

01,13

Субмонослойные покрытия натрия на поверхности золотой пленки

© П.А. Дементьев¹, Е.В. Дементьева¹, М.Н. Лапушкин¹, С.Н. Тимошнев^{1,2}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Lapushkin@ms.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 16 июня 2023 г.

В окончательной редакции 16 июня 2023 г.

Принята к публикации 17 июня 2023 г.

Проведены исследования методом фотоэлектронной спектроскопии *in situ* в сверхвысоком вакууме электронной структуры 2D-пленки Au, напыленной на поверхность W с естественным окислом, до и после адсорбции атомов Na. Изучены спектры фотоэмиссии из валентной зоны и остовных уровней Au 4*f*, W 4*f* и Na 2*p* при синхротронном возбуждении в диапазоне энергий фотонов 120–300 eV. Исследуемая 2D-пленка Au толщиной 0.83 nm имеет валентную зону близкую к валентной зоне массивного образца. Диффузия атомов Na вглубь золотой пленки не обнаружена, что указывает на послойный рост 2D-пленки Au. Обнаружены два состояния: Na^{δ+} и Na⁺, которые существуют даже при покрытии натрия 0.15 монослоя, что указывает на формирование островков Na и одиночную адсорбцию атомов Na. Методом функционала плотности выполнен расчет электронной структуры 2D-слоя Au без и с адсорбированным Na. Установлено, что адсорбция атомов Na в ямочной или мостиковой позиции является предпочтительной. Найдено, что адсорбция Na приводит к реконструкции поверхности.

Ключевые слова: адсорбция, натрий, золото, реконструкция поверхности, фотоэмиссия, метод функционала плотности.

DOI: 10.21883/FTT.2023.09.56242.115

1. Введение

Исследования адсорбции частиц на поверхность твердых тел ведутся многие десятилетия и им посвящены десятки тысяч работ. Адсорбцию атомов щелочных металлов на металлической подложке можно считать модельной системой из-за своей кажущейся простоты. Казалось бы, уже все исследовано и изучены различные процессы, протекающие на этих поверхностях. Для многих адсорбционных систем известна природа химической связи, геометрическая и электронная структура поверхности, работа выхода, энергии связи адатомов и т. д.

Адсорбция натрия на поверхности золота была предметом ряда исследований, как на поверхности массивных образцов, так и на поверхности 2D-пленок золота. В [1] исследовали адсорбцию натрия на (5×20) реконструированной поверхности Au(100) и показали, что даже напыление 0.4 монослоя (ML) натрия приводит к трансформации поверхности со структурой (1×2). Также показано, что происходит сдвиг уровня Na 1*s* на 0.8 eV по мере увеличения покрытия натрием от 0.16 до 1.3 ML. Отметим, что в статье работа выхода выходила на плато при покрытии 0.5 ML. В [2] с помощью туннельной микроскопии изучена адсорбция натрия на поверхности Au(111). Показано, что при покрытии натрия 0.46 ML происходит образование плохоупорядоченной гексагональной структуры, что связывается с ослаблением связи между первым и вторым слоем золота, вызван-

ным взаимодействием адатомов натрия и поверхностных атомов золота. В [3] исследована адсорбция атомов натрия на Au(111) в большом диапазоне температур. Показано, при комнатной температуре адсорбция атомов (покрытие) натрия приводит к реконструкции поверхности. Напыление 0.46 ML натрия вызывает превращение шевронной структуры поверхности Au(111) в плохоупорядоченную доменную структуру с изотропно сжатым поверхностным слоем и гексагональной симметрией. Напыление более одного монослоя натрия приводит к формированию интерметаллида NaAu₂. В [4] исследовали адсорбцию атомов натрия (0.05 ML) на наночастицах золота, напыленных на вольфрам. Напыление такого количества натрия на наночастицы золота не приводит к заметным изменениям в спектре валентной зоны, однако прогрев системы вызывает заметные изменения в спектре валентной зоны и слиянию наночастиц с увеличением общей поверхности системы.

Адсорбция атомов натрия на поверхность напыленной 2D-пленки золота на вольфрам была исследована в [5,6]. Показано, что при напылении золота на вольфрам [6] происходит образование нескольких монослоев золота с последующим ростом кристаллитов золота. Адсорбция атомов натрия на поверхность напыленной 2D-пленки золота на окисленный вольфрам была исследована в [7]. В работе сделано предположение, что при напылении золота на окисленный вольфрам пленка формируется по механизму Фольмера–Вебера.

Напыление более одного монослоя атомов натрия на поверхность золота приводит к формированию поверхностного интерметаллида Na_xAu_y , например, [3], что не было предметом нашего исследования. Также напыление натрия на поверхность золота, нагретого до $T = 1000$ К приводит к формированию поверхностных интерметаллидов Na_xAu_y [8]. Отметим, что адсорбция натрия в домонослойном диапазоне на 2D-пленку золота, напыленную на поверхность вольфрама, при температуре $T = 300$ К не приводит к формированию интерметаллидов золота [9].

В настоящей работе проведено исследование начальных стадий адсорбции атомов натрия на поверхность 2D-пленки золота, напыленной на поверхность вольфрама при наличии естественного слоя окисла, и рассчитана энергия связи адсорбированного атома натрия на поверхность 2D-пленки золота.

2. Экспериментальная установка

Фотоэмиссионные исследования были выполнены в Российско-Германской лаборатории на синхротроне HZB BESSY II (Берлин, Германия) с использованием метода фотоэлектронной спектроскопии при возбуждении в диапазоне энергий фотонов 120–300 eV. Регистрировались фотоэлектроны по нормали к поверхности, возбуждающий пучок падал на поверхность образца под углом 45° . Исследования напыленной золотой пленки на покрытую естественным окислом поверхность вольфрама до и после напыления натрия проводились *in situ* в вакууме $P < 5 \cdot 10^{-10}$ Торг при комнатной температуре. Регистрировались спектры фотоэмиссии в области валентной зоны, а также спектры остовных уровней Au $4f$, W $4f$ и Na $2p$. Полное энергетическое разрешение было 50 meV. Спектры приведены к энергии относительно уровня Ферми E_F , положение которого было определено по низкоэнергетическому спаду фотоэлектронного спектра вольфрамовой подложки. Для всех приведенных ниже спектров фон был вычтен по методу Ширли. Атомарно-чистый Na напылялся на чистую поверхность образца из стандартного источника. Отметим, что за один монослой Na принимается концентрация $1.0 \cdot 10^{15}$ atom/cm², при которой формируется плотноупакованный слой атомов Na. Покрытие атомов золота и натрия определялось соответственно по ослаблению остовных пиков W $4f$ и Au $4f$ (при энергии возбуждения фотоэмиссии $h\nu = 120$ eV) по известным значениям глубины выхода фотоэлектронов [10,11]. Глубина зондирования зависит от кинетической энергии фотоэлектронов: чем больше кинетическая энергия фотоэлектронов, тем больше глубина выхода фотоэлектронов. Следует отметить, что основной вклад в фотоэмиссию при $h\nu = 100$ –120 eV вносят фотоэлектроны из приповерхностной области, и по мере роста энергии возбуждения возрастает вклад в фотоэмиссию фотоэлектронов

из глубины образца по сравнению с фотоэлектронами, вылетающими с поверхности образца.

