

Фотоэмиссия системы K/W(100) в атмосфере O₂

© М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Lapushkin@ms.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 21 ноября 2016 г.)

Приведены результаты исследований совместной адсорбции калия и кислорода на W(100) методом пороговой фотоэмиссионной спектроскопии. Показано, что в процессе коадсорбции калия и кислорода на W(100) на первом этапе формируется металлическая пленка калия, которая на втором этапе преобразуется в диэлектрический слой со стехиометрией K₂O₂.

DOI: 10.21883/JTF.2017.07.44684.2105

Введение

Образование окислов щелочных металлов (ЩМ) на поверхности металлов и полупроводников изменяет каталитические и электронные свойства адсорбционной системы. Многочисленные исследования этого процесса стимулированы потребностью совершенствования технологий создания фотокатодов и поиском эффективных термоэлектрических преобразователей. Обычно изучение образования окислов ЩМ в адсорбированном слое проводят в процессе окисления предварительно адсорбированных пленок щелочного металла [1–5]. Эти исследования показали стадийность процесса окисления, связанную в первую очередь с особенностями адсорбции кислорода на пленке ЩМ и диффузии частиц в адсорбированном слое. Так, исследование адсорбции кислорода на предварительно адсорбированном слое калия с покрытием 0.89 монослоя (ML) на ZrC [6] показало, что окисление калия происходит в три этапа. На первом этапе происходит диссоциация кислорода и проникновение атомов O сквозь слой калия к подложке с образованием связей Zr–O. На втором этапе начинается окисление слоя калия, и на последнем этапе окисления образуются субоксиды K и Zr.

Стадийность процесса взаимодействия кислорода с адсорбированными атомами ЩМ имеет место и при адсорбции кислорода на предварительно адсорбированной пленке калия с покрытием $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [7] на платине. Адсорбция кислорода приводит к сжатию слоя калия, т.е. увеличению локальной концентрации атомов калия на 30%, а также, как и в предыдущем случае, к диссоциации кислорода и проникновению атомов кислорода к поверхности Pt с образованием связей как с атомами платины, так и калия. Аналогичные результаты взаимодействия кислорода с предварительно адсорбированным слоем ЩМ были показаны в [8] на примере адсорбции кислорода на монослойной пленке цезия на Mo(110), приводящей к разрыву связи между Cs и Mo и переносу заряда в область связи Cs–O.

В работах [1–4] определена связь стадийности окисления тонких пленок K, предварительно адсорбированных

на Ru(001), с изменением эмиссионных характеристик адсорбционной системы. Показано, что экспозиция в кислороде калиевых пленок толщиной несколько (1–5) ML приводит к изменению работы выхода (ϕ) системы. При этом малые экспозиции кислорода с достижением покрытий кислорода $\sim 0.6 \text{ ML}$ приводят к понижению работы выхода на $\sim 0.25 \text{ eV}$. Дальнейшая экспозиция в кислороде приводит к увеличению работы выхода на величину порядка $\sim 1 \text{ eV}$.

Исследования окисления калиевых пленок различными методами (термодесорбционной спектроскопией, ультрафиолетовой спектроскопией, спектроскопией тонкой структуры околорогового рентгеновского поглощения) показали, что на поверхности Ru(001) происходит образование термически устойчивого соединения со стехиометрией K₂O₂. Найдено, что на начальных стадиях окисления происходит образование приповерхностных ионов кислорода O²⁻, которые легко диффундируют в ультратонкие пленки калия. После насыщения пленки калия ионами O²⁻ происходит образование ионов O₂⁻ и O₂²⁻. При этом обе фазы сосуществуют.

В работах [9,10] найдено, что в процессе окисления калия на Si(001) образуется окисел K₂O₂. В [10] было определено, что в процессе окисления калия вблизи уровня Ферми образуется валентная зона с максимумом при 2.7 eV ниже уровня Ферми. Расчеты [11,12] показывают, что только для K₂O₂ характерно образование валентной зоны вблизи уровня Ферми, для других оксидов эта зона находится значительно глубже. Поверхностные состояния, согласно расчету [13], локализованы в первых двух поверхностных слоях.

Предварительная адсорбция щелочного металла или кислорода изменяет свойства адсорбционной системы. Так, в работе [14] найдено, что кислород не адсорбируется на поверхности MoS₂(0001). Однако предварительная адсорбция калия в исследованном диапазоне покрытий ($4 \cdot 10^{14} - 8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) приводит к адсорбции кислорода и к образованию окислов калия. В термодесорбционных спектрах после экспозиции слоя калия в кислороде наблюдается слет молекул K₂O, K₂O₂ и KO₂.

В [15] методом пороговой фотоэмиссионной спектроскопии была исследована адсорбция цезия на предварительно адсорбированный кислород на W(110). В процессе напыления цезия до покрытий, не превышающих 1.5 ML, было выявлено как изменение спектра собственных поверхностных состояний подложки, так и формирование новых поверхностных зон, вызванных адсорбцией цезия. Из работы можно сделать вывод, что при покрытии цезия больше 0.9 монослоя происходит металлизация слоя Cs, однако образования окислов ЦМ не зафиксировано.

Как следует из вышеприведенных исследований, окисная структура ЦМ образуется при адсорбции кислорода на предварительно адсорбированной пленке ЦМ, а процесс формирования окислов определяется диссоциацией кислорода, адсорбированного на пленке ЦМ, диффузией атомов кислорода в слое с этапным образованием окислов ЦМ.

