при $T = 300$ и 160 К, от поверхностной концентрации цезия, адсорбированного на поверхности Au/W. Известно, что монослой цезия на поверхности W(100), покрытой монослоем золота, имеет концентрацию $n_{Cs}^{ML} = 0.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ [18]. Из рис. 1 видно, что выход ЭСД атомов Cs

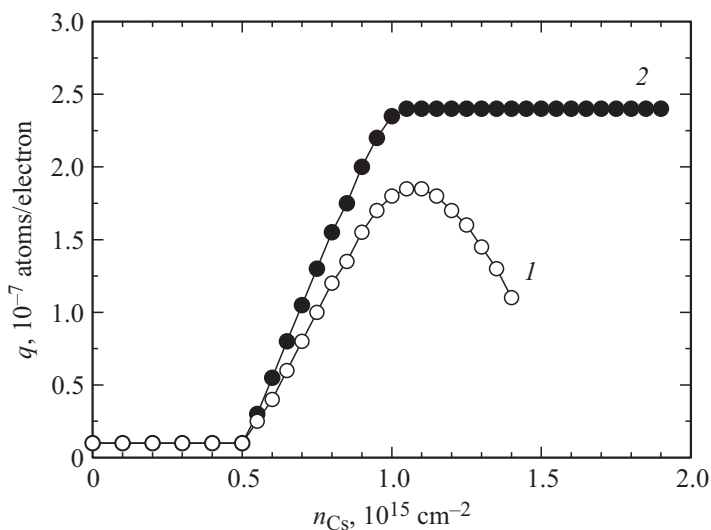


Рис. 1. Выход q атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого двумя монослоями золота, при $T = 160$ (1) и 300 (2) К в зависимости от концентрации адсорбированного цезия n_{Cs} для энергии бомбардирующих электронов 64 eV .

появляется в точке, соответствующей концентрации монослоя цезия на Au/W. Отметим, что только в наших работах [13–16] удалось методом ЭСД точно зафиксировать момент начала образования соединений CsAu при напылении цезия и золота на вольфрам.

Необходимость для появления выхода ЭСД неметаллической (диэлектрической или полупроводниковой) прослойки между адатомом и металлом подложки объясняется тем, что для десорбции возбужденных электронным облучением частиц необходимо, чтобы время жизни возбужденного состояния связи адатом–поверхность было достаточно велико как для разрыва этой связи, так и для удаления частицы от поверхности [19,20]. На поверхности металла это условие не выполняется, так как возбуждение очень быстро гасится за счет ухода возбужденного электрона в зону проводимости, и ЭСД на металлах отсутствует. Слой диэлектрика (или полупроводника) на поверхности металла существенно увеличивает время жизни возбуждения, и тогда наблюдается выход ЭСД. Линейный рост выхода ЭСД на рис. 1 проис-

ходит при концентрации от одного до двух монослоев цезия, когда под монослоем цезия образуется монослой соединения CsAu. Постоянство величины выхода $q(n_{\text{Cs}})$ при концентрациях цезия более двух монослоев означает, что свойства поверхностного слоя и его состав не меняются с ростом напыления атомов Cs при $T = 300$ К в указанном на рис. 1 интервале величин n_{Cs} и атомы Cs не адсорбируются на монослой цезия и не диффундируют под монослой Cs в системе Cs/CsAu/Au/W. В случае же напыления атомов Cs при $T = 160$ К наблюдается зависимость выхода ЭСД атомов цезия с максимумом. Падение выхода ЭСД атомов Cs при $n_{\text{Cs}} > 1.0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ связано с тем, что при $T = 160$ К возможно напыление многослойной пленки Cs. Следовательно, спад выхода ЭСД атомов Cs может свидетельствовать как об экранировке выхода ЭСД атомов Cs пленкой цезия с покрытием в полтора монослоя, так и об уменьшении количества возбуждающих ЭСД электронов с ростом толщины покрытия Cs.

