

13,03

Электронно-стимулированная десорбция атомов лития из слоев лития на поверхности Li_xAu_y

© Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин

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

E-mail: lapushkin@ms.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 27 мая 2021 г.

В окончательной редакции 27 мая 2021 г.

Принята к публикации 2 июня 2021 г.

Впервые созданы полупроводниковые 2D-слои Li_xAu_y на поверхности золота, напыленного на вольфрамовую подложку. Исследованы процессы электронно-стимулированной десорбции атомов Li в системе $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Au}_y/\text{Au}/\text{W}$. Показано, что процессы электронно-стимулированной десорбции происходят в монослой Li и ближайшем к нему слое Li_xAu_y . Предложена модель электронно-стимулированной десорбции атомов Li в системе $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Au}_y/\text{Au}/\text{W}$.

Ключевые слова: электронно-стимулированная десорбция, литий, золото, полупроводник, интерметаллид.

DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51460.127

1. Введение

Облучение электронами поверхности твердого тела может приводить к десорбции атомов и ионов, что открывает возможности для исследования поверхности. Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) атомов наблюдается только с поверхности полупроводников и изоляторов при энергии возбуждающих ЭСД электронов менее 200 eV. С поверхности металлов электронно-стимулированная десорбция атомов не наблюдается, так как происходит быстрая релаксация возбужденных состояний, которое не позволяет за это время десорбироваться атому. Поэтому с помощью метода ЭСД возможно производить исследования перехода металл–полупроводник (диэлектрик) для адсорбированных слоев и 2D-слоев нанесенных на поверхность. Ранее с помощью ЭСД исследована адсорбция атомов щелочных металлов на различных поверхностях интерметаллидов щелочных металлов (CsAu , NaAu , KAu) [1–4].

Интерметаллиды золото-щелочной металл известны еще с середины прошлого века [5]. Интерметаллиды щелочных металлов с золотом вызывают к себе интерес, так как в них золото выступает в роли аниона [6], а не катиона как в большинстве соединений золота. Еще более удивительным является то, что в ряде случаев интерметаллиды щелочных металлов с золотом могут образовывать полупроводниковые соединения. Процесс синтеза интерметаллидов может происходить не только при высоких температурах, но и при комнатной температуре при напылении атомов щелочных металлов на поверхность золота. Формирование интерметаллида при напылении атомов щелочных металлов на поверхность приводит к созданию 2D-пленок интерметаллида с толщиной от одного монослоя интерметаллида и более.

Интерметаллид CsAu является полупроводником, что было показано как для массивных образцов [5,7,8], так и для 2D-пленок интерметаллида [2,9]. Расчеты методом функционала плотности (DFT) показывают, что интерметаллид CsAu является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.6 eV [10]. Расчеты методом функционала плотности электронной структуры для интерметаллидов LiAu , KAu , NaAu [11], NaAu_2 [12], LiAu_5 , NaAu_5 , KAu_5 [13] показывают, что эти интерметаллиды являются металлами. Однако ряд экспериментов, выполненных с помощью метода ЭСД, показывают, что 2D-пленки интерметаллидов K_xAu_y [1] и Na_xAu_y [2], полученным при $T = 300$ K, являются полупроводниками. Причем стоит отметить, что полученный при $T \sim 1000$ K интерметаллид Na_xAu_y [14] является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.7 eV. Также было показано, что и полученный при $T \sim 1000$ K интерметаллид K_xAu_y является полупроводником [4].

Процесс формирования интерметаллидов щелочных металлов с золотом при температурах близких к комнатным происходит в несколько стадий. При напылении на золото пленки щелочного металла менее одного монослоя не происходит диффузии атомов щелочных металлов в золото и, следовательно, не происходит формирование интерметаллида золото-щелочной металл. При напылении на поверхность золота дозы щелочного металла более одного монослоя приводит к диффузии атомов щелочного металла в золото с формированием интерметаллидов золото-щелочной металл различной стехиометрии. Следует отметить, что при таком способе создания интерметаллида на поверхности всегда будет присутствовать монослой щелочного металла.