Целью настоящей работы была проверка гипотезы, что необходимым условием начала образования слоя окислов ЦМ служит присутствие на поверхности адсорбата металлизированной пленки ЦМ. С этой целью в работе заменили последовательную адсорбцию ЦМ и кислорода на их совместную адсорбцию (коадсорбцию).

Настоящая работа является продолжением цикла работ по исследованию ультратонких пленок щелочных металлов толщиной не более нескольких монослоев, адсорбированных на различных металлических подложках [16–20], а именно посвящена исследованию окисления калия на поверхности W(100) при совместной адсорбции K и O₂ методом пороговой фотоэмиссионной спектроскопии (ПФС).

Методика ПФС при возбуждении фотоэмиссии *s*- и *p*-поляризованным светом оптического диапазона была использована для исследования электронной структуры окисной пленки калия на W(100). ПФС была ранее успешно применена при исследовании адсорбции щелочных металлов на различных металлических и полупроводниковых подложках [16–23]. С помощью ПФС найдены индуцированные адсорбцией поверхностные состояния [16,19,21–23], матричные элементы возбуждения фотоэмиссии поверхностных состояний и их модификация в процессе адсорбции щелочных металлов [16,18,21]. Были проведены исследования формирования интерметаллидов золота со щелочными металлами [17,24].

Использование света оптического диапазона для возбуждения фотоэмиссии позволяет исследовать процессы изменения электронной структуры вблизи уровня Ферми на поверхности и нескольких приповерхностных слоях [16–18]. ПФС обладает высокой чувствительностью к идентификации поверхностных состояний, так как нормальный к поверхности компонент электрического вектора *p*-поляризованного света возбуждает фотоэмиссию из поверхностных состояний, имеющих выделенное направление перпендикулярно поверхности поверхностного слоя. Параллельные компоненты электрического

вектора *s*- и *p*-поляризованного света возбуждают фотоэмиссию из объема твердого тела [21,25].

Эксперимент

Исследования проводились в сверхвысоковакуумной установке при дозированном напуске кислорода, которая позволяла поддерживать давление $P = 5 \cdot 10^{-8}$ Торр, давление остаточных газов было не хуже, чем $P = 1 \cdot 10^{-10}$ Торр. В качестве подложки использовали монокристалл W(100). При комнатной температуре и одновременном напуске кислорода на подложку напылялись пленки калия толщиной до 3 монослоев из атомарно-чистого источника. Характерное время напыления калия из калиевого источника составляло от 5 до 20 min, а экспозиция в 1 Langmuir кислорода достигалась за время порядка 100 s. Следовательно, число молекул кислорода, соударяющихся с поверхностью W(100) в единицу времени, было в несколько раз больше, чем число атомов K, падающих на поверхность, что позволяет предположить, что все атомы K смогут прореагировать с кислородом. Угол падения света на образец $\gamma = 45^\circ$. Детально методика эксперимента и подготовка образца описаны в [16,21,26].

Регистрировали спектральные зависимости интегральных фотоэмиссионных токов $I_p(h\nu)$ и $I_s(h\nu)$ при возбуждении соответственно *p*- и *s*-поляризованным светом в диапазоне энергий 1.5–3.6 eV для различных калиевых покрытий. В указанных экспериментальных условиях не наблюдается никаких временных изменений в спектрах фототока после прекращения напыления K, что указывает на стабильность получаемого адсорбционного покрытия.

На рис. 1 приведены спектральные зависимости фототоков $I_p(h\nu)$ и $I_s(h\nu)$ для различных времен напыления K, что соответствует разным экспозициям (*t*)

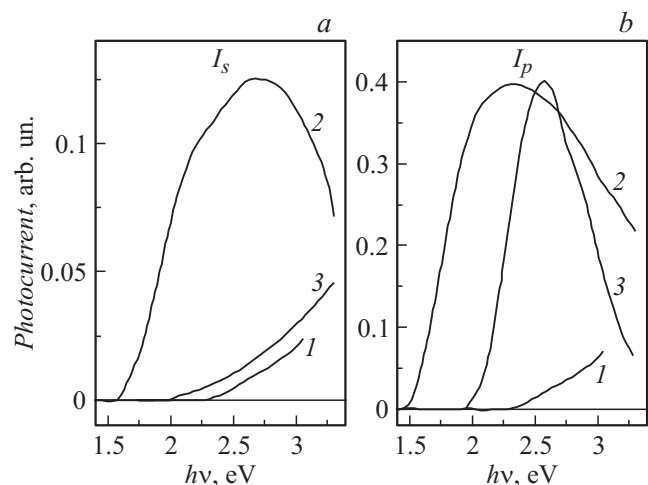


Рис. 1. Зависимости фотоэмиссионных токов $I_s(h\nu)$ (a) и $I_p(h\nu)$ (b) при возбуждении *p*-поляризованным светом при различных временах напыления калия: 1 — $0.5 t_{\min}$, 2 — t_{\min} , 3 — $3 t_{\min}$.

адсорбированной пленки. На графике t_{\min} соответствует времени достижения покрытия, отвечающего минимальному значению фотоэмиссионного порога поверхности. Зависимости фототоков $I_p(h\nu)$ и $I_s(h\nu)$ отличаются по интенсивности и форме, что было ранее получено для систем Cs/W(100), Cs/W(111), Cs/W(110) [19,21], Cs/Ag [22], Cs/Au [17] и K/W(100) [16].