3. Детали расчета

Расчеты сделаны в пакете QUANTUM ESPRESSO [12] с использованием обменно-корреляционного функционала с учетом обобщенных градиентных приближений (CGA) [13] в форме Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [14]. Влияние ионных остовов учитывалось через сохраняющий норму псевдопотенциал [15]. Суперячейки (100) $2 \times 2 \times 2$ были изготовлены с использованием графической программы с открытым исходным кодом BURAI-1.3 [16]. Ограничение кинетической энергии и ограничение плотности заряда были выбраны 55 и 550 Ry. Использована гамма-центрированная сетка по k -точкам $4 \times 4 \times 1$ для всех 2D-слоев в этой статье. Сходимость составила $1 \cdot 10^{-6}$ Ry. Оптимизация геометрии была выполнена путем релаксации положений всех атомов суперячейки за исключением внешнего слоя атомов золота до достижения давления менее 0.5 kbar и силы, действующей на каждый атом, менее 0.01 eV/Å. Вакуумный промежуток был выбран равным 18 Å, чтобы избежать схлопывания 2D-слоев друг относительно друга и обеспечить геометрическую релаксацию.

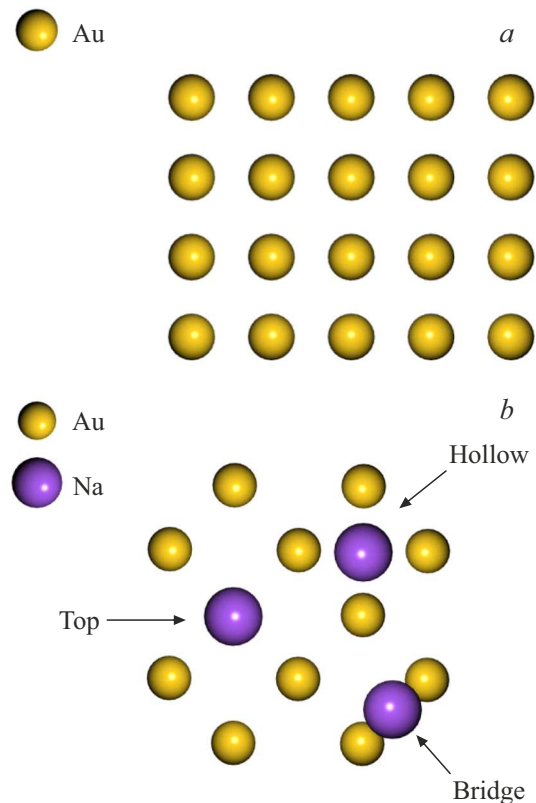


Рис. 1. 2D-слой Au (a). Положение адатомов Na на 2D-слое Au: вид сверху (b). Атомы Au указаны желтым цветом, атомы Na — фиолетовым цветом.

