

Полевая десорбция пленки калий–золото на вольфраме

© Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов

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

E-mail: bernatskii@ms.ioffe.rssi.ru, vpavlov@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 18 ноября 2003 г.)

С помощью полевой десорбционной микроскопии непрерывного режима, полевой эмиссионной микроскопии и времяпролетного масс-анализа продуктов полевой десорбции изучены процессы образования и разрушения сплавов и химических соединений золота с калием при их совместной адсорбции на вольфраме. Изучено влияние электрического поля на эти процессы. Обнаружено появление моноатомных и кластерных ионов калия и его соединений с золотом в слабых для полевой десорбции полях. Под влиянием химической реакции полевая десорбция калия обнаруживает автоколебания.

Работа выполнена при поддержке Российской государственной программы „Поверхностные атомные структуры“ (проект ГК № 1152).

Химические соединения золота со щелочными металлами обладают уникальными физическими и химическими свойствами [1–4]. Они имеют наибольшую составляющую ионной связи среди всех соединений металлов с металлами. Объем соединения намного меньше суммы объемов исходных компонентов и даже меньше объема одного из компонентов — щелочного металла. Электрические свойства соединений также необычны: в зависимости от состава и внешних условий они могут быть проводниками, полупроводниками или диэлектриками.

Необычность свойств соединений и сплавов золота со щелочными металлами особенно сильно должна проявляться на поверхности и на границах раздела фаз, где происходит резкое изменение структуры и числа соседних атомов золота и щелочных металлов. Среди проявлений таких особенностей можно отметить недавно обнаруженные увеличение скорости диффузии при облучении светом [5] и автоколебания ионного тока полевой десорбции [6].

Исследование пленок соединений золота со щелочными металлами представляет интерес и с точки зрения практических приложений, поскольку за счет небольшого изменения химического состава появляется возможность получения в одной пленке участков с проводимостью различного типа. Для нанотехнологии с использованием сканирующей туннельной и силовой микроскопии особый интерес представляет изучение влияния электрического поля на процессы роста и разрушения пленок.

1. Методика эксперимента

Эксперименты проводились с использованием сверхвысоковакуумного полевого эмиссионного микроскопа, который может работать в режимах полевой электронной и полевой десорбционной микроскопии, а также в режиме времяпролетного масс-анализа продуктов полевой десорбции. Для получения полевых десорбци-

онных изображений непрерывного режима в качестве изображающих веществ использовались калий и цезий. Давление остаточных газов в приборе не превышало 10^{-10} mm Hg. Эмиссионные изображения с экрана микроскопа и времяпролетные масс-спектры с экрана запоминающего осциллографа записывались на видеокамеру, а затем вводились в компьютер для обработки и анализа.

Пленка соединения золота с калием создавалась на поверхности вольфрамового острия из адсорбированных на нем атомов золота и калия. Калий наносился из промышленного прямонакального источника ИКО-34-9. Для нанесения золота были изготовлены источники из танталовой фольги. После обезгаживания источника с помощью прогрева в вакууме в него помещался кусок проволоки из золота чистотой 0.999. Для нанесения золота держатель острия поворачивался в положение, при котором вершина острия находилась напротив источника. Адсорбаты на поверхность острия наносились при комнатной температуре подложки.

Для определения поверхностной концентрации адсорбатов и контроля качества образующейся пленки измерялась работа выхода с помощью вольт-амперных характеристик полевой электронной эмиссии, анализировались полевые электронные и десорбционные изображения и масс-спектры полевой десорбции.

2. Результаты и их обсуждение

В масс-спектрах полевой десорбции, полученных непосредственно после адсорбции калия и золота, присутствовали сигналы только от одно- и многоатомных ионов калия (K^+ , K_2^+ , K_3^+).