В [15] показано, что пленка $\text{Li}-\text{Au}$, полученная при насыщении атомами Li пленки золота толщиной

5 монослоев, имеет металлический характер. Этот факт подтверждается рассчитанным металлическим характером соединения Li_xAu_y [11,13].

Исследованиям адсорбции атомов Li на золоте и их взаимодействию было уделено меньше всего внимания по сравнению с исследованиями адсорбции других щелочных металлов на золото. Так, например, в [16] было показано формирование сплава Au–Li в золотом электроде в электрохимической ячейке, с электролитом, в составе которого содержится LiPF_6 . В последние годы началось исследование Au_xLi_y нанобъектов, например, в [17] созданы наночастицы LiAu с размером 5 nm и были исследованы колебательные свойства этих наночастиц. Фазовая диаграмма системы Au–Li была опубликована в [18].

Целью настоящей работы было создать 2D-пленку интерметаллида Li_xAu_y , детально рассмотреть физические процессы, протекающие при облучении электронами системы Li/Li_xAu_y, и на этой основе предложить модель ЭСД атомов Li в этой системе.

2. Эксперимент

2.1. Материалы

В качестве подложки исследуемых образцов использовались вольфрамовые ленты. Ленты предварительно прогревали при 1800 K в атмосфере кислорода при давлении $1 \cdot 10^{-6}$ Торр в течение 3 h. Золото напыляли на ленту при 300 K из прямонакальной вольфрамовой трубки, в которую были помещены куски золотой фольги с чистотой 99.99%. Литий напыляли на ленту при $T = 300$ K из прямонакального испарителя путем термического восстановления окиси лития алюминием. Концентрация атомов лития на поверхности ленты определялась по времени напыления постоянным потоком, интенсивность которого измерялась по току поверхностной ионизации на Ir ленте, и составляла в монослое атомов лития $1.0 \cdot 10^{15}$ atom/cm². Концентрация напыленного Au определялась по времени напыления при постоянном потоке Au, который калибровался с помощью термодесорбционной спектроскопии, и составляла в монослое атомов золота $1 \cdot 10^{15}$ atom/cm². Эксперименты были выполнены при 300 K.

2.2. Приготовление образцов

Использовались два способа приготовления образцов. В первом случае, на чистую вольфрамовую ленту при комнатной температуре напыляли фиксированное количество золота, после чего напыляли необходимое для измерений ЭСД варьируемое количество атомов лития. После проведения измерений поверхность вольфрама очищалась и приготавливалась заново. Во втором случае, на чистую вольфрамовую ленту при комнатной температуре напыляли необходимое для измерений ЭСД варьируемое количество золота, после чего напыляли

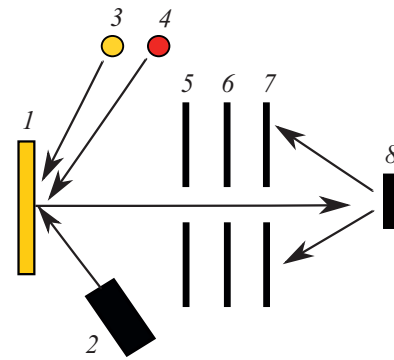


Рис. 1. Схема эксперимента. 1 — образец, 2 — источник электронов, 3 и 4 — Au и Li испарители, 5, 6 — электроды, задерживающие ионы, десорбирующихся при электронном облучении образца, 7 — коллектор ионов, 8 — поверхностная ионизационная лента.

фиксированное количество атомов лития. После проведения измерений поверхность вольфрама также очищалась и готовилась заново.

2.3. ЭСД

Предлагаемые в данной работе исследования проведены сверхвысоковакуумной установке „Спектрометр ЭСД“, схема эксперимента приведена на рис. 1. Давление остаточных газов в установке не превышало $5 \cdot 10^{-10}$ Торр. Эксперименты проводили при $T = 300$ K.

Вольфрамовую ленту с нанесенным на нее слоем Li_xAu_y облучали пучком электронов с энергией в диапазоне 0–200 eV. Десорбирующиеся при этом атомы Li ионизировались на нагретой до $T = 2000$ K иридиевой ленте. Вероятность поверхностной ионизации атомов Li на иридии при такой температуре равна единице [19].

