

05;07;11

Фотостимуляция диффузии атомов Na в сплаве NaAu.**II. Спектральные и поляризационные зависимости**

© М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 18 ноября 1997 г.)

Приведены результаты исследования спектральных и поляризационных зависимостей процесса фотостимулированной диффузии натрия в нагретом золоте. Показано, что вызываемое светом увеличение скорости диффузии связано с оптическим возбуждением электронной структуры сплава NaAu, образующегося в приповерхностном слое золота в процессе адсорбции атомов щелочного металла. Выявлены полупроводниковые свойства этого сплава и оценена ширина запрещенной зоны.

Введение

При изучении воздействия света на химические реакции, протекающие на металлических поверхностях с участием атомов щелочных металлов, нами было обнаружено [1], что облучение поверхности золота световыми квантами с $h\nu > 2.6\text{eV}$ вызывает ускорение диффузионного обмена атомами Cs, K, Na между адслоем на поверхности и приповерхностной областью золотой подложки. Эффект фотостимулированной диффузии (ФД) атомов щелочных металлов (М) регистрировался с помощью поверхностно-ионизационного детектирования этих атомов по изменению тока термодесорбирующихся ионов M^+ при облучении поверхности светом малой интенсивности, не приводящей к заметному нагреву твердого тела. Было найдено [1], что облучение светом предварительно допированной атомами М золотой подложки приводит к возрастанию эмиссии ионов M^+ по сравнению с темновой в результате ФД выхода атомов М на поверхность эмиттера и их поверхностной ионизацией при термодесорбции. При поступлении на поверхность золота потоков М большой плотности из внешнего источника освещение золота вызывает ФД уход атомов в глубь подложки. Вследствие этого уменьшается в сравнении с темновой поверхностная концентрация атомов М и как следствие происходит уменьшение тока их поверхностной ионизации. Как было показано [2], эффект ФД связан с присутствием в приповерхностной области металлического золота сплава M_xAu_y . Образование такого покрытия существенно меняет спектр поглощения видимого света поверхностным слоем [1] и изменяет работу выхода электронов из твердого тела. Кроме того, значительно уменьшается скорость испарения Au в сравнении с таковой для чистого металла [3].

Известно, что взаимодействие золотого адсорбента с адсорбированными атомами щелочных металлов приводит к реконструкции поверхности монокристаллического золота и возникновению сплавов M_xAu_y в приповерхностной области даже при температурах адсорбента $T < 300\text{K}$ [4–6]. Расчеты [7] показывают, что сплавы CsAu и RbAu должны иметь полупроводниковые свой-

ства, а соединения Au с K, Na, Li — металлические свойства в том случае, если эти соединения имеют кристаллическую структуру, аналогичную CsCl. Эксперименты [8] показывают, что сплав CsAu действительно обладает полупроводниковыми свойствами.

Причину возникновения ФД атомов щелочного металла в золоте мы относим в [1] к особенностям межатомной связи в молекулах M^+Au^- , которая разрушается при поглощении света. Вопрос о вызывающих ФД свойствах системы требует, однако, дополнительного изучения.

В настоящей работе мы представляем результаты исследований изменения оптических свойств золота, вызываемого адсорбцией Na на его поверхности и характеризующегося появлением ФД атомов Na.

Экспериментальная техника и методика измерений

Экспериментальная техника, использованная нами для исследования ФД, процедура предварительной подготовки золотой ленты-адсорбента, а также методика формирования сплава на ее поверхности изложены в [2]. Ниже более подробно рассмотрены методы получения оптических характеристик поверхности.

Исследования проводили в диапазоне энергий $2.0 < h\nu < 3.6\text{eV}$. На поверхность ленты под углом $\alpha = 74^\circ$ направляли поток монохроматизированного света ртутных и ксеноновых дуговых ламп высокого давления. Интенсивность света у поверхности не превышала 50mW/cm^2 .

Определение коэффициента поглощения света A подложкой производили калориметрическим методом по изменению сопротивления длинных тонких лент, вызываемого их освещением. Для этой цели использовали мостовую схему, дающую возможность регистрировать относительные изменения сопротивления ленты на уровне $\Delta R/R > 10^{-5}$. Сравнивая вызываемые освещением изменения сопротивления ленты в случае чистой поверхности и после выдержки ленты в потоке Na, можно было при одинаковых интенсивностях светового

облучения найти изменения в величинах A , связанные с образованием в приповерхностной области Au сплава NaAu. Использовали известные данные о спектральной зависимости поглощения чистого металлического золота $A_{Au}(h\nu)$ [9].

