

13.1;13.3

Электронно-стимулированная десорбция атомов калия из слоев калия на поверхности K_xAu_y

© Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин[†]

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

[†] E-mail: lapushkin@ms.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 14 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 14 апреля 2020 г.

Принято к публикации 18 июня 2020 г.

Исследованы процессы электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) атомов К в системе $K/K_xAu_y/Au/W$. Показано, что процессы ЭСД происходят в адслое К и ближайшем к нему слое K_xAu_y . Предложена модель ЭСД атомов К в системе $K/K_xAu_y/Au/W$. Подтверждена полупроводниковая природа соединений K_xAu_y .

Ключевые слова: электронно-стимулированная десорбция, калий, золото.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.18.50000.18338

Исследования интерметаллидов золото–щелочной металл (ЩМ) были начаты в середине прошлого века [1]. В соединениях атомов ЩМ с Au (ЩМ–Au) Au выступает в неожиданной для него роли аниона [2], тогда как в абсолютном большинстве соединений Au является катионом. Дополнительное внимание к соединениям ЩМ–Au в настоящее время связано с тем, что возрос интерес к химии Au [3], использованию наночастиц Au в самых различных областях: от катализа [4,5] и медицины [3,6] до создания различных сенсоров и датчиков [7,8]. Калий, как известно, является промотором многих химических реакций, и поэтому понятен интерес к исследованию взаимодействия атомов К как с Au, так и с наночастицами Au. Так, например, в работе [9] показано, что добавление незначительного количества атомов К — менее одного монослоя (1 ML) — к наночастицам Au на TiO_2 приводит к увеличению скорости окисления CO по сравнению с Au/ TiO_2 .

Адсорбция атомов К на Au хорошо изучена с помощью различных методов исследования поверхности: дифракции медленных электронов, фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь, сканирующей туннельной микроскопии и т.д. [5,10–13]. Соединения К с Au являются полупроводниками [14]. Адсорбция К на Au при $T = 750$ К формирует на поверхности Au-подложки соединения K_xAu_y и приводит к слету ионов K_2Au [14]. Судя по всему, образуется соединение KAu_4 , как это следует из фазовой диаграммы К–Au [15]. При $T = 300$ К образуются соединения K_2Au , KAu , KAu_2 и KAu_4 (в зависимости от соотношения атомов К и Au) [15].

При $T = 300$ К на начальной стадии адсорбции при малых степенях покрытия (Θ) ЩМ ($\Theta_{AM} < 1$ ML) и Au ($\Theta_{Au} < 1$ ML) на поверхности переходного металла, например W, образуется слой адатомов ЩМ и Au. При покрытиях золота, больших монослойного, адатомы ЩМ диффундируют в слой Au только после образования на

нем монослоя атомов ЩМ и образуют под монослоем ЩМ интерметаллид ЩМ–Au на поверхности W. Толщина интерметаллида зависит от толщины слоя Au над его монослоем на W, а также от количества напыляемых атомов ЩМ. Отметим, что ближайший к W слой Au не принимает участия в формировании соединения ЩМ–Au, и в результате на поверхности W получается трехслойное покрытие ЩМ/ЩMAu/Au/W [16].

В [17,18] изучалось влияние на системы ЩМ/ЩMAu/Au/W облучения ее поверхности электронами с энергией E_e с помощью метода электронно-стимулированной десорбции (ЭСД). Оказалось, что с поверхностей систем $Na/NaAu/Au/W$ [17] и $Cs/CsAu/