ЭСД атомов характеризуется величиной выхода ЭСД q , равной отношению плотности десорбирующегося потока атомов к плотности потока возбуждающих ЭСД электронов. Установка „Спектрометр ЭСД“ позволяла регистрировать выход ЭСД атомов цезия q , измерять зависимость этого выхода q от энергии возбуждающих электронов, количества нанесенного на подложку Li и золота.

3. Результаты и обсуждение

ЭСД атомов Li с поверхности одного монослоя Au напыленного на W(100) не наблюдается ни при каких покрытиях Li, т.е. не происходит реакции атомов лития с атомами золота в монослойной пленке Au на W(100). Это согласуется с ранее полученными результатами по исследованию адсорбции атомов Na, K и Cs на монослойной пленке золота, когда ЭСД атомов щелочных металлов не наблюдается [4–6] и исследованиями адсорбции атомов натрия и цезия на пленках золота, напыленных на вольфрам [20]. Если же нанесено покрытие

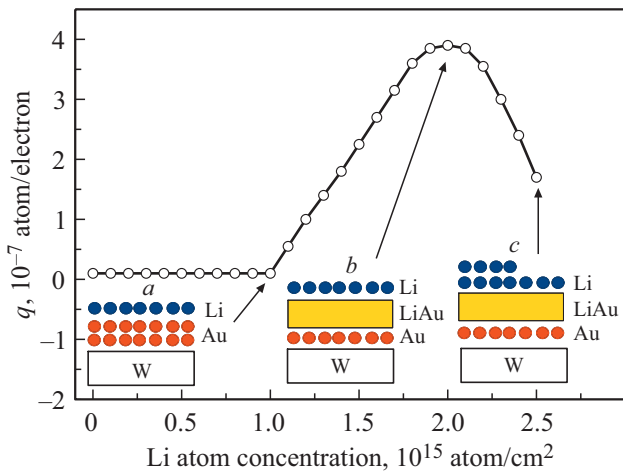


Рис. 2. Выход q атомов Li при ЭСД с вольфрама, покрытого двумя монослоями золота, при $T = 300$ К в зависимости от концентрации адсорбированного лития n_{Li} для энергии бомбардирующих электронов 64 eV. Схемы при напылении Li и Au на W: *a* — для 2 монослоев Au и 1 монослоя Li; *b* — для 2 монослоев Au и 2 монослоев Li с образованием 2D-слоя LiAu; *c* — для 2 монослоев Au и 2.5 монослоев Li с образованием 2D-слоя LiAu.

Au больше, чем 1 монослой, то при напылении атомов лития, возможно, зарегистрировать ЭСД атомов лития.

На рис. 2 показана зависимость выхода ЭСД $q(n_{Li})$ атомов Li с поверхности W, покрытого двумя монослоями Au, при $T = 300$ К от поверхностной концентрации Li, адсорбированного на поверхности Au/W. При дозе напыления атомов лития менее, чем $1.0 \cdot 10^{15} \text{ atom/cm}^{-2}$ (1 монослой), ЭСД атомов Li не наблюдается и не формируется соединение Li_xAu_y (схема *a* на рис. 2). При дозе напыления атомов лития больше, чем $1.0 \cdot 10^{15} \text{ atom/cm}^{-2}$ (1 монослой) начинает наблюдаться ЭСД атомов Li. Это означает, что в промежутке между верхним монослоем атомов лития и ближайшим к поверхности вольфрама монослоем золота начинает формироваться полупроводниковая пленка Li_xAu_y . Увеличение дозы напыленных атомов Li приводит к линейному росту q вплоть до дозы напыленного $n_{Li} = 1.8 \cdot 10^{15} \text{ atom/cm}^2$. Дальнейшее напыление атомов лития приводит к замедлению роста выхода ЭСД атомов Li, а при $n_{Li} = 2.0 \cdot 10^{15} \text{ atom/cm}^2$ (2 монослоя) наблюдается максимум выхода ЭСД атомов Li. Такое поведение можно объяснить тем, что происходит дальнейшее формирование 2D-слоя Li_xAu_y между верхним монослоем атомов лития и ближайшим к поверхности вольфрама монослоем золота. Продолжение напыления атомов Li приводит к уменьшению выхода ЭСД атомов Li. Мы предполагаем, что при напылении дозы $n_{Li} > 1.0 \cdot 10^{15} \text{ atom/cm}^2$ происходит формирование полупроводникового соединения Li_xAu_y с дефицитом атомов лития в соединении, а при напылении дозы $n_{Li} = 2.0 \cdot 10^{15} \text{ atom/cm}^2$ происходит формирование по-