Сравнивали воздействие света на допированное натрием золото для двух способов формирования сплава NaAu. В первом из них чистое золото, нагретое до $T = 700-800$ К, подвергали многочасовой экспозиции в потоке Na с плотностью у поверхности $i = 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Затем ленту отжигали при $T = 1150-1250$ К и снимали характеристики взаимодействия света с адсорбентом для разной продолжительности отжига. При этом следили за изменением эффективности ФД выхода атомов Na на поверхность подложки. Во втором способе оптические характеристики поверхности и фотодействие на диффузию Na получали в процессе нанесения Na с $i = 10^9-10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Для определения оптических свойств подложки поток Na перекрывали и ленту охлаждали до $T = 300$ К.

Эффективность светового воздействия, стимулирующего ФД, определяли по разнице в токах поверхностной ионизации при термической десорбции Na с поверхности $\Delta I = I - I_b$, где I — ток ионов Na^+ при освещении поверхности, I_b — ток темновой эмиссии ионов.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена спектральная зависимость эффективности воздействия света на ФД атомов Na для случая предварительно допированной щелочным метал-

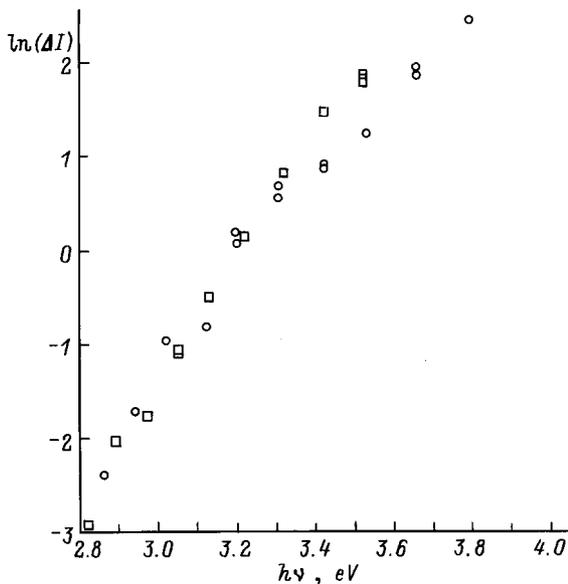


Рис. 1. Спектральная зависимость выхода ионов Na^+ из допированной натрием и отожженной ленты после отжига разной длительности. При $T = 1200$ К \square — 2-часовой отжиг, \circ — 120-часовой отжиг. Абсолютные величины токов совмещены.

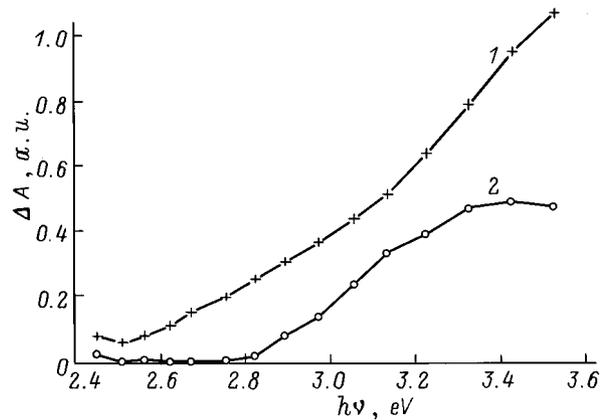


Рис. 2. Изменение спектральной зависимости поглощения золота, вызванное допированием натрием. 1 — 10-секундный отжиг, 2 — 120-часовой отжиг при $T = 1200$ К.

лом и отожженной ленты. Видно, что вид зависимости $\Delta I(h\nu)$ не изменяется со временем отжига и определяется существованием в приповерхностной области подложки фазы сплава. Подобная зависимость фотодействия наблюдается и в случае напыления Na на поверхность нагретого золота, когда стимулируется диффузионное внедрение атомов Na с поверхности подложки в ее приповерхностную область.

Вид спектральных зависимостей поглощения света $A(h\nu)$ изменяется с дозой допирования Au атомами Na, как это уже было показано в [1], так как измеряемые величины A определяются наложением спектральных зависимостей поглощения металлического Au и пленки сплава NaAu на его поверхности. Толщина этой пленки зависит от интенсивности и длительности напыления Na и от T подложки. На рис. 2 приведена разность спектров поглощения $\Delta A(h\nu)$ между допированным и чистым золотом (кривая 1), а также между Au, предварительно допированным, но отожженным и чистым металлом (кривая 2). Эти кривые отражают поглощение света приповерхностным сплавом. Видно, что насыщение золота натрием увеличивает поглощение света, причем повышение концентрации Na приводит к появлению полосы поглощения в низкоэнергетической области спектра с $h\nu < 2.8$ eV.