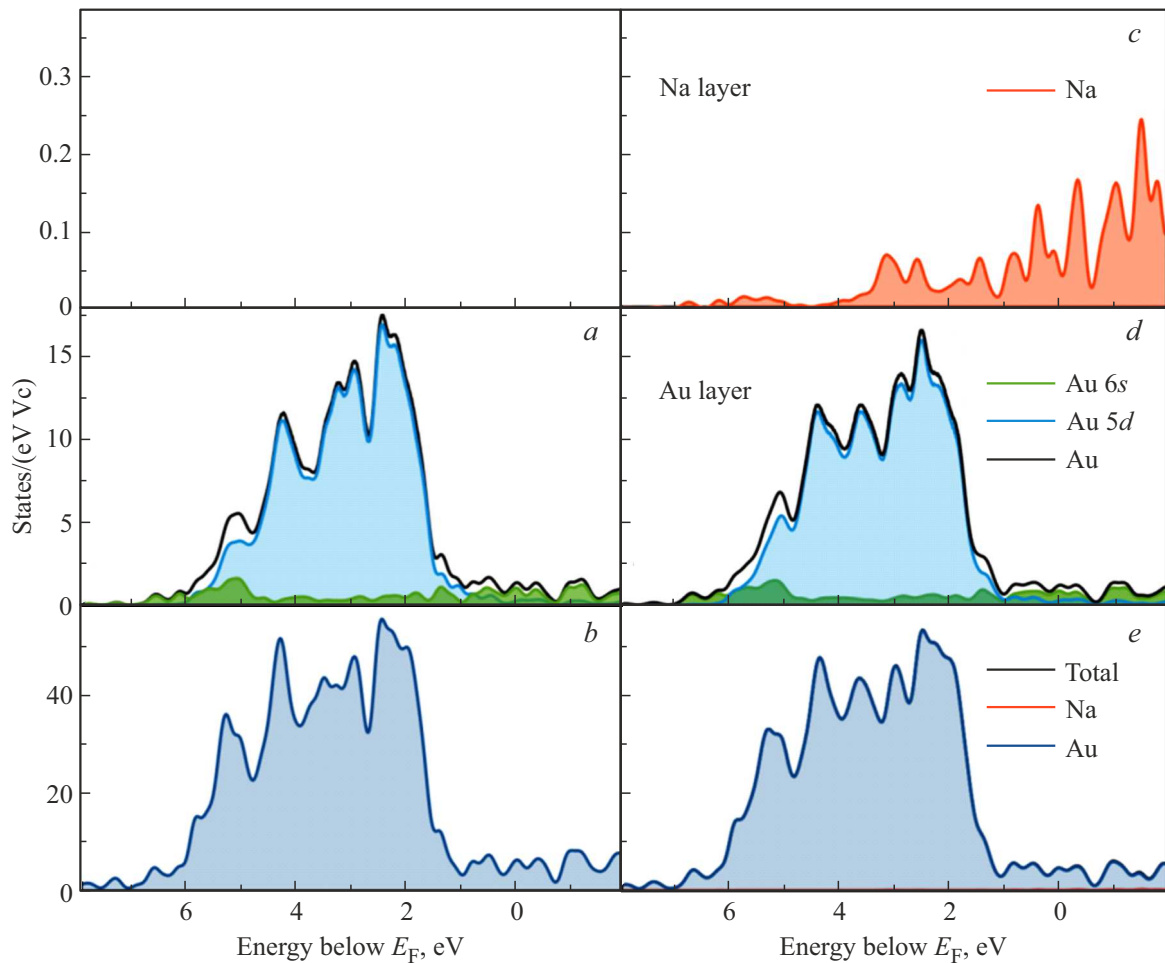


Рис. 2. Расчетная полная (*b, e*) и парциальная (*a, c, d*) плотность состояний в системе Na/Au(100). Уровень Ферми установлен на 0 eV. Орбитальные плотности состояния Au *6s* показаны зеленым, Au *5d* — синим и Au — черным. Орбитальные плотности состояния Na *3s* показаны красным. Плотность состояний поверхностного слоя Au (*a, d*). Расчетная полная и парциальная плотность состояний для слоя Au(100) (*a, b*) и после адсорбции Na в ямочной позиции (*c–e*).

Au имеет кубическую структуру с постоянной решетки 4.17 Å. Суперячейка содержит четыре слоя Au (рис. 1, *a*). Адсорбционные места атомов натрия приведены на рис. 1, *b*: сверху над атомом Au (top), между атомами Au (bridge) и в углублении между четырьмя соседними поверхностными атомами Au (hollow). Один атом натрия приходится на 8 поверхностных атомов золота.

4. Результаты и обсуждение

4.1. Электронная структура

Результаты расчета электронной структуры до и после адсорбции атомов натрия приведены на рис. 2. Валентная зона 2D-слоя Au(100) в основном сформирована *5d*- и *6s*-электронами Au и совпадает с результатами, например, [17]. Валентная зона 2D-слоя золота после адсорбции атомов натрия в основном сформирована *5d*- и *6s*-электронами Au с небольшой примесью

3s-электронов Na. Адсорбция атомов натрия не приводит к заметным изменениям в спектре валентной зоны, что связано с взаимодействием валентных электронов золота и адсорбированного натрия. Практически не происходит заметных изменений в спектре валентной зоны. Например, происходит сдвиг максимума плотности электронных состояний (density of states — DOS) в поверхностном слое золота с энергией связи 2.47 eV для чистой поверхности золота в сторону больших энергий связи на 0.05 eV. В [18] рассчитано, что адсорбция атомов натрия на Au(111) приводит к незначительному изменению формы спектра валентной зоны, которая сдвигается в сторону меньших энергий связи на 0.15 eV. На рисунке также представлена плотность электронных состояний в поверхностном слое золота и натрия. Зона состояний натрия сформирована Na *3s*-электронами.

Была рассчитана энергия адсорбции (E_{ads}) адатомов натрия в трех положениях: сверху над атомом Au (top), между атомами Au (bridge) и в ямочной позиции между четырьмя соседними поверхностными атомами

Таблица 1. Энергия адсорбции атома Na и расстояние между уровнем поверхностного слоя Au и адсорбированным атомом

	E_{ads} , eV	h , Å
hollow	2.85	2.05
top	2.63	2.08
bridge	2.84	1.93

Au (hollow) по следующей формуле:

$$E_{ads} = -(E_{Au_Na} - E_{Au} - E_{Na}), \quad (1)$$

где E_{Au_Na} и E_{Au} — полные энергии поверхности с адсорбированным натрием и без него, E_{Na} — полная энергия атома натрия. Значения энергии адсорбции атомов натрия и расстояния между плоскостью, образованной центрами поверхностных атомов золота, и положением адсорбированного атома натрия приведены в табл. 1.

Похожее значение $E_{ads} = 2.36$ eV было получено в экспериментальной работе в адсорбционной системе Na/Ag(111) [19]. Также большое значение энергии адсорбции натрия 2.7 eV было получено в расчете системы Na/GeP₃ [20].

Из таблицы видно, что наиболее предпочтительна адсорбция в ямочной позиции или между атомами Au (мостиковая позиция), что сопровождается реконструкцией поверхностного слоя: смещению поверхностных атомов в плоскости поверхности до 0.3 Å. Эти смещения подтверждают реконструкцию поверхностного слоя, найденную ранее в экспериментальных работах [1–3]. Расстояние от адсорбированного атома Na в ямочной позиции до поверхностного слоя Au равно 2.05 Å.

4.2. Золотая пленка

Толщина золотой пленки на вольфраме составляла величину 0.83 nm. Спектры валентной зоны напыленной пленки золота на вольфрам при энергии возбуждения фотоэмиссии $h\nu = 120$ eV представлены на рис. 3. Спектр совпадает с ранее известными спектрами валентной зоны золота, например, [21,22] и в спектре видны два четко разрешенных максимума при энергиях связи $E_b = 3.7$ и 6.2 eV, что связано с возбуждением Au 5*d*-состояний.

На рис. 4 представлены характерные спектры остоного уровня Au 4*f* при энергиях возбуждения $h\nu = 140$ и 300 eV. Видна небольшая асимметрия формы пика в сторону меньших энергий связи, что характерно для металлов и может быть связано, например, с возбуждением электронов в континуум незанятых состояний [23]. Однако, на данный момент нет единого мнения о природе данного эффекта [24–27]. Форма спектра хорошо описывается функцией Дониаха–Шунича (Doniach-Sunjić).