лупроводникового соединения $LiAu$ (схема *b* на рис. 2). При дозе напыления $n_{Li} > 2.0 \cdot 10^{15} \text{ atom/cm}^2$ не происходит дальнейшего изменения стехиометрии образовавшегося соединения $LiAu$. Спад выхода ЭСД атомов Li связан с формированием второго монослоя адсорбированных атомов Li (схема *c* на рис. 2), который препятствует выходу атомов Li в вакуум, как это было показано ранее, например, для системы $Na/NaxAu_y/Au/W$ [2].

На рис. 3 приведены зависимости выхода ЭСД атомов Li от времени напыления атомов Au, т.е. от величины покрытия атомами золота поверхности вольфрама, для трех доз напыления атомов лития: n_{Li} : $1.0 \cdot 10^{15} \text{ atom/cm}^2$, $1.5 \cdot 10^{15} \text{ atom/cm}^2$ и $2.0 \cdot 10^{15} \text{ atom/cm}^2$, которые можно формально приписать напылению 1.0, 1.5 и 2.0 монослоя Li, соответственно. Сначала проводилось напыление пленки золота на вольфрамовую фольгу, а затем всегда напылялось одно тоже количество атомов лития. Как видно, для времени напыления атомов Au менее 300 с последующим напылением атомов лития в диапазоне $n_{Li} = (1.0-2.0) \cdot 10^{15} \text{ atom/cm}^2$ не приводит к появлению ЭСД атомов Li. За времена меньше 300 с напыляется менее одного монослоя атомов золота и эти атомы не принимают участие в формировании Li_xAu_y . При напылении атомов лития в концентрации $n_{Li} = 2.0 \cdot 10^{15} \text{ atom/cm}^2$ на слой золота, который, в свою очередь, напылялся более 300 с, ЭСД атомов лития наблюдается, т.е. происходит формирование 2D-слоя Li_xAu_y между верхним слоем атомов лития и ближайшим к поверхности вольфрама монослоем золота. При этом формируется 2D-слой Li_xAu_y с $x < y$. Максимальное значение выхода ЭСД атомов Li наблюдается при времени напыления золота 600 с, что соответствует

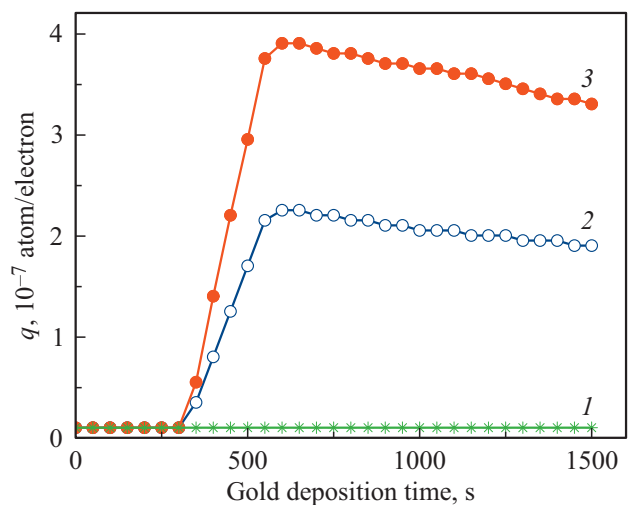


Рис. 3. Выход q атомов Li при ЭСД с вольфрама, покрытого золотом, при $T = 300$ К в зависимости от времени напыления золота для трех концентраций лития n_{Li} : 1 — $1.00 \cdot 10^{15} \text{ atom/cm}^2$, 2 — $1.50 \cdot 10^{15} \text{ atom/cm}^2$, 3 — $2.0 \cdot 10^{15} \text{ atom/cm}^2$. Энергия бомбардирующих электронов 64 eV.