ЭСД атомов Na и Cs с поверхностей описанных выше систем имеет два канала выхода: из поверхностного монослоя Cs и из верхнего слоя соединения CsAu, образовавшегося между монослоем ЩМ и слоем Au/W. На рис. 2, *a* приведены измеренные при 160 К нормированные энергораспределения атомов Cs с поверхности вольфрама, покрытого двумя монослоями золота для трех количеств напыленного при 300 К цезия. При напылении чуть более одного монослоя цезия ($0.75 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$) при 160 К обнаружено появление двух пиков в энергораспределении низкоэнергетического (НЭ) пика с максимумом при 0.37 eV и высокоэнергетического (ВЭ) пика с максимумом при 0.49 eV. В работе [13] показано, что ВЭ-пик связан с возбуждением ЭСД в поверхностном монослое атомов Cs, а НЭ-пик происходит из слоя сплава CsAu. Оба канала имеют одинаковую „резонансную“ зависимость $q(E_e)$ выхода ЭСД атомов ЩМ от энергии облучающих электронов E_e в виде сравнительно узкого пика ($57 \text{ eV} \leq E_e \leq 78 \text{ eV}$) с максимумом при 64 eV для атомов Cs (рис. 2, *b*). „Резонансный“ характер выхода атомов ЩМ при ЭСД в работах [12–16] связывался с образованием основного экситона при возбуждении облучающими электронами уровней Au $5p_{3/2}$ и Au $5p_{1/2}$ для ЭСД атомов Na и уровня Au $5p_{3/2}$ для ЭСД атомов Cs с энергиями связи 57 и 75 eV в дуплете Au $5p$ свободного атома Au.

В данной работе детально описан механизм ЭСД атомов Cs с поверхности трехслойной системы Cs/CsAu/Au/W, образованной на

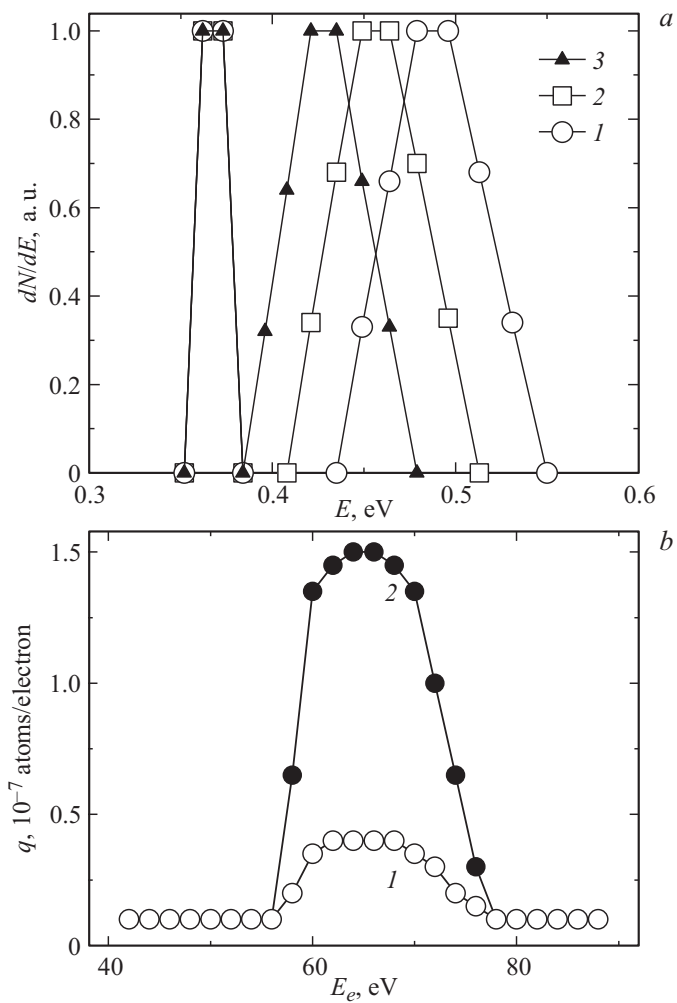


Рис. 2. *a* — нормированные энергораспределения атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого при 300 К двумя монослоями золота, при 160 К для трех концентраций цезия: 1 — $0.75 \cdot 10^{15}$, 2 — $1.0 \cdot 10^{15}$, 3 — $1.25 \cdot 10^{15}$ at/cm². Энергия электронов 64 eV. *b* — выход q атомов Cs при ЭСД с вольфрама, покрытого при 160 К двумя монослоями золота и двумя монослоями цезия, в зависимости от энергии бомбардирующих электронов E_e для НЭ-пика (1) и для ВЭ-пика (2) энергораспределения.