При малых временах $t < 0.5t_{\min}$ фототоки $I_p(h\nu)$ и $I_s(h\nu)$ не имеют никаких особенностей. Фототок монотонно возрастает с увеличением энергии возбуждения. Этот результат согласуется с данными полученными в работе [15], показывающими, что зависимости фототоков $I_p(h\nu)$ и $I_s(h\nu)$ также не сильно отличаются друг от друга в области домонослойных покрытий $\theta < 0.8\theta_{\min}$. Это может указывать на то, что при малых домонослойных покрытиях щелочного металла не образуется поверхностных состояний.

Продолжение коадсорбции калия и кислорода приводит к изменениям в форме зависимостей фототоков. При этом изменения в $I_p(h\nu)$ и $I_s(h\nu)$ различны. Зависимости $I_p(h\nu)$ и $I_s(h\nu)$ постепенно из монотонно возрастающих кривых становятся кривыми с максимумом в районе $h\nu = 2.5\text{ eV}$. Дальнейшее формирование пленки при $\theta > t_{\min}$ приводит к уменьшению интенсивности фототока $I_s(h\nu)$ и постепенному сглаживанию формы зависимости $I_s(h\nu)$, а при $t > 2.5t_{\min}$ форма кривой спектра $I_s(h\nu)$ становится похожей на форму кривой спектра $I_p(h\nu)$ при малых временах напыления. При этом при больших временах напыления интенсивность и форма зависимости фототока $I_p(h\nu)$ практически не изменяются: происходит только сдвиг максимума фототока в сторону больших $h\nu$ при увеличении времени напыления.

Зависимость фототока вблизи порога фотоэмиссии описывается для металлов и полупроводников уравнением

$$I = k(h\nu - h\nu_0)^n, \quad (1)$$

где $h\nu_0$ — энергия фотоэмиссионного порога, n — показатель степени, k — постоянная.

Обработка экспериментальных результатов, согласно (1), позволила определить значение фотоэмиссионных порогов ($h\nu_{p0}$ и $h\nu_{s0}$) при возбуждении фотоэмиссии p - и s -поляризованным светом. На рис. 2 приведена зависимость энергий порога $h\nu_{p0}$ и $h\nu_{s0}$ от времени напыления калия. Из рис. 2 видно, что до покрытий, соответствующих минимальному значению энергии фотоэмиссионного порога — t_{\min} , зависимости $h\nu_{p0}$ и $h\nu_{s0}$ совпадают друг с другом, причем показатели степени $n_p = n_s = 2$. Такой показатель степени характерен для металлов, и этот факт может указывать, что значение фотоэмиссионных порогов совпадает со значением работы выхода адсорбционных систем щелочной металл/металл [16,17,19–22]. При временах напыления $t > t_{\min}$, зависимости $h\nu_{p0}$ и $h\nu_{s0}$ расходятся, изменяется показатель степени n_p , который увеличивается до значения, равного 3. Такое значение показателя степени

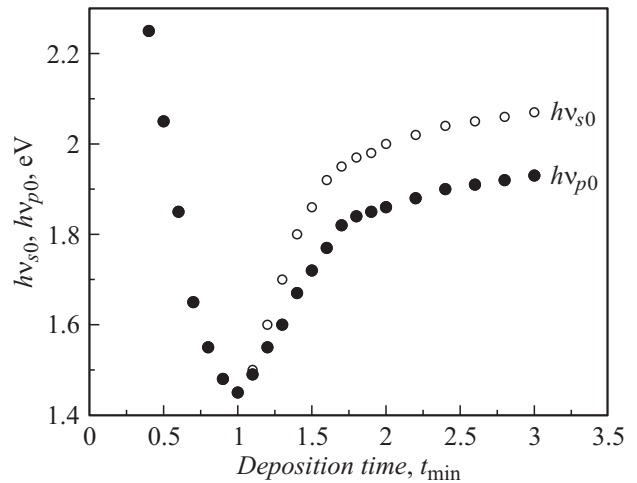


Рис. 2. Кривая зависимости изменения фотоэмиссионных порогов $h\nu_{p0}$ (2) и $h\nu_{s0}$ (1) от времени напыления атомов калия.

характерно для полупроводников. Появление разницы между $h\nu_{p0}$ и $h\nu_{s0}$ и изменение показателя степени n_p указывают на то, что при временах напыления, больших t_{\min} , вблизи поверхности начинает формироваться диэлектрическое (полупроводниковое) покрытие, а при временах, меньших t_{\min} , при коадсорбции кислорода и калия формируется пленка ЦМ.

Расхождение $h\nu_{p0}$ и $h\nu_{s0}$ отвечает характерному для полупроводников наличию двух фотоэмиссионных порогов, причем $h\nu_{p0}$ соответствует значению положения уровня Ферми (E_F) относительно уровня вакуума, а $h\nu_{s0}$ значению положению максимума валентной зоны (E_{VBM}) относительно уровня вакуума. Это заключение совпадает с выводами исследований адсорбции щелочных металлов на полупроводниковых поверхностях [17,18,20].

При времени напыления большем, чем $2t_{\min}$, значение фотоэмиссионного порога слабо изменяется, что может указывать на то, что полупроводниковое покрытие уже сформировано и происходит рост стехиометрической пленки.