формированию 2D-слоя LiAu между верхним монослоем атомов лития и ближайшим к поверхности вольфрама монослоем золота (смотри схему на рис. 2, b). Напыление атомов лития на более толстые пленки золота приводит к уменьшению выхода ЭСД атомов Li. Это можно объяснить так: в формировании Li_xAu_y принимает участие только один монослой атомов лития, а с увеличением числа взаимодействующих с атомами Li атомов Au стехиометрия соединения Li_xAu_y изменяется в сторону увеличения y и уменьшения x . Можно предположить формирование LiAu_4 при времени напыления атомов золота 1600 с. Похожие процессы происходят и при напылении меньшего количества атомов лития $n_{\text{Li}} = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ atom/cm}^2$ на слой золота. Максимальное значение выхода ЭСД атомов Li наблюдается при времени напыления золота 600 с, что соответствует формированию 2D-слоя LiAu между верхним монослоем атомов лития и ближайшим к поверхности вольфрама монослоем золота и можно предположить формирование 2D-слоя LiAu_2 . Напыление атомов лития на более толстые пленки золота приводит к уменьшению выхода ЭСД атомов Li. Незначительный спад выхода ЭСД атомов Li всего на 15%, может означать либо медленную диффузию атомов лития вглубь слоя золота, либо слабую зависимость вероятности выхода ЭСД атомов Li для Li_xAu_y , которая зависит от соотношения x/y . Полученный нами 2D-слой состоящий из четырех монослоев Li_xAu_y имеет полупроводниковый характер, а полученный в [18] 2D-слой состоящий из пяти монослоев золота, насыщенных атомами лития имеет металлический характер, что может указывать на переход полупроводник–металл при пяти слоях. Это можно объяснить как особенностями формирования слоя Li–Au на Re в [18] и в наших экспериментах, так и тем, что возможно переход полупроводник–металл происходит при напылении атомов Li на золотую пленку толщиной в районе 5 монослоев.

На рис. 4 приведена измеренная при $T = 300 \text{ K}$ зависимость $q(E_e)$ выхода ЭСД атомов Li от энергии бомбардирующих электронов (E_e) с поверхности W, покрытого двумя монослоями Au, на поверхность которого был напылен литий $n_{\text{Li}} = 2.0 \cdot 10^{15} \text{ atom/cm}^2$ (2 монослоя). В зависимости $q(E_e)$ видно 2 „кварезонансных“ пика с максимумами при 63.5 и 81.4 eV. Эти пики связаны с возбуждением бомбардирующими электронами остовных уровней Au $5p_{3/2}$ и Au $5p_{1/2}$. Полная ширина на полувысоте составляет 8.8 и 9.4 eV соответственно для остовных уровней Au $5p_{3/2}$ и Au $5p_{1/2}$. Отношение площадей под пиками составляет 0.72, что близко к теоретическому спин-орбитальному расщеплению для уровней Au $5p_{3/2}$ и Au $5p_{1/2}$, которое равно 0.67. Возбуждение остовного уровня Li $1s$ с энергией связи $E_b = 54.7 \text{ eV}$ не наблюдается. Так, если бы этот уровень возбуждался, то отношение площадей под пиками бы возросло и это отношение зависело бы от количества напыленных атомов лития. Возбуждение остовных уровней Au $4f_{7/2}$ ($E_b = 84.0 \text{ eV}$) и Au $4f_{5/2}$ ($E_b = 87.6 \text{ eV}$),

если и происходит, то дает незначительный вклад в зависимость $q(E_e)$.