Полевая десорбция калия с поверхности, на которой находилась смесь адсорбатов золото–калий, обнаруживала автоколебательные эффекты [6]. Эти эффекты состояли в периодических изменениях ионного тока и десорбционных изображений при постоянных условиях эксперимента. Изменения изображений заключались в

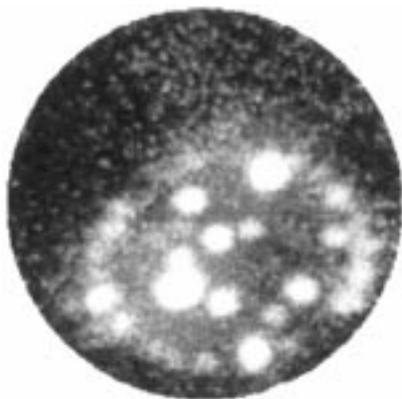


Рис. 1. Островки золота на грани (110) вольфрама. Полевое десорбционное изображение непрерывного режима. Изображающий адсорбат — цезий, изображающее поле $1.5 \cdot 10^7$ V/cm, $T = 500$ K.

периодическом появлении и исчезновении зон десорбции, их расширении, сужении, перемещении по поверхности острия и в локальных изменениях интенсивности десорбции. Колебания наблюдались при поверхностной концентрации золота меньше монослойной или вблизи края более толстой пленки золота.

Формирование пленки соединения золота с калием происходило при повышении температуры до 500–800 K и контролировалось по полевым электронным, полевым десорбционным изображениям и по масс-спектрам. Соответственно применялось три режима образования пленки: в отсутствие поля; в поле, десорбирующем калий, и в поле, необходимом для получения полевых электронных изображений. Изменялась также последовательность нанесения адсорбатов (сначала золото, потом калий и наоборот). Нанесение золота проводилось при разных углах поворота острия относительно источника золота. Золото наносилось либо на всю поверхность острия, либо на ее часть. В последнем случае при нагревании после нанесения золота наблюдались поверхностная диффузия золота с четким фронтом диффузии и образование островков перед фронтом. На полевых электронных изображениях пленка золота на вольфраме обладает слабым контрастом из-за близости работ выхода адсорбата и подложки; на полевых десорбционных изображениях непрерывного режима фронт диффузии и островки наблюдались гораздо лучше (рис. 1).

В экспериментах не было обнаружено заметного влияния последовательности нанесения адсорбатов и присутствия электрического поля на процесс формирования и качество образующейся пленки. Свойства пленки зависели только от количества адсорбированного золота. Как уже отмечалось, при полевой десорбции смеси адсорбатов золота и калия (десорбирующие поля $F < 10^8$ V/cm) наблюдались только ионы калия. После нагревания ($T > 500$ K) и последующего охлаждения до комнатной температуры в масс-спектрах полевой

десорбции появлялись сигналы от молекулярных ионов, содержащих атомы золота (рис. 2). Кроме того, такой прогрев, вызывающий образование пленки поверхностного соединения калий–золото, приводил к значительному увеличению скорости поверхностной диффузии атомов калия и повышению яркости полевых десорбционных изображений непрерывного режима.

Разрушение пленки и разложение химического соединения калий–золото электрическим полем исследовались с помощью наблюдения полевых десорбционных изображений непрерывного режима (рис. 3) и масс-анализа продуктов десорбции (рис. 2). Было обнаружено три стадии разрушения пленки. На первой стадии (поле 2–2.5 V/nm) в спектрах присутствовали только сигналы от ионов калия. На полевых десорбционных