Как указано выше, на поверхности вольфрама имеется естественный окисел вольфрама, состоящий из окислов W⁶⁺ и W⁴⁺. Напыление золота не приводит к реакциям

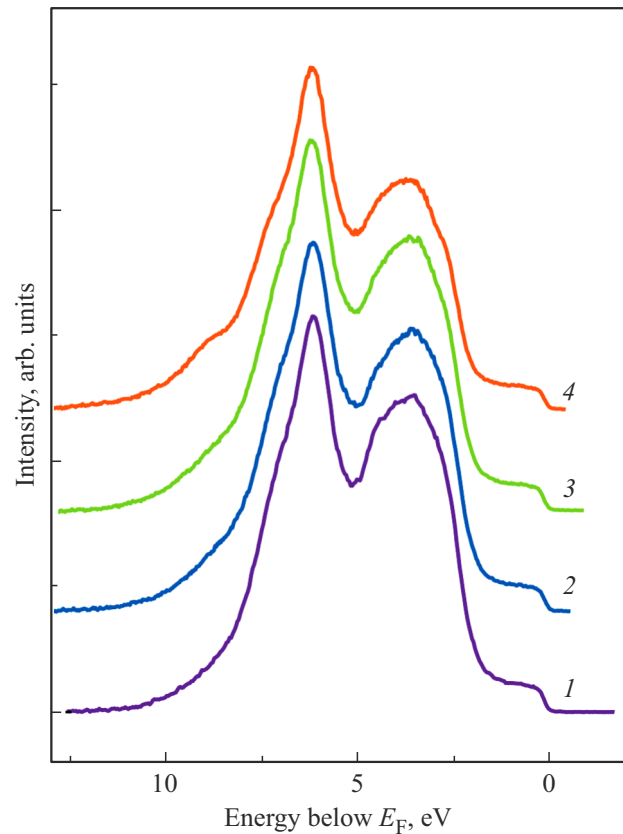


Рис. 3. Нормированные спектры фотоэмиссии в области валентной зоны для системы Na-Au при энергии возбуждения $h\nu = 120$ eV: 1 — чистая поверхность золота, 2 — после напыления 0.04 ML Na, 3 — после напыления 0.15 ML, 4 — после напыления 0.60 ML Na.

между атомами золота и вольфрама, что отражается в синхронном уменьшении пиков W⁶⁺ и W⁴⁺ и W⁰. Спектр остоного уровня дублета W 4*f* окислов вольфрама и металлического вольфрама для чистой поверхности окисленного вольфрама при энергии возбуждения 120 eV приведен на рис. 5, а. На том же рисунке приведено разложение экспериментального спектра на составляющие, описываемые функцией Гаусса. Узкий пик, соответствующий возбуждению W⁰ 4*f*_{5/2}, наблюдается при энергии связи $E_b = 31.53$ eV относительно E_F , полная ширина пика на полувысоте равна 0.25 eV. Широкий пик, соответствующий возбуждению W⁴⁺ 4*f*_{5/2}, наблюдается при энергии связи $E_b = 32.23$ eV относительно E_F , полная ширина пика на полувысоте равна 1.2 eV. Второй широкий пик, соответствующий возбуждению W⁶⁺ 4*f*_{5/2}, наблюдается при энергии связи $E_b = 35.73$ eV относительно E_F , полная ширина пика на полувысоте равна 1.40 eV. Отношение площадей (A) под спектром остоного уровня дублета W 4*f* для Z⁰ : A⁴⁺ : A⁶⁺ = 2 : 3 : 5. На рис. 5, б приведен аналогичный спектр после напыления золота. Видно, что происходит подавление фотоэмиссии из подложки, форма спектра остается неизменной в

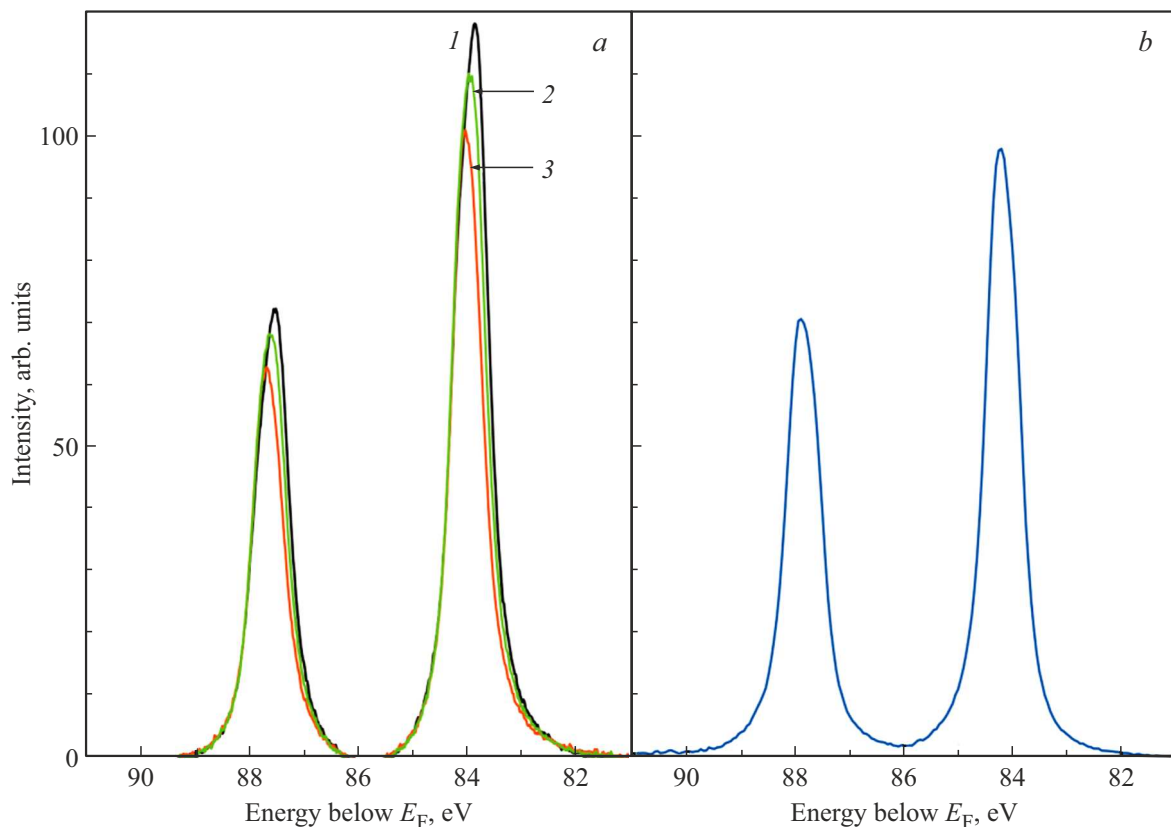


Рис. 4. Спектры нормальной фотоэмиссии остоного уровня Au 4*f* (а) при энергии возбуждения $h\nu = 140$ eV: 1 — чистая поверхность золота, 2 — после напыления 0.15 ML Na, 3 — после напыления 0.60 ML Na, и (b) для чистой поверхности золота при энергии возбуждения $h\nu = 300$ eV.

пределах ошибки. Это указывает на отсутствие взаимодействия атомов золота с атомами подложки.