Для объяснения процесса ЭСД атомов Li в системе Li/Li_xAu_y/Au/W воспользуемся идеями, предложенными

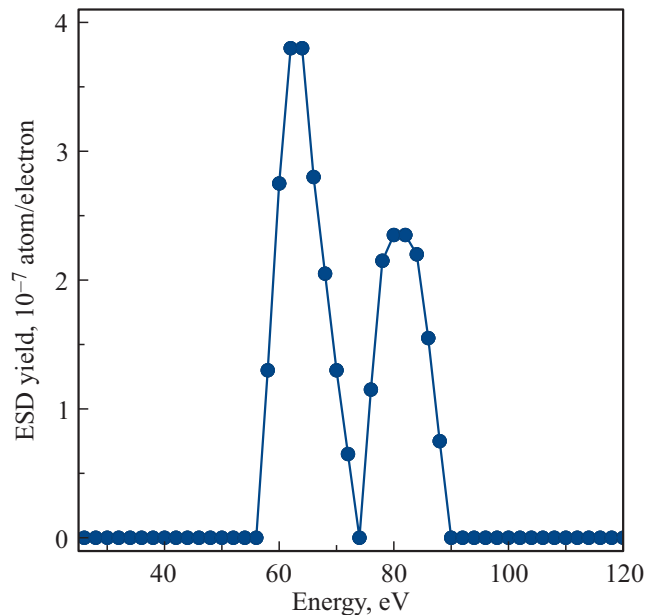


Рис. 4. Выход q атомов Li при ЭСД с вольфрама, покрытого двумя монослоями золота и двумя монослоями Li, при $T = 300 \text{ K}$ в зависимости от энергии бомбардирующих электронов E_e .

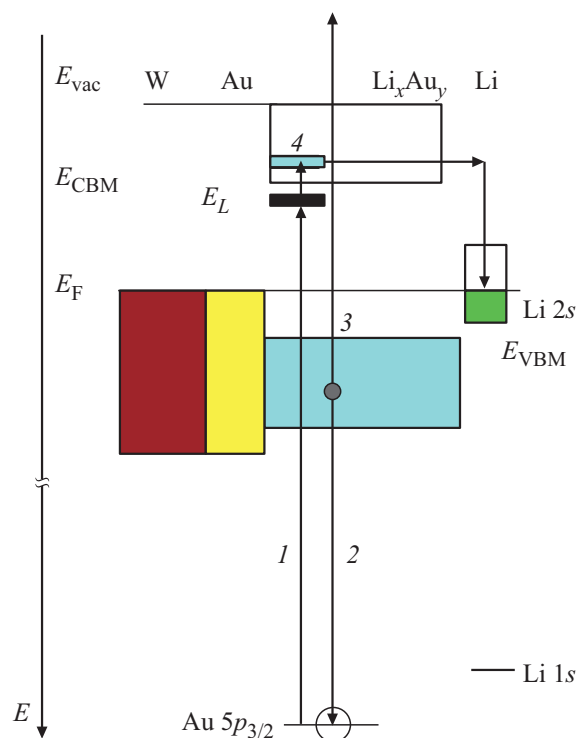


Рис. 5. Схема процессов ЭСД в системе монослой Li/слой Li_xAu_y /монослой Au/подложка W. E_{VBM} — энергия, соответствующая максимуму валентной зоны.

ранее [1,21]. Рассмотрим схему процессов на примере возбуждения бомбардирующими электронами уровня $\text{Au } 5p_{3/2}$ (рис. 5). Электронное облучение образца приводит к возбуждению электрона с основного уровня $\text{Au } 5p_{3/2}$ (1) в локальное состояние E_L рядом с дном зоны проводимости E_{CBM} , опустившееся из зоны проводимости, в поле образовавшейся остовой дырки $\text{Au } 5p^+$ в запрещенную зону полупроводника Li_xAu_y . Образовавшаяся дырка $\text{Au } 5p^+$ нейтрализуется электроном из валентной зоны (2) в слое Li_xAu_y . При этом за счет Оже-процесса происходит выброс электрона (3) в вакуум. Электрон в локальном состоянии E_L расположен вблизи дна зоны проводимости E_{CBM} (для системы Cs/CsAu он расположен ниже на 50 meV [21]) и он может быть легко захвачен в зону проводимости (4). Электрон из зоны проводимости захватывается (5) на незанятые состояния атома Li в монослое атомов лития с образованием нейтрального атома Li^0 в монослое Li . Образование нейтрального атома Li приводит к увеличению его размера по сравнению с атомом Li в монослое Li , и он выталкивается с поверхности. Следует отметить, что процесс ЭСД атомов Li связан с электронными переходами в области интерфейса: монослой атомов Li и ближайший к нему слой Li_xAu_y . В нейтрализации дырки $\text{Au } 5p^+$ может принять участие также электрон с основного уровня $\text{Li } 1s$, но это процесс на наш взгляд менее вероятен, так как необходимо дополнительно нейтрализовать дырку $\text{Li } 1s^+$. Точно такие же процессы происходят при электронном возбуждении основного уровня $\text{Au } 5p_{1/2}$.