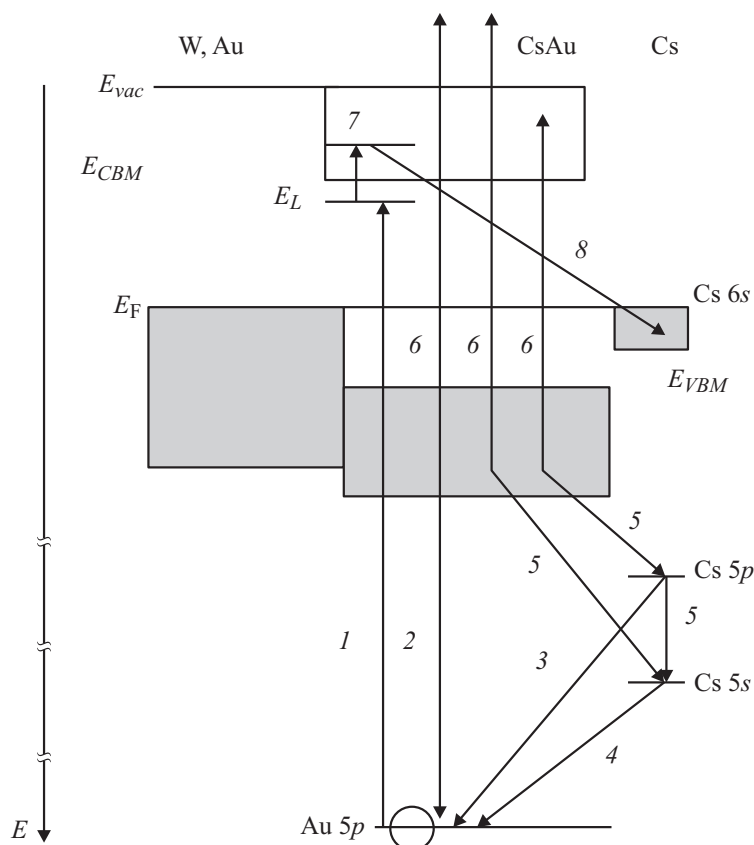


Рис. 3. Схема процессов ЭСД в системе слой Cs/слой CsAu/монослой Au/подложка W.

поверхности $W(100)$ при последовательной адсорбции атомов Au и Cs при 300 К.

На рис. 3 приведена схема процессов, происходящих в электронной структуре системы Cs/CsAu/Au/W. Электронное облучение образца приводит к возбуждению электрона с основного уровня $Au\ 5p$ (1) в локальное состояние E_L , рядом с дном зоны проводимости E_{CBM} , опустившегося из зоны проводимости в поле образовавшейся осто-

ной дырки Au $5p^+$ в запрещенную зону полупроводника CsAu. Как показывают расчеты электронной структуры [21,22], в зоне проводимости CsAu имеются большие пики плотности состояний. Валентная зона сформирована гибридизацией, в основном гибридизацией $5d$ и $6s$ -состояний Au, а зона проводимости сформирована в основном из $6p$ -состояний Au [21]. В значительно более ранней работе [22] указывается, что состояния обеих зон образованы гибридизацией $5d$ -, $6s$ -, $6p$ -состояний Au и Cs, связывающей для валентной зоны и антисвязывающей для зоны проводимости. Именно возбуждение электрона из $5p$ -состояний Au электронным облучением системы в зону проводимости приводит к образованию „резонансного“ пика на рис. 2, *b*.