Теоретическое рассмотрение процесса и обработка результатов

Использование отношения $I_p(h\nu)/I_s(h\nu)$ для выделения поверхностной фотоэмиссии, как это было сделано для металлических подложек [19,21–23], в случае полупроводников невозможно. Для отношения $I_p(h\nu)/I_s(h\nu)$ в случае полупроводников из уравнения (1), принимая во внимание показатели степени $n_p = 3$ и $n_s = 2$, а также вводя разность между фотоэмиссионными порогоми $\Delta = h\nu_{s0} - h\nu_{p0}$, можно получить следующее выражение:

$$\frac{I_p(h\nu)}{I_s(h\nu)} = \frac{1}{(h\nu - h\nu_{s0})} - \frac{2\Delta}{(h\nu - h\nu_{s0})^2} + \frac{\Delta^2}{(h\nu - h\nu_{s0})^3}. \quad (2)$$

Из уравнения видно, что получается гиперболическая зависимость с неопределенностью в области $h\nu_{s0}$, что не дает возможности описать в рамках этого выражения эмиссию из поверхностных состояний в случае несовпадения фотоэмиссионных порогов $h\nu_{p0}$ и $h\nu_{s0}$. Для описания поверхностной фотоэмиссии в этом случае необходимо определить из экспериментальных данных матричный элемент возбуждения поверхностной фотоэмиссии.

В теории пороговой фотоэмиссии, разработанной в [25], для фототоков $I_p(h\nu)$ и $I_s(h\nu)$ получены следующие выражения:

$$I_s = |K|^2(v - \nu_0)^{n_s}\theta(v - \nu_0) \frac{|E_s|^2(\cos \gamma)^2}{|\cos \gamma + \sqrt{\varepsilon - (\sin \gamma)^2}|^2} |M_3|^2, \quad (3)$$

$$I_p = |K|^2(v - \nu_0)^{n_p}\theta(v - \nu_0) \frac{|E_p|^2(\cos \gamma)^2}{\varepsilon |\cos \gamma + \sqrt{\varepsilon - (\sin \gamma)^2}|^2} \times \left\{ |M_1|^2 \varepsilon^2 (\sin \gamma)^2 + |M_2|^2 |\varepsilon - (\sin \gamma)^2| + 2 \sin \gamma \operatorname{Re} \left[M_1^* M_2 \varepsilon^* \sqrt{\varepsilon - (\sin \gamma)^2} \right] \right\}, \quad (4)$$

где $\theta(v - \nu_0)$ — функция Хэвисайда, ε — диэлектрическая постоянная подложки, $E_{s,p}$ — амплитуды падающих на поверхность световых волн, n_p и n_s — показатели степени, величина которых зависит от механизма фотовозбуждения [25]. M_1, M_2, M_3 — матричные элементы переходов под действием параллельных компонент E_i ($i = 2, 3$) и перпендикулярной компоненты E_i ($i = 1$) электрического вектора световой волны относительно поверхности, K — постоянная, в которую входят особенности плотности состояний вблизи E_F и особенности перехода электронов на границе металл/вакуум, γ — угол падения света на образец. Для изотропных материалов справедливо равенство $M_2 = M_3$ [25].

На рис. 3 представлено отношение $I_s(h\nu)/(h\nu - h\nu_0)^2$ для времени напыления калия $1.2t_{\min}$, которое характеризуется наличием плато в области $1.6 < h\nu < 1.9$ eV и резким спадом при $h\nu > 2.0$ eV. Зависимость $I_s(h\nu)/(h\nu - h\nu_0)^2$, как видно из уравнения 3, прямо пропорциональна величине матричного элемента M_3^2 , следовательно, при дальнейшей обработке данных мы можем использовать матричный элемент, как он изображен на рис. 3 кривая 2. Как было показано в [16,17,21–23], такие зависимости свидетельствуют об узкой зоне возбуждаемых состояний шириной порядка 0.3 eV. Полученные результаты показывают, что для матричного элемента M_3 можно записать

$$M_3 = m_3 \left(\theta(h\nu - h\nu_0) + (h\nu - h\nu_{\text{pls}}) \left(\left(\frac{\nu}{\nu_{\text{pls}}} \right)^{-q_s} - 1 \right) \right), \quad (5)$$

где m_3 — амплитуда матричного элемента, величина которой определяется плотностью состояний около E_F ,

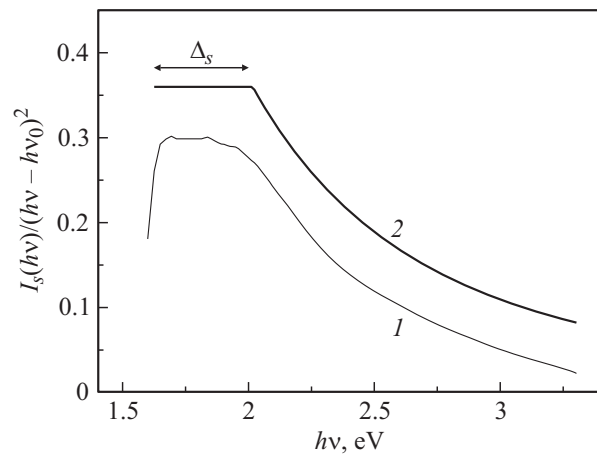


Рис. 3. Кривая зависимости отношения для $I_s(h\nu)/(h\nu - h\nu_0)^2$ (1) для времени напыления калия $1.2t_{\min}$. Вид матричного элемента M_3 (2).