4. Заключение

Обнаружена и исследована электронно-стимулированная десорбция атомов Li в системе $\text{Li/Li}_x\text{Au}_y/\text{Au/W}$. Показано, что при адсорбции атомов лития на золоте формируется полупроводниковый 2D-слой Li_xAu_y в промежутке между монослоем лития и монослоем золота, ближайшем к поверхности вольфрама. При напылении двух монослоев золота и лития формируется LiAu . Для более толстых пленок золота в случае напыления на него 2 монослоев лития также формируется 2D-слои с различной стехиометрией Li_xAu_y с дефицитом атомов лития. Наблюдается „квизирезонансная“ зависимость выхода ЭСД атомов Li от энергии возбуждающих электронов, связанная с возбуждением остовных уровней $\text{Au } 5p_{3/2}$ и $\text{Au } 5p_{1/2}$. Предложена модель процессов, происходящих в системе $\text{Li/Li}_x\text{Au}_y/\text{Au/W}$. Процесс ЭСД захватывает атомы, расположенные в адсорбированном слое атомов Li и ближайшем к нему слое Li_xAu_y .

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-02-00370.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин. ФТТ **62**, 1949 (2020).
- [2] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. ФТТ **55**, 2447 (2013).
- [3] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов. ФТТ **50**, 365 (2008).
- [4] M.V. Knat'ko, M.L. Lapushkin, V.I. Paleev. Phys. Low-Dime. Struct. **9–10**, 85 (1999).
- [5] W.E. Spicer, A.N. Sommer, J.G. White. Phys. Rev. **115**, 57 (1959).
- [6] M. Jansen. Chem. Soc. Rev. **37**, 1826 (2008).
- [7] G.K. Wertheim, C.W. Bates, D.N.E. Buchanan. Solid Status Commun. **30**, 473 (1979).
- [8] M. Skottke-Klein, A. Bottcher, R. Imbeck, S. Kennou, A. Morgante, G. Ertl. Thin Solid Films **203**, 131 (1991).
- [9] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев. Письма в ЖТФ **24**, 48 (1998).
- [10] N.E. Christensen, J. Kollar. Solid Status Commun. **46**, 72 (1983).
- [11] G.H. Grosch, K.-J. Range. J. Alloys Compounds **233**, 30 (1996).
- [12] R. Sarmiento-Perez, T.F.T. Cerqueira, I. Valencia-Jaime, M. Amsler, S. Goedecker, S. Botti, M.A.L. Marques, A.H. Romero. New J. Phys. **15**, 115007 (2013).
- [13] G.H. Grosch, K.-J. Range. J. Alloys Compounds **233**, 39 (1996).
- [14] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев. ЖТФ. **68**, 108 (1998).
- [15] J.A. Rodriguez, J. Hrbek, Y.-W. Yang M. Kuhn, T.K. Sham. Surf. Sci. **293**, 260 (1993).
- [16] Z. Zeng, W.-I. Liang, Y.-H. Chu, H. Zheng. Faraday Discuss **176**, 95 (2014).
- [17] R.A. Alvarez-Bayona, M. Cortez-Valadez, F. Martínez-Suárez, J.J. Cruz-Riverad, M. Flores-Acosta. Phys. E **108**, 169 (2019).
- [18] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева. ФТТ **48**, 2217 (2006).
- [19] U.Kh. Rasulev, E.Ya. Zandberg. Prog. Surf. Sci. **28**, 181 (1988).
- [20] G. Kienast, J. Verma, W. Klemm, Z. Anorg. Allgem. Chem. **310**, 143 (1961).
- [21] Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин, Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов **7**, 333 (2015).

Редактор К.В. Емцев