После этого происходит нейтрализация дырки Au $5p^+$ электронами из валентной зоны сплава (2) или с уровня Cs $5s$ (3) и Cs $5p$ (4), которую сопровождают оже-процессы, включающие в себя заполнение всех дырок, возникших в электронной структуре образца (5), и возбуждение электронов валентной зоны (E_{VBM} — потолок валентной зоны) в вакуум или в зону проводимости (6) за счет выделяющейся энергии.

Заполнение дырки Au $5p^+$ возвращает локальное состояние E_L , но уже заполненное электроном в зону проводимости (7). Далее процесс может происходить по двум сценариям: 1) созданные в зоне проводимости электроны могут быть захвачены потенциальным полем остова Cs^+ с образованием нейтрального атома Cs° в монослое Cs или в соединении CsAu; 2) возвращенное в зону проводимости антисвязанное состояние $\text{Cs}(6s, 6p)\text{-Au}(6s, 6p)$ распадается и переходит в состояние Cs $6s$ (8). Образованный при этом атом Cs° , увеличившийся в объеме (по сравнению с ионом Cs^+), выталкивается своим окружением или из монослоя цезия на поверхности, образуя ВЭ-пик в энергораспределении атомов Cs, или из ниже лежащего слоя соединения CsAu, образуя НЭ-пик в энергораспределении атомов Cs (рис. 2, *a*), причем с интенсивностью, меньшей, чем в ВЭ-пике энергораспределения (рис. 2, *b*).

Меньшая ширина, меньшая кинетическая энергия атомов Cs и меньшая интенсивность НЭ-пика связаны, вероятно, с меньшей амплитудой колебаний атомов Cs в соединении CsAu, чем в монослое атомов Cs, а также с выходом на поверхность из более глубокого слоя.

В работе показаны возможности анализа с помощью ЭСД механизмов электронных процессов, происходящих в приповерхностных слоях в интерфейсе CsAu/Cs.

Список литературы

- [1] Spicer W.E., Sommer A.N., White J.G. // Phys. Rev. 1959. V. 115. P. 57.
- [2] Spicer W.E. // Phys. Rev. 1962. V. 125. P. 1297.
- [3] Jansen M. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 1826.
- [4] Skottke-Klein M., Bottcher A., Imbeck R., Kennou S., Morgante A., Ertl G. // Thin Solid Films. 1991. V. 203. P. 131.
- [5] Rodriguez J.A., Hrbek J., Yang Y.-W., Kühn M., Sham T.K. // Surf. Sci. 1993. V. 293. P. 260–274.
- [6] Агеев В.Н., Афанасьева Е.Ю. // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 2217.
- [7] Зандберг Э.Я., Кнатько М.В., Палеев В.И., Пелехатый И.Д., Суцких М.М. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 19. С. 15.
- [8] Кнат'ко М.В., Paleev V.I., Lapushkin M.N. // Phys. Low-Dim. Struct. 1998. N 5/6. С. 85.
- [9] Кнатько М.В., Лапушкин М.Н., Палеев В.И. // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 4. С. 109.
- [10] Кнатько М.В., Лапушкин М.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. С. 379.
- [11] Schmutzler R.W., Hoshino H., Fischer R., Hensel F. // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. 1976. V. 80. P. 107.
- [12] Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 1524.
- [13] Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 1010.
- [14] Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д. // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1828.
- [15] Ageev V.N., Kuznetsov Yu.A., Potekhina N.D. // J. Phys. Condens. Matt. 2010. V. 22. P. 084005.
- [16] Кузнецов Ю.А., Лапушкин М.Н. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. В. 7. С. 333.
- [17] Агеев В.Н., Бурмистрова О.П., Кузнецов Ю.А. // ФТТ. 1987. Т. 29. С. 1740.
- [18] Воронин В.Б., Наумовец В.Г., Федорус А.Г. // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 15. В. 9. С. 523.
- [19] Ageev V.N. // Progr. Surf. Sci. 1994. V. 47. P. 55.
- [20] Madey T.E. // Surf. Sci. 1994. V. 299/300. P. 824.
- [21] Miao M.S., Brgoch J., Krishnapriyan A., Goldmann A.R., Kurzman J.A., Seshadri R. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 8183.
- [22] Koenig C., Christensen N.E., Kollar J. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. P. 6481.