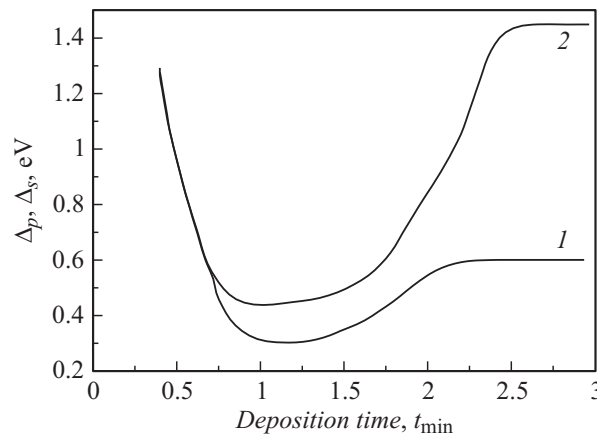


Рис. 4. Зависимость ширины плато Δ_p (1) и Δ_s (2) от времени напыления калия.

ν_{pls} — частота, при которой матричный элемент начинает убывать. В диапазоне $h\nu_0 \leq h\nu \leq (h\nu - h\nu_{\text{pls}})$ фототок описывается законом Фаулера, что указывает на постоянство плотности состояний ниже E_F , которые принимают участие в процессе фотоэмиссии. Показатель степени q_s указывает, как быстро уменьшается плотность электронных состояний. Для ширины плато Δ_s можно записать

$$\Delta_s = h\nu_{\text{pls}} - h\nu_0. \quad (6)$$

Методика определения параметров матричного элемента по измеренным зависимостям фототока детально описана в [16].

Аналогичную форму имеет матричный элемент M_1 :

$$M_1 = m_1 \left(\theta(h\nu - h\nu_0) + (h\nu - h\nu_{\text{plp}}) \left(\left(\frac{\nu}{\nu_{\text{plp}}} \right)^{-q_p} - 1 \right) \right), \quad (7)$$

где m_1 — амплитуда матричного элемента, величина которой определяется плотностью состояний около E_F ;

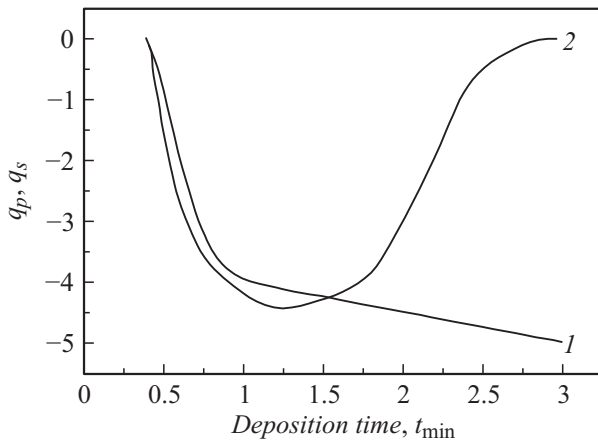


Рис. 5. Зависимость показателя степени q_s (1) и q_p (2) от времени напыления калия.

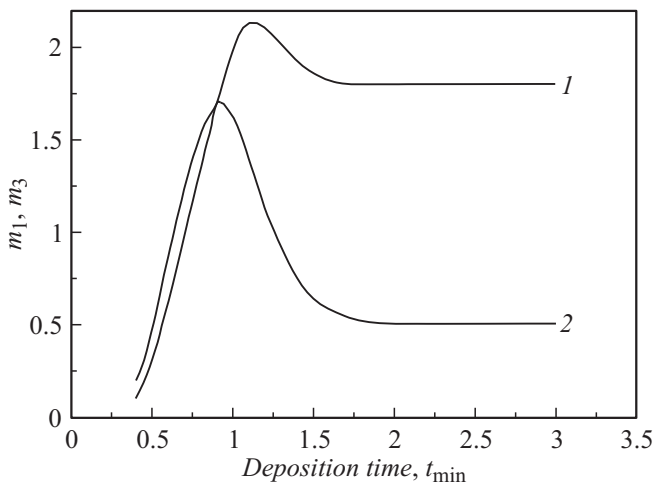


Рис. 6. Зависимость амплитуд матричных элементов m_1 (1) и m_3 (2) от времени напыления калия.

$\nu_{\text{рп}}$ — частота, при которой матричный элемент начинает убывать, показатель степени q_p указывает, как быстро уменьшается плотность электронных состояний. Для ширины плато Δ_p по аналогии с Δ_s можно записать

$$\Delta_p = h\nu_{\text{рп}} - h\nu_0, \quad (8)$$

M_1 можно получить из уравнения (3), зная вид зависимости M_3^2 по методике, описанной в [16]. Матричный элемент M_1^2 связан с возбуждением фотоэмиссии перпендикулярной компоненты E_1 электрического вектора световой волны p -света, который определяет возбуждение поверхностных состояний, локализованных перпендикулярно к поверхности.

На рис. 4–6 приведены параметры матричных элементов M_1 и M_3 , полученных в результате обработки экспериментальных данных по методике [16]. На рис. 4 представлены изменение параметров величины плато Δ_p и Δ_s матричных элементов M_1 и M_3 .

Видно, что величина плато уменьшается с временем напыления калия синхронно для M_1 и M_3 до $\sim 0.6t_{\text{min}}$. При дальнейшей экспозиции в потоке калия и кислорода величина плато Δ_p становится заметно меньше, чем та же величина для Δ_s . При времени $t > 1.2t_{\text{min}}$ величины плато Δ_p и Δ_s начинают возрастать, и при $t > 2.25t_{\text{min}}$ они остаются неизменными. При этом величина плато Δ_p становится практически первоначальной, а величина плато Δ_s в ~ 2.5 раза меньше, чем первоначальная. Отметим, что поведение плато Δ_s практически совпадает с поведением Δ_s при адсорбции К на W [16].