Так как ФД проявляется при допировании Au атомами Na, K, Cs и известно, что сплав CsAu является полупроводником, справедливо, считать, что и сплав NaAu обладает полупроводниковой структурой. Это подтверждается значительным повышением удельного сопротивления ленты в процессе создания сплава [3]. В этом случае можно применить аппроксимацию спектральной зависимости $\Delta A(h\nu)$ для полупроводника с запрещенной зоной E_g , как предложено в [10], выражением

$$\Delta A(h\nu) \cdot (h\nu) = C(h\nu - E_g)^b, \quad (1)$$

где C — коэффициент; b — параметр, отражающий характер оптических переходов (для прямых разрешенных

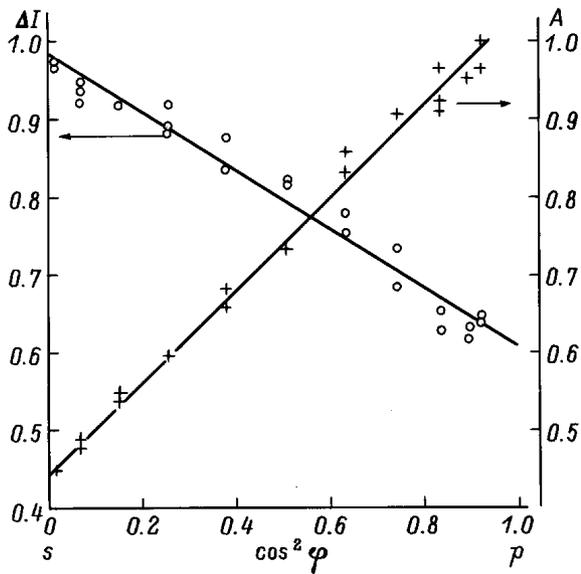


Рис. 3. Зависимости ΔI^+ и A от $\cos^2(\varphi)$ при энергии кванта света $h\nu = 3.54 \text{ eV}$.

переходов $b = 0.5$, для прямых запрещенных $b = 1.5$; при непрямых разрешенных переходах $b = 2.0$ и при непрямых запрещенных $b = 3.0$).

Перестроив зависимость спектра $\Delta A(h\nu)$ в координатах $(\Delta A(h\nu))^{1/b} - h\nu$ и подобрав b таким, чтобы эта зависимость линейризовалась, можно найти величину E_g . В интересующей нас области $h\nu$ в случае отожженного образца (кривая 2 на рис. 2) в диапазоне энергий квантов $2.8 < h\nu < 3.5 \text{ eV}$ зависимость (1) линейризуется при условии, что $b = 2.0$, $E_g = 2.8 \text{ eV}$; в случае сильно допированной подложки для энергий квантов $2.8 < h\nu < 3.6 \text{ eV}$ это происходит при $b = 1.5$ и $E_g = 2.7 \text{ eV}$.

Поскольку скорость фотоиндуцированной диффузии линейно зависит от интенсивности светового потока [1], то можно считать, что стимуляция этого процесса происходит в результате первичного поглощения квантов света электронной структурой твердого тела. В этом случае зависимость $\Delta I(h\nu)$ отражает зависимость поглощения света, вызывающего ФД, и рассмотренная выше аппроксимация способна выявить оптические переходы, ответственные за стимуляцию этого процесса. Действительно, анализ показал, что у отожженного образца $E_g = 2.8 \text{ eV}$, а величины коэффициентов оптических переходов составляют $b = 2$ в диапазоне $2.9 < h\nu < 3.5 \text{ eV}$. Для сильно допированного длительным напылением Na образца нашли $E_g = 2.7 \text{ eV}$ и $b = 1.5$, что, вероятно, связано с изменением свойств сплава при избыточном количестве Na. Таким образом, спектры оптического поглощения и ФД соответствуют друг другу и показывают, что фотовозбуждение объема сплава NaAu, имеющего полупроводниковую структуру, ответственно за стимуляцию диффузионного процесса.

То, что поглощение света, стимулирующего диффузионный процесс, происходит в объеме сплава, подтверждают измерения зависимостей коэффициента поглощения света и эффективности ФД от поляризации вектора электрического поля световой волны. В качестве примера на рис. 3 представлены зависимости ΔI и A от ориентации вектора напряженности электрического поля света, определяемой углом φ между нормалью к поверхности ленты и плоскостью поляризации света. Угол $\varphi = 0$ соответствует p -поляризации света и $\varphi = 90^\circ$ — s -поляризации световой волны. Так как в экспериментальном устройстве свет падает на поверхность под углом $\alpha = 74^\circ$, то угол $\varphi = 0$ в опытах не достигался. Из рис. 3 следует, что в случае допированного натрия и отожженного золота наиболее эффективно вызывает выход Na на поверхность из объема s -поляризованный свет. Соотношение эффективностей воздействия s -поляризованного и p -поляризованного света $\Delta I_s/\Delta I_p = 1.5$. Напротив, поляризационная зависимость поглощения света A показывает большую эффективность поглощения p -поляризованного света. Так, при $T = 300 \text{ K}$ для исследуемого образца $A_s/A_p = 0.40-0.45$. Повышение температуры ленты до $T = 1150 \text{ K}$ приводит к $A_s/A_p = 0.30$. Это значение равно отношению A_s/A_p , рассчитанному по формулам Френеля для чистого Au по известному значению диэлектрической проницаемости ϵ [9] при $\alpha = 74^\circ$.