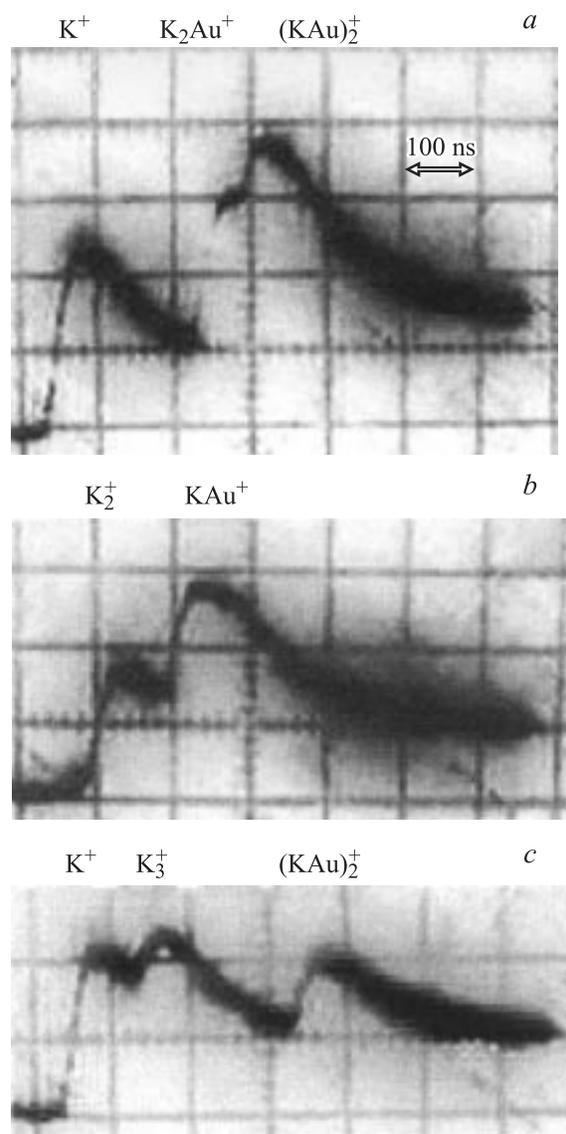


Рис. 2. Примеры масс-спектров продуктов десорбции пленки KAu при ее разрушении электрическим полем. Состав зарегистрированных ионов: *a* — K^+ , K_2Au^+ , $(KAu)_2^+$; *b* — K_2^+ , KAu^+ ; *c* — K^+ , K_3^+ , $(KAu)_2^+$.