Похожим образом ведут себя и показатели степени q_s и q_p (рис. 5). До времени напыления калия $t \sim 0.6t_{\text{min}}$ они синхронно убывают, а при дальнейшем увеличении покрытия показатель степени q_p продолжает убывать, а показатель степени q_s возрастает до первоначальных значений.

На рис. 6 приведено изменение амплитуд матричных элементов m_1 и m_3 . До времени напыления калия $t \sim 0.8t_{\text{min}}$ амплитуды синхронно возрастают, а после достижения максимальных значений амплитуды убывают до $t \sim 1.6t_{\text{min}}$, после чего амплитуды m_1 и m_3 остаются неизменными.

Обсуждение результатов

На рис. 7 представлена качественная схема изменения плотности объемных и поверхностных электронных состояний при коадсорбции кислорода и калия на вольфраме, которую можно составить из анализа поведения матричных элементов M_1 и M_3 от калиевого покрытия и изменения фотоэмиссионных порогов. Ранее было показано, что форма матричного элемента отражает плотность занятых состояний для объемных состояний (M_3) и поверхностных состояний (M_1) [16,21]. Связь между формой матричного элемента и распределением электронной плотности состояний становится более простой для классических зависимостей фототока от энергии возбуждающего света: квадратичной в случае металлов и кубической в случае полупроводников. В случае металлов можно в первом приближении считать, что $\rho(E) \sim \text{const}$, а для полупроводников $\rho(E) \sim \sqrt{E}$. Отметим также, что вследствие интегрирующего эффекта по всем кинетическим энергиям вылетающих фотоэлектронов в случае ПФС не видны особенности в распределении занятых состояний $\rho(E)$. Также следует заметить, что большие значения q указывают на резкий спад в $\rho(E)$ при больших энергиях связи [16]. Поэтому ширина поверхностной и объемной зон электронных состояний будет прямо связана с Δ . Величина m прямо пропорциональна величине плотности электронных состояний. Отсутствие спада для поверхностной и объемной плотностей состояний, например, при $0.5t_{\text{min}}$ связано с тем, что мы не регистрируем фототок при энергиях фотонов, больших 3.6 eV.

По тому, как изменяются параметры матричных элементов возбуждения фотоэмиссии M_1 и M_3 от

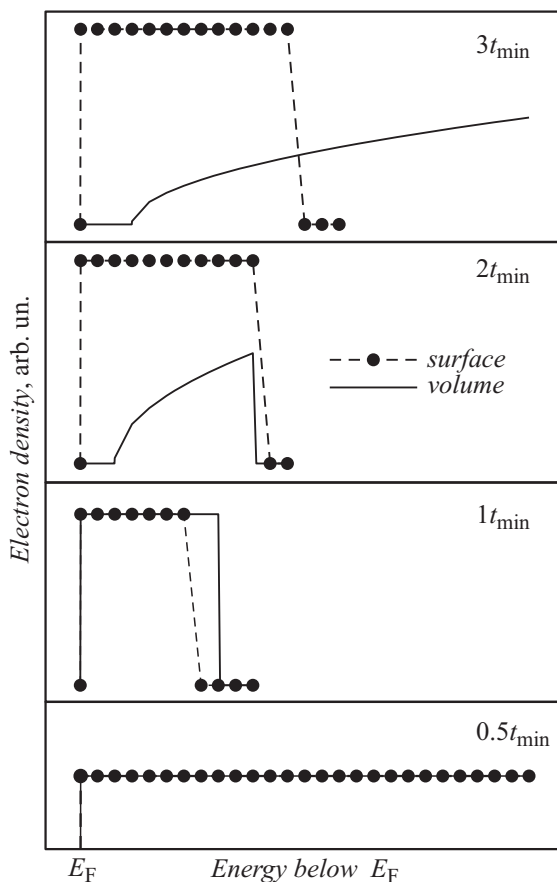


Рис. 7. Качественная схема изменений в зоне поверхностных и объемных состояний от времени напыления атомов калия.

покрытия и как изменяется показатель степени n_p и n_s от покрытия можно предположить, как происходит формирование пленки при совместной адсорбции калия и кислорода на W . Надо отметить, что параметры матричного элемента M_3 от времени напыления калия ведут себя схожим образом, как и в системе K/W [16], что не происходит для матричного элемента M_1 . Кроме того, форма матричного элемента M_1 в системе K/W резко отличается от нашего случая. Из квадратичной ($n_p = n_s = 2$) зависимости фототоков $I_p(h\nu)$ и $I_s(h\nu)$ до времени $t < t_{\min}$ и одинаковой зависимости изменения параметров матричных элементов M_1 и M_3 можно сделать вывод, что фотоэмиссия при $t < t_{\min}$ происходит из металлических состояний. Следовательно, при $t < t_{\min}$ в процессе коадсорбции калия и кислорода на поверхности вольфрама формируется металлическая пленка калия. Также можно предположить, что адсорбция кислорода и калия происходит на различных адсорбционных местах и взаимодействие между адсорбатом и подложкой намного сильнее, чем между калием и кислородом.