4.3. Адсорбция натрия

На рис. 5, *c–f*, 6 и 7 представлены спектры остоного уровня дублета W 4*f* при энергии возбуждения $h\nu = 120, 150$ и 300 eV после напыления субмонослойного покрытия натрия. Параметры пиков приведены в табл. 2. Уменьшение доли вклада состояний W^{6+} по сравнению с W^{4+} с увеличением энергии возбуждения связано с тем, что по мере роста энергии возбуждения фотоэмиссии возрастает вклад от состояний в глубине от поверхности.

Напыление покрытия атомов натрия равного $\theta = 0.02$ ML ожидаемо не приводит к значительным изменениям в спектре W 4*f* (рис. 5, *c*), и происходит незначительное уменьшение эмиссии электронов из остоного уровня Au 4*f* (рис. 4). В спектре появляется пик с энергией связи 31.82 eV, который можно связать с возбуждением состояний Na^+ , как и в более ранних работах [4,28]. Пик Na^+ не наблюдается при $h\nu = 300$ eV, что связано как с малым количеством напыленного натрия, так незначительным вкладом поверхностного

слоя по сравнению с эмиссией из более глубоких слоев подложки.

Адсорбция 0.04 ML атомов натрия ожидаемо не приводит к значительным изменениям в спектре W 4*f* (рис. 5, *d*, 6, *b* и 7, *b*), и происходит незначительное уменьшение эмиссии электронов из остоного уровня Au 4*f* (рис. 4). Адсорбция такого количества натрия не сказалась на форме спектра W 4*f* при энергии 300 eV, в отличие от спектров W 4*f*, которые приведены на рис. 5 и 6 при энергиях возбуждения $h\nu = 120$ и 150 eV. При энергиях возбуждения $h\nu = 120$ и 150 eV в спектре видны два пика натрия. Они расположены при энергиях связи 30.8 и 31.8 eV, и эти пики можно связать с возбуждением остоных уровней натрия соответственно $Na^{\delta+}$ и Na^+ , где δ меньше 1. Положение пика $Na^{\delta+}$ совпадает с более ранними работами [4,28]. Широкий пик Na^+ связан с состояниями одиночных атомов натрия с переносом электронной плотности к подложке золота, и ширина пика может определяться взаимодействием адсорбированных атомов натрия между собой с уменьшением переноса заряда к подложке. Наличие более узкого пика $Na^{\delta+}$ с меньшей энергией связи 30.8 eV, что близко к значению энергии связи 30.5 eV металлического натрия Na^0 [29], указывает на меньшее зарядовое состояние адсорбированных атомов натрия, что мо-

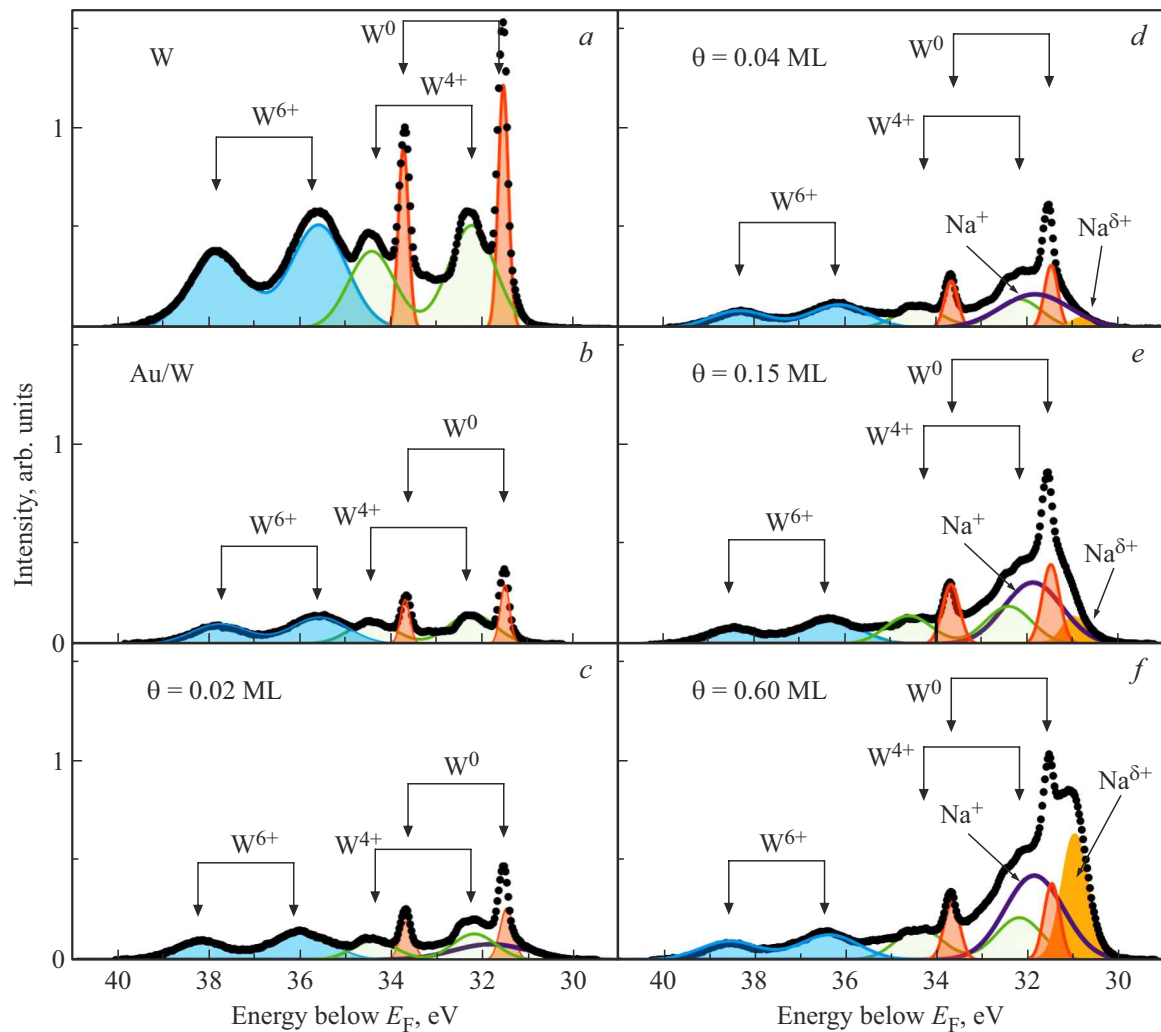


Рис. 5. Анализ спектров фотоэмиссии основных уровней W 4f и Na 2p для поверхности окисленного вольфрама (a), после напыления золота (b) и после напыления натрия (c–f) при энергии возбуждения $h\nu = 120$ eV. Точками приведен экспериментальный спектр, толстыми сплошными линиями приведен вклад W^{6+} , W^{4+} , W^0 , $Na^{\delta+}$ и Na^+ состояний.