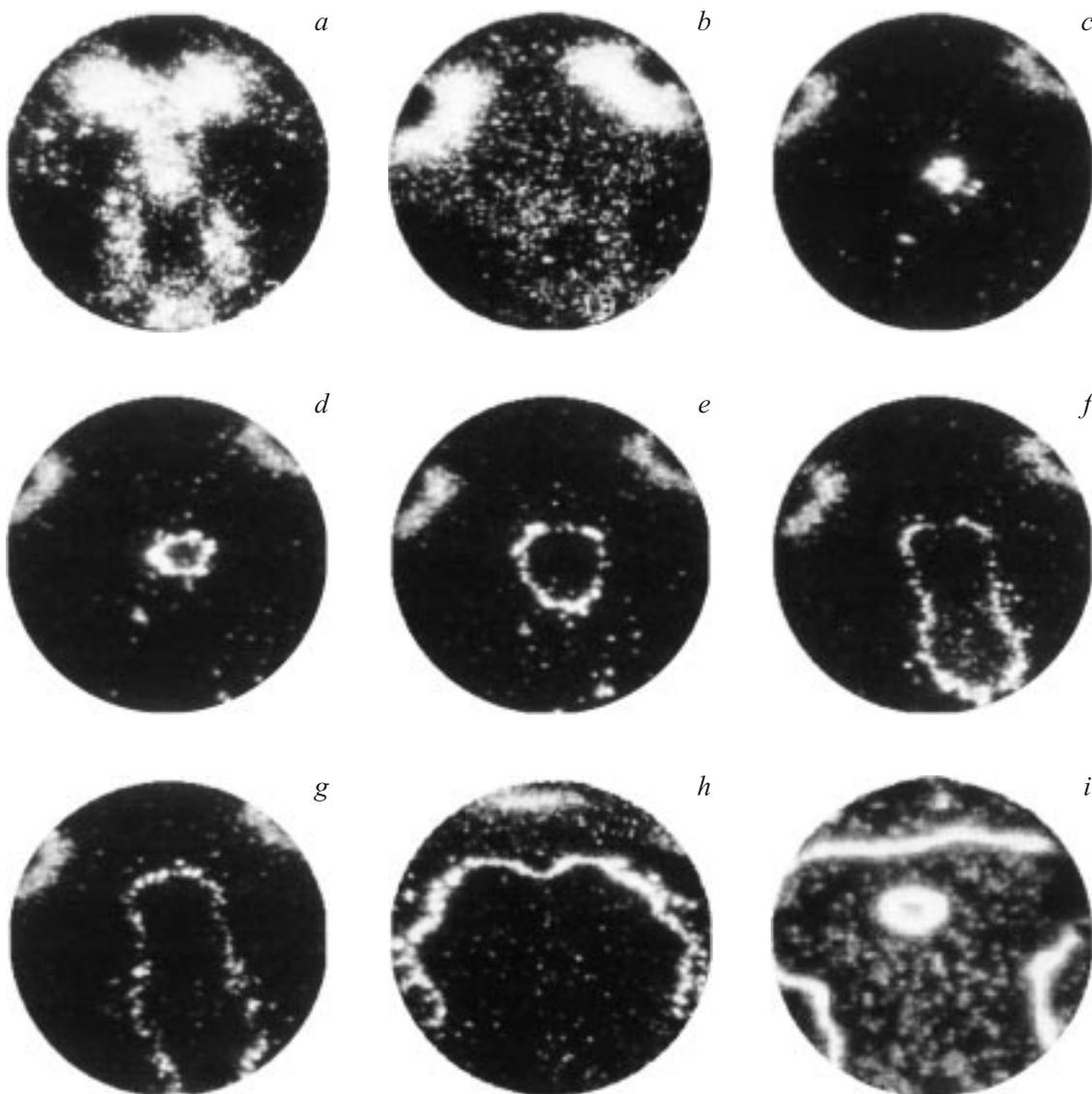


Рис. 3. Полевые десорбционные изображения непрерывного режима при разрушении пленки соединения KAu электрическим полем. Напряженность поля, V/nm : *a* — 2.5, *b* — 2.8, *c-f* — 4.0, *g, h* — 4.6, *i* — 5.2.

изображениях зона десорбции расходилась от центра изображения острия к его периферии при повышении напряжения, а при снижении приложенного напряжения двигалась в обратном направлении, и картина возвращалась к исходной (рис. 3, *a, b*). Такое поведение изображений характерно для полевой десорбции непрерывного режима щелочных металлов [7,8]. Этот цикл можно было повторять много раз без заметных изменений изображений. Данная стадия интерпретируется нами как десорбция калия, адсорбированного на поверхности пленки соединения золото–калий.

Вторая стадия проходила в полях 3–3.5 V/nm (т.е. на 20–30% бóльших, чем для первой стадии). Внешние проявления напоминали первую стадию разрушения: расходящийся фронт десорбции; в спектрах только ионы калия. Отличие состояло в меньшей интенсивности

десорбционного тока и более резкой границе зоны десорбции. Предполагается, что на этой стадии происходит извлечение и десорбция избыточных атомов калия, растворенных в пленке соединения KAu .

На следующей стадии, реализующейся в полях, примерно в 2 раза бóльших, чем первая стадия (4–6 V/nm), происходит разложение химического соединения и разрушение пленки. В масс-спектрах кроме сигналов от ионов калия появляются сигналы от молекулярных (кластерных) ионов, содержащих атомы калия и золота. На рис. 2 приведены примеры времяпролетных спектров, содержащих сигналы от кластерных ионов. Масса иона оценивается по времени пролета иона от острия до детектора, определяемому по фронту пика [9]. Частота появления какого-либо пика соответствует доле ионов данного сорта в десорбционном потоке. На большинстве

полученных осциллограмм присутствовали только пики от ионов калия. Количество кластерных ионов, содержащих атомы золота, не превышает нескольких процентов от числа ионов щелочного металла.

Разрушение пленки соединения КАu начинается при прохождении фронта десорбции, расходящегося от области максимального поля на вершине острия (рис. 3, *c–i*), и продолжается при повышении напряжения, что проявляется в десорбции ионов калия и кластерных ионов типа K_nAu_m по всей поверхности острия. На толстых пленках соединения наблюдался второй фронт разрушения соединения КАu (рис. 3, *i*). На полевом десорбционном изображении непрерывного режима начало разрушения пленки при повышении десорбирующего поля проявляется в возникновении яркого пятна в центре изображения (рис. 3, *c*), которое мгновенно превращается в быстро расходящееся кольцо (рис. 3, *d–f*). Когда кольцо разрывается на краю картины (рис. 3, *g*), движение фронта останавливается. Если поднимать десорбирующее напряжение, то фронт десорбции постепенно сдвигается к краям изображения (рис. 3, *i*) и уходит за край.