Уменьшение размеров плато Δ_p и Δ_s и рост показателей степени q_s и q_p указывают на то, что подавляется зона состояний, которая была активна при малых временах напыления калия, т. е. происходит подавление зоны поверхностных состояний W . Схожесть поведения

параметров матричных элементов возбуждения фотоэмиссии M_3 для K/W и $K/O/W$ позволяет с некой долей вероятности предположить, что t_{\min} соответствует напылению одного монослоя K . Это может свидетельствовать о том, что при коадсорбции кислорода и калия на вольфраме в условиях эксперимента более энергетически выгодным является образование на поверхности монослойной пленки калия, а не слоя адсорбированного кислорода. Только после образования пленки начинается процесс образования окислов калия. Возможно, это связано с характером адсорбции кислорода на вольфраме и на пленке калия при комнатной температуре после достижения пленкой по мере роста концентрации калия на поверхности вольфрама определенной структуры. В последнем случае адсорбция кислорода, как следует из ранее выполненных исследований, диссоциативная, образующиеся в процессе адсорбции на поверхности пленки калия атомы кислорода начинают взаимодействовать с новообразованной адсорбционной системой как в [6–8].

Все значительные отличия в изменении параметров матричных элементов возбуждения фотоэмиссии M_1 и M_3 происходят при времени экспозиции $t > t_{\min}$, когда на поверхности начинает формироваться неметаллическое (диэлектрическое и, скорее всего, имеющее полупроводниковый характер) покрытие. На неметаллический характер формируемого покрытия указывает как кубический характер зависимости фототока при возбуждении фотоэмиссии p -поляризованным светом, так и появление разницы в фотоэмиссионных порогах при возбуждении фотоэмиссии s - и p -поляризованным светом. Значение фотоэмиссионного порога при возбуждении фотоэмиссии s -поляризованным светом равно значению энергии $E_{\text{ВМ}}$ относительно уровня вакуума, а значение фотоэмиссионного порога при возбуждении фотоэмиссии p -поляризованным светом равно значению E_F относительно уровня вакуума. Это указывает на то, что у нас происходит образование соединения K_xO_y , имеющего полупроводниковые свойства. Формируемая валентная зона K_xO_y достаточно узкая, на что указывает малость параметров плато матричных элементов Δ и Δ_s и большие абсолютные значения показателей степени матричных элементов q_s и q_p . Это позволяет нам предположить, что формируется зона ниже уровня Ферми, имеющая ширину не более ~ 0.5 eV, в отличие от результатов [15], где зона поверхностных состояний была сформирована при энергиях связи ~ 0.7 – 1.6 eV.

Стабилизация параметров матричных элементов возбуждения фотоэмиссии M_1 и M_3 происходит при времени напыления $t > 2.2 t_{\min}$. Это можно связать с формированием следующих слоев K_xO_y . Необходимо отметить, что дальнейший рост пленки окислов ЩМ после формирования первого окисного слоя не требует первичного образования металлической пленки калия, т. е. при коадсорбции кислорода и калия на поверхности окисла K_xO_y в отличие от коадсорбции на поверхности W , происходит реакция окисления калия между коадсорбированными атомами кислорода и калия.

Зона объемных состояний соответствует определенной в работе [10] и результатам расчетов [11,12]. На этом основании можно полагать, что при коадсорбции калия и кислорода на вольфраме образуется соединение K_2O_2 , как это было найдено ранее в работах [2,9,10].

Этапность образования полупроводникового слоя на металлах, заключающаяся в первичном образовании металлической пленки ШМ и последующем формировании полупроводникового слоя, а также соответствующие этой этапности зависимости параметров фотоземиссии получены при формировании интерметаллических пленок CsAu, NaAu при их исследовании методом ПФС [2,3]. Отметим, что резкое изменение параметров M_3 от покрытия указывает на малую глубину выхода фотоэлектронов из формируемой системы. Нам неизвестны литературные данные о глубине выхода фотоэлектронов с энергией меньше 2.0 eV. Можно полагать, что фотоэлектроны при возбуждении фотоземиссии параллельной к поверхности компоненты электрического вектора s - и p -поляризованного света вылетают из нескольких ближайших слоев к поверхности.

Экспериментальные данные дают нам основание утверждать, что слой K_2O_2 окончательно формируется к времени напыления $t = 2.5 t_{\min}$. При временах напыления $t < 2.5 t_{\min}$, возможно, на поверхности представлены окислы другой стехиометрии, о чем может свидетельствовать корреляция изменения параметров матричного элемента M_3 с изменением фотоземиссионного порога $h\nu_{s0}$. В работах [1,2,8] не наблюдается появления новых пиков вблизи уровня Ферми или максимума валентной зоны в процессе окисления пленок щелочных металлов. Возможно, это связано с меньшей чувствительностью к поверхностным состояниям фотоземиссии при возбуждении ее УФ- светом по сравнению с возбуждением светом видимого диапазона.

Заключение

Исследована пороговая фотоземиссия адсорбированного слоя при адсорбции калия на вольфраме в присутствии кислорода при различных временах напыления калия. Полученные пленки после прекращения напыления калия стабильны во времени. Найдена зависимость фотоземиссионных порогов $h\nu_{s0}$ и $h\nu_{p0}$ при возбуждении s - и p -поляризованным светом от времени напыления калия. Найдено, что при $t \sim t_{\min}$ изменяется показатель степени с 2 до 3 при возбуждении фотоземиссии p -поляризованным светом, что прямо указывает на этапность процесса формирования адсорбционного слоя — на первом этапе до $t \sim t_{\min}$ формируется металлическая пленка калия, а на втором этапе диэлектрический (полупроводниковый) слой.