Эти результаты подкрепляют сделанное в [11] на основании исследований кинетики диффузии Na в сплаве NaAu заключение, что при высокотемпературном отжиге допированного Na золота между поверхностью и слоем сплава образуется узкая (1–2 постоянных решетки) обедненная щелочным металлом область, консервирующая сплав внутри подложки. При понижении T происходит перераспределение Na в приповерхностной области, повышающее его концентрацию на поверхности.

Несоответствие зависимостей $\Delta I(\varphi)$ и $A(\varphi)$ объясняется, вероятно, следующим. Процесс ФД связан с поглощением света в объеме сплава, т.е. определяется суперпозицией поляризационных зависимостей световой проницаемости приповерхностной области твердого тела и фотодействия. Зависимость $A(\varphi)$ определяется в основном отражением света от границы раздела твердое тело–вакуум. В используемой в работе геометрии освещения объекта, в которой свет поступает под скользким углом к плоскости поверхности, s -поляризованный свет отражается от поверхности в большей степени, чем p -поляризованный свет, что хорошо согласуется с измеренными значениями отношения A_s/A_p . Возможно, что преломленный в подложку свет претерпевает дальнейшее отражение от глубинных слоев, причем ϵ среды изменяется с глубиной в зависимости от концентрации Na в сплаве. Например, можно предположить, что отношение $\Delta I_s/\Delta I_p$ определяется особенностями распространения света из среды с большой оптической плотностью (обедненное натрием золото) в среду с

меньшей плотностью (сплав NaAu) при скользящем падении света на поверхность. То, что концентрация Na на поверхности существенно меняет оптические параметры подложки, подтверждается полученными поляризационными зависимостями ФД ухода Na в объем сплава при напылении Na на поверхность Au. После длительного выдерживания ленты при $T = 1150$ К в потоке $i = 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ получили отношение $\Delta I_s / \Delta I_p = 0.80$. Сравнение с измеренной величиной этого отношения для отожженного образца указывает на существенные изменения световой проницаемости сплава и коэффициентов отражения для света различной поляризации с изменением концентрации атомов щелочного металла вблизи границы раздела поверхность–вакуум.

Таким образом, исследования оптических характеристик фотостимулирования диффузии атомов Na в золоте указывают на то, что этот процесс обусловлен ростом на поверхности золота пленки сплава NaAu, имеющей полупроводниковые свойства. Оптические характеристики сплава изменяются с изменением концентрации Na в золоте.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 96-02-16908) и Государственной программы МНТ РФ "Поверхностные атомные структуры" (проект № 95-02.13).

Список литературы

- [1] Зандберг Э.Я., Кнат'ко М.В., Палеев В.И. и др. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 19. С. 15–20.
- [2] Кнат'ко М.В., Палеев В.И., Лапушкин М.Н. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 10. С. 104–107.
- [3] Knat'ko M.V., Paleev V.I., Zandberg E.Ya. // Phys. Low-Dim. Struct. 1996. N 7/8. P. 27–32.
- [4] Barth J.V., Behm R.J., Ertl G. // Surf. Sci. 1995. Vol. 341. P. 62–91.
- [5] Schroeder S.L.M., Neumann A., Solomun T. et al. // Surf. Sci. 1995. Vol. 337. P. 285–293.
- [6] Barth J.V., Schuster R., Winterlin J. et al. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51. N 7. P. 4402–4414.
- [7] Koenig C., Christensen N.E., Kollar J. // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 29. N 12. P. 6481–6488.
- [8] Spicer W.E., Sommer A.H., White J.G. // Phys. Rev. B. 1959. Vol. 115. N 1. P. 57–62.
- [9] Irani G.B., Huen T., Wooten F. // J. Opt. Soc. Am. 1971. Vol. 61. N 1. P. 128–129. Johnson P.B., Christy R.W. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 6. N 12. P. 4370–4379.
- [10] Hjelm A., Granqvist C.G., Wills J.M. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. N 4. P. 2436–2445.
- [11] Knat'ko M.V., Paleev V.I., Lapushkin M.N. // Phys. Low-Dim. Struct. 1998. Vol. 5/6. P. 85–93.