Наблюдаемые процессы можно объяснить следующим образом. При подъеме поля до значения, соответствующего рис. 3, *c*, адсорбированный калий со всей изображаемой поверхности острия удаляется и с вершины острия начинается десорбция калия и частично золота из пленки соединения КАu. Образуются три зоны на поверхности: 1) на вершине острия внутри кольца — частично разрушенное и обедненное калием соединение КАu, адсорбированный калий отсутствует; 2) вне кольца — неповрежденное соединение, диффундирующий с боковой поверхности острия калий десорбируется полем (время жизни адсорбированного калия в этой зоне мало) и до кольца не доходит; 3) на боковой поверхности острия — пленка соединения КАu с адсорбированным на поверхности калием. На границе первой и второй зон образуется ступенька (кольцо), усиливающая поле. Локальное усиление поля у ступеньки делает возможным разрушение пленки соединения не только в месте существования максимального поля на вершине острия (рис. 3, *c*), но и в области более слабых полей. Кольцо расширяется. Когда кольцо приближается к третьей зоне или смыкается с ней (рис. 3, *g*), появляется возможность поступления адсорбированного калия с боковой поверхности острия непосредственно в первую зону — зону обедненного калием поверхностного соединения. Энергия связи атомов калия с поверхностью и время жизни в зоне частично разрушенного соединения, по-видимому, больше, чем на поверхности исходного неповрежденного соединения, и калий с большей вероятностью доходит до ступеньки, двигаясь в первой зоне. В происходящих у ступеньки процессах (поверхностная диффузия, полевая десорбция, разложение и восстановление поверхностного соединения) устанавливается динамическое равновесие, и фронт десорбции стабилизируется (рис. 3, *g*).

При снижении напряжения разрушенная пленка частично восстанавливается за счет притока атомов калия с боковой поверхности острия. После нескольких циклов подъема и снижения напряжения (разрушения–восстановления пленки соединения) восстановление пленки заметно ухудшается, что может быть связано с удалением золота из десорбирующихся кластерных ионов. Исходная концентрация золота на вершине острия может быть восстановлена при нагревании до температуры поверхностной диффузии золота, но при этом с поверхности термически десорбируется весь калий.

Таким образом, на примере пленки КАu показано, что воздействием электрического поля можно изменить локальный состав (и, следовательно, электронные свойства) соединений золота со щелочными металлами. Изменения происходят за счет полевой десорбции атомарных и кластерных (молекулярных) ионов и могут быть обратимыми (при удалении только щелочного металла) или необратимыми (если десорбируются также кластерные ионы, содержащие атомы золота).

Авторы выражают благодарность В.И. Палееву за обсуждение результатов работы и полезные замечания.

Список литературы

- [1] W. Spicer, A.H. Sommer, J.C. White. Phys. Rev. **115**, 57 (1959).
- [2] W. Spicer. Phys. Rev. **125**, 1297 (1962).
- [3] R.E. Watson, M. Weinert. Phys. Rev. B **49**, 7148 (1994).
- [4] T.A. Rodriguez, J. Hrbek, Y.-W. Yang, M. Kuhn, T.K. Sham. J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 2029 (1993).
- [5] М.В. Кнатъко, В.И. Палеев, М.Н. Лапушкин. ЖТФ **68**, 104 (1998).
- [6] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. Письма в ЖТФ **26**, 22 (2000).
- [7] Д.П. Бернацкий, Ю.А. Власов, В.Г. Павлов. ЖТФ **57**, 2257 (1987).
- [8] D.P. Bernatskii, V.G. Pavlov. Phys. Low-Dim. Struct. **7**, 93 (1997).
- [9] Д.П. Бернацкий, Ю.А. Власов, В.Г. Павлов. Письма в ЖТФ **12**, 806 (1986).