Исследовано формирование поверхностной и объемной зоны в процессе коадсорбции калия и кислорода на вольфраме и показано, что при $t \sim t_{\min}$ начинают формироваться зоны поверхностных и объемных состояний

окисла калия, а при $t > 2.2 t_{\min}$ они сформированы и далее практически не изменяются.

Показано, что при коадсорбции калия и кислорода происходит изменение параметров матричного элемента при возбуждении фотоземиссии s -поляризованным светом. Найдена корреляция изменения матричного элемента M_3 и изменения фотоземиссионного порога $h\nu_{s0}$. Изменение параметров матричного элемента M_3 при коадсорбции калия и кислорода указывает на малую глубину выхода фотоэлектронов порядка несколько атомных слоев и отражает процесс формирования окисной пленки.

Показано, что с увеличением экспозиции калия происходит изменение матричного элемента M_1 поверхностной фотоземиссии при возбуждении p -поляризованным светом, которое отражает формирование узкой поверхностной зоны ниже уровня Ферми, соответствующей поверхностным состояниям K_2O_2 .

Таким образом, можно заключить, что на первой стадии коадсорбции калия и кислорода при времени напыления $t < t_{\min}$ происходит формирование металлического (калиевого) покрытия. На второй стадии в диапазоне $t_{\min} < t < 2.2 t_{\min}$ происходят значительные изменения в фотоземиссии в системе $K/O/W$, которые связаны с формированием пленки окисла калия K_2O_2 . При дальнейшей коадсорбции кислорода и калия при $t > 2.2 t_{\min}$ происходит рост сформированной пленки окисла K_2O_2 .

Список литературы

- [1] Hrbek J., Yang Y.W., Rodriguez J.A. // Surf. Sci. 1993. Vol. 296. P. 164–170
- [2] Hrbek J., Sham T.K., Shek M.L., Xu G.Q. // Langmuir. 1992. Vol. 8. N 10. P. 2461–2472.
- [3] Rodriguez J.A., Hrbek J., Kuhn M., Sham T.K. // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. N 18. P. 4737–4744.
- [4] Ayooob M., Hegde M.S. // Surf. Sci. 1983. Vol. 133. N 2–3. P. 516–532.
- [5] Drnec J., Harrington D.A. // Surf. Sci. 2014. Vol. 630. N 1. P. 9–15.
- [6] Ozawa K., Noda T., Nakane T., Edamoto K., Tanaka S. // Surf. Sci. 1999. Vol. 438. N 1–3. P. 223–230.
- [7] Pirug G., Bonzel H.P., Brodén G. // Surf. Sci. 1982. Vol. 122. N 1. P. 1–20.
- [8] Soukiassian P., Roubin P., Cousty J., Riwan R., Lecante J. // J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 1985. Vol. 18. N 24. P. 4785–4794.
- [9] Krix D., Nienhaus H. // J. Phys. Chem. 2014. Vol. 141. N 7. P. 074711.
- [10] Wu J.X., Ma M.S., Zheng H.G., Yang H.W., Zhu J.S., Ji M. R. // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60. N 24. P. 17102–17106.
- [11] Nandy A.K., Mahadevan P., Sarma D.D. // Molecular Simulation. 2012. Vol. 38. N 14–15. P. 1308–1314.
- [12] Nandy A.K., Mahadevan P., Sarma D.D. // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 84. N 3. P. 035116.
- [13] Корабельников Д.В., Журавлёв Ю.Н., Алейникова М.В. // Журн. структ. хим. 2012. Т. 53. № 4. С. 652–657.
- [14] Papageorgopoulos C., Kamaratos M., Kennou S., Vlachos D. // Surf. Sci. 1992. Vol. 277. N 3. P. 273–281.

- [15] Андронов А.Н., Бенеманская Г.В., Дайнека Д.В., Франк-Каменецкая Г.Э. // ФТТ. 1997. Т. 39. Вып. 9. С. 1683–1686.
- [16] Кнатько М.В., Лапушкин М.Н., Палеев В.И. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 9. С. 105–111.
- [17] Knat'ko M.V., Lapushkin M.N., Paleev V.I. // Phys. Low-Dimensional Structur. 2001. Vol. 9–10. P. 57–66.
- [18] Кнатько М.В., Лапушкин М.Н., Палеев В.И. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 10. С. 48–54.
- [19] Benemanskaya G.V., Burmistrova O.P., Lapushkin M.N. // Phys. Lett. A. 1989. Vol. 137. N 3. P. 139–143.
- [20] Benemanskaya G.V., Frank-Kamenetskaya G.E., Lapushkin M.N. // Surf. Sci. 1995. Vol. 331–333. Part A. P. 552–556.
- [21] Бенеманская Г.В., Лапушкин М.Н., Урбах М.И. // ЖЭТФ. 1992. Т. 102. Вып. 5(11). С. 1664–1673.
- [22] Liebsch A.A., Benemanskaya G.V., Lapushkin M.N. // Surf. Sci. 1994. Vol. 302. N 3. P. 303–313.
- [23] Benemanskaya G.V., Lapushkin M.N., Urbakh M.I. // Phys. Low-Dimensional Structur. 1994. Vol. 45. P. 13–18.
- [24] Knat'ko M.V., Lapushkin M.N., Paleev V.I. // Phys. Low-Dimensional Structur. 1999. Vol. 5–6. P. 85–94.
- [25] Бродский А., Урбах М.И. Электродинамика границ раздела металл-электролит. М.: Наука, 1989. 296 с.
- [26] Бенеманская Г.В., Бурмистрова О.П., Лапушкин М.Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1646–1651.