Таблица 2. Полная ширина на полувысоте и площадь под спектром для пиков W^0 , W^{4+} и W^{6+} в зависимости от энергии возбуждения и покрытия

$h\nu, eV$	Натриевые покрытия, монослои	W		W^{4+}		W^{6+}	
		A, %	Γ, eV	A, %	Γ, eV	A, %	Γ, eV
300	0.02	21	0.26	49	1.56	30	1.70
	0.04	21	0.26	51	1.56	27	1.70
	0.15	22	0.26	51	1.60	27	1.76
	0.60	21	0.26	54	1.60	25	1.78
150	0.02	16.5	0.25	49	1.52	34	1.46
	0.04	16	0.24	51	1.52	33	1.70
	0.15	16	0.30	50	1.52	33	1.62
	0.60	15.5	0.26	54	1.8	30	1.62
120	До напыления Au	22	0.28	30	1.2	47	1.42
	После напыления Au	18	0.25	37	1.2	45	1.46
	0.02	21	0.30	33	1.1	46	1.50
	0.04	24	0.24	37	1.2	33	1.55
	0.15	26	0.34	37	1.2	36	1.55
	0.60	25	0.35	40	1.2	34	1.55

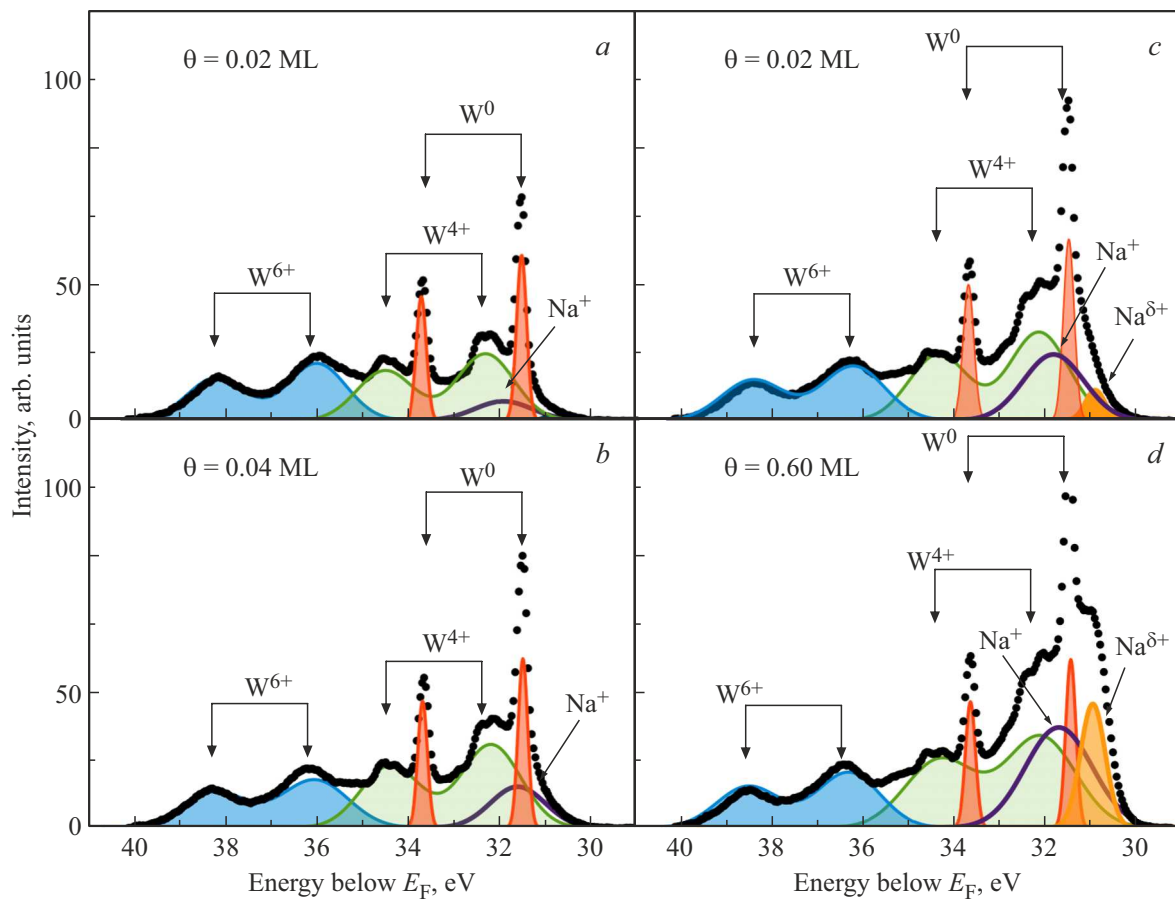


Рис. 6. Анализ спектров фотоэмиссии остовных уровней W 4f и Na 2p для поверхности после напыления натрия при энергии возбуждения $h\nu = 150$ eV. Точками приведен экспериментальный спектр, толстыми сплошными линиями приведен вклад W^{6+} , W^{4+} , W^0 , $Na^{\delta+}$ и Na^+ состояний.

жет быть объяснено достаточно сильным латеральным взаимодействием адатомов натрия между собой. Т.е. даже при таком малом покрытии натрия образуются небольшие островки натрия, которые сосуществуют с одиночными адатомами натрия. Площадь под пиком Na^+ в 13 раз больше площади под пиком $Na^{\delta+}$. Адсорбция атомов натрия оказывает слабое влияние на параметры спектра W 4f, выражающееся лишь в появлении сдвига положения пика W^{6+} сторону больших энергий связи на 0.4 eV. Можно утверждать, что при данном покрытии не происходит диффузии атомов натрия вглубь золотой подложки, что совпадает с данными, полученными в работе [5]. Параметры пиков приведены в табл. 3.

Адсорбция 0.15 ML атомов натрия не приводит к сильным изменениям в спектре валентной зоны (рис. 3), и происходит лишь незначительное уменьшение эмиссии электронов из валентной зоны. Также незначительно изменяется спектр остовного уровня Au 4f (рис. 4) при энергии возбуждения $h\nu = 140$ eV, при энергии возбуждения $h\nu = 300$ eV изменения спектра остовного уровня Au 4f находятся в пределах ошибки измерений, и поэтому спектры для этого и больших покрытий натрия не приведены на графике. Как видно из рис. 5, e и

Таблица 3. Параметры пиков $Na^{\delta+}$ и Na^+ для системы Na/Au/W в зависимости от энергии возбуждения и покрытия Na

$h\nu$, eV	Na, MLs	$Na^{\delta+}$			Na^+		
		A, %	E_{max} , eV	Γ , eV	A, %	E_{max} , eV	Γ , eV
150	0.02	0	—	—	100	31.61	1.40
	0.04	5	30.90	0.50	95	31.84	1.50
	0.15	13	30.94	0.50	87	31.85	1.56
	0.60	33	30.92	0.62	67	31.81	1.60
120	0.02	0	—	—	100	31.82	1.92
	0.04	7	30.83	0.46	93	31.82	1.80
	0.15	14	30.95	0.56	86	31.86	1.50
	0.60	38	30.96	0.64	62	31.86	1.52

7, b, увеличение покрытия натрия с 0.04 ML до 0.15 ML не сказалось на форме спектров W 4f. При энергии возбуждения $h\nu = 300$ eV состояния натрия в спектре не видны. В спектрах, полученных при энергиях возбуждения 120 и 150 eV, наблюдается возрастание площади под пиком $Na^{\delta+}$ по сравнению с Na^+ , отношение пло-

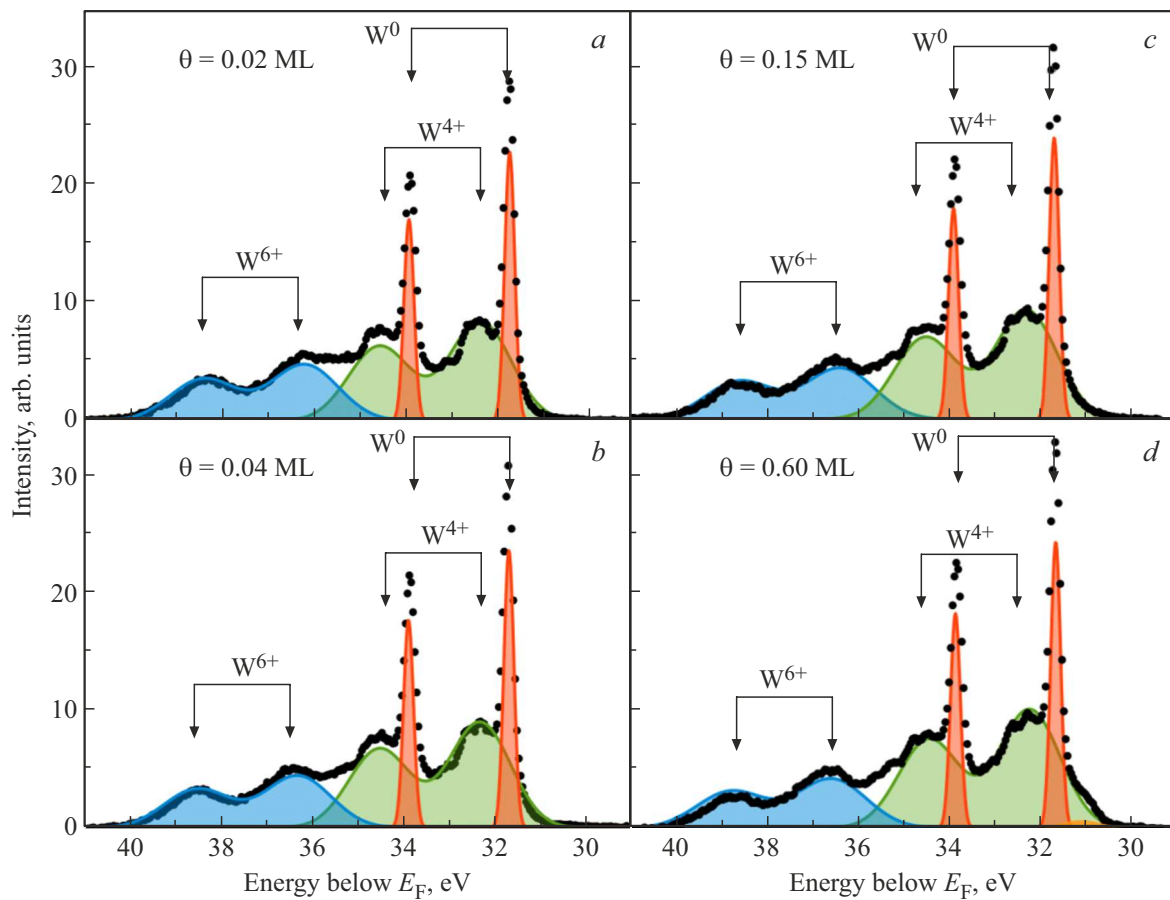


Рис. 7. Анализ спектров фотоэмиссии остовных уровней W 4*f* и Na 2*p* для поверхности после напыления натрия при энергии возбуждения $h\nu = 300$ eV. Точками приведен экспериментальный спектр, толстыми сплошными линиями приведен вклад W^{6+} , W^{4+} , W^0 , $Na^{\delta+}$ и Na^+ состояний.

шадей при этом уменьшается до 6. Это означает, что происходит увеличение островков адатомов натрия на поверхности.

Адсорбция 0.60 ML атомов натрия приводит к заметному уменьшению интенсивности фотоэмиссии из валентной зоны (рис. 3) без изменения формы спектра за исключением появления небольшого плеча при энергии связи 9.2 eV, что можно связать с возбуждением состояний Na. Также незначительно изменяется и спектр остоного уровня Au 4*f* (рис. 4, *a*). Из рис. 5–7 видно, что дальнейшее увеличение дозы натрия также не сказалось на форме спектра W 4*f*. При энергии возбуждения $h\nu = 300$ eV состояния натрия в спектре по-прежнему не видны. Наблюдавшаяся при покрытии 0.15 ML натрия тенденция возрастания площади под пиком $Na^{\delta+}$ по сравнению с Na^+ сохраняется. При этом покрытии отношение площадей при этом уменьшается до 2, свидетельствуя о дальнейшем увеличении островков адатомов натрия на поверхности.

Адсорбция атомов натрия не приводит к незначительным изменениям формы спектра валентной зоны (рис. 3). Эмиссия из валентной зоны постепенно уменьшается с ростом напыленного покрытия атомов натрия:

так для $\theta = 0.15$ ML пик с $E_b = 3.7$ eV уменьшается на 6%, а пик с $E_b = 6.2$ eV уменьшается на 15%. Дальнейшее увеличение покрытия натрия до $\theta = 0.60$ ML приводит к дальнейшему падению эмиссии из валентной зоны: пик с $E_b = 3.7$ eV уменьшается на 30%, а пик с $E_b = 6.2$ eV уменьшается на 40%. Отметим, что появляется незначительная особенность при $E_b = 9.2$ eV. Спад эмиссии из валентной зоны с увеличением покрытия натрия можно связать с меньшим вкладом состояний натрия в адсорбированном слое по сравнению с вкладом от монослоя золота (см. рис. 2).

Отсутствие восстановления окислов вольфрама с напыленной пленкой золота толщиной не более 2 монослоев при адсорбции атомов натрия свидетельствует о не взаимодействии атомов натрия с окислами вольфрама. Формирования золотой пленки [7], по механизму Вольмера-Вебера не наблюдается, так как при таком механизме формирования золотой пленки будет оставаться непокрытой часть поверхности окисленного вольфрама, что приводило бы к восстановлению окислов вольфрама адсорбированными атомами натрия. Можно предположить, что на окисленном вольфраме формирование золотой пленки происходит по механизму

Странского-Крастанова или по механизму роста, показанному в [5,6].

5. Заключение

Показано, что напыление атомов золота на окисленный вольфрам, содержащий два окисла WO_3 и WO_2 , приводит к формированию валентной зоны золота, близкой к валентной зоне массивного золота. Исследована адсорбция атомов натрия в субмонослойном диапазоне покрытий на 2D-пленке золота толщиной 0.83 nm, напыленной на вольфрам с поверхностным естественным окислом. Адсорбция атомов натрия не приводит к восстановлению окислов WO_3 и WO_2 , что свидетельствует об отсутствии диффузии атомов натрия вглубь золотой пленки и о росте золотой пленки на окисленном вольфраме послойно, а не по механизму Фольмера–Вебера. Найдено два состояния адсорбированных атомов натрия: $Na^{\delta+}$ и Na^+ . Наличие обоих состояний даже при покрытии натрия 0.60 ML свидетельствует о том, что в процессе адсорбции кроме одиночной адсорбции наблюдается формирование островков натрия. Проведен расчет электронной структуры 2D-слоя золота без и с адсорбированным натрием. Показано, что адсорбция атомов натрия предпочтительна в ямочной или мостиковой позиции, и происходит незначительная реконструкция поверхности.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Neumann, S.L.M. Schroeder, K. Christmann. *Phys. Rev. B* **51**, 23, 17007 (1995).
- [2] J.V. Barth, R.J. Behm, G. Ertl. *Surf. Sci. Lett.* **302**, 3, L319 (1994).
- [3] J.V. Barth, R.J. Behm, G. Ertl. *Surf. Sci.* **341**, 1, 62 (1995).
- [4] П.А. Дементьев, Е.В. Иванова, М.Н. Лапушкин, Д.А. Смирнов, С.Н. Тимошнев. *ФТТ* **62**, 8, 1171 (2020).
- [5] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева. *ФТТ* **48**, 8, 2217 (2006).
- [6] E. Bauer, H. Poppe, G. Todd, P.R. Davis. *J. Appl. Phys.* **48**, 9, 3773 (1977).
- [7] Е.Ю. Афанасьева. *ЖТФ* **83**, 6, 17 (2013).
- [8] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев. *ЖТФ* **68**, 10, 108 (1998).
- [9] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов. *ФТТ* **50**, 2, 365 (2008).
- [10] H. Shinotsuka, S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn. *Surf. Interface Anal.* **47**, 12, 871 (2015).
- [11] M. Klasson, J. Hedman, A. Berndtsson, R. Nilsson, C. Nordling, P. Melnik. *Phys. Scr.* **5**, 1–2, 93 (1972).
- [12] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazza-rella, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 39, 395502 (2009).
- [13] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18, 3865 (1996).
- [14] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. *Phys. Rev. B* **46**, 11, 6671 (1992).
- [15] N. Troullier, J.L. Martins. *Phys. Rev. B* **43**, 3, 1993 (1991).
- [16] S. Nishihara. BURAI 1.3 A GUI of Quantum ESPRESSO. <https://nishihara.wixsite.com/burai> (accessed 11 May 2023).
- [17] V.L. Karbivskii, A.A. Romansky, L.I. Karbivska, S.I. Shulyma. *Appl. Nanosci.* **12**, 3, 781 (2022). 794 p.
- [18] L.-Y. Gan, Yu-Ju. Zhao. *J. Chem. Phys.* **133**, 9, 094703 (2010).
- [19] P.J. Goddard, J. West, R.M. Lambert. *Surf. Sci.* **71**, 2, 447 (1978).
- [20] S. Gurses, F. Ersan. *Sci Academie* **1**, 1, 31 (2020).
- [21] A. Visikovskiy, K. Mitsuhashi, M. Hazama, M. Kohyama, Y. Kido. *J. Chem. Phys.* **139**, 14, 144705 (2013).
- [22] A. Regoutz, M. Mascheck, T. Wiell, S.K. Eriksson, C. Liljenberg, K. Tetzner, B.A.D. Williamson, D.O. Scanlon, P.I. Palmgren. *Rev. Sci. Instr.* **89**, 7, 073105 (2018).
- [23] F.A. Stevie, C.L. Donley. *J. Vac. Sci. Technol. A* **38**, 6, 063204 (2020).
- [24] G.H. Major, T.G. Avval, D.I. Patel, D. Shah, T. Roychowdhury, A.J. Barlow, P.J. Pigram, M. Greiner, V. Fernandez, A. Herrera-Gomez, M.R. Linford. *Surf. Interface Anal.* **53**, 8, 689 (2021).
- [25] S. Doniach, M. Sunjic. *J. Phys. C* **3**, 2, 285 (1970).
- [26] D. Cabrera-German, G. Molar-Velázquez, G. Gómez-Sosa, W. de la Cruz, A. Herrera-Gomez. *Surf. Interface Anal.* **49**, 11, 1078 (2017).
- [27] A.C. Simonsen, F. Yubero, S. Tougaard. *Phys. Rev. B* **56**, 3, 1612 (1997).
- [28] A. Klein, T. Löher, C. Pettenkofer, W. Jaegermann. *J. Appl. Phys.* **80**, 9, 5039 (1996).
- [29] P.H. Citrin. *Phys. Rev. B* **8**, 12, 5545 (1973).

Редактор К.В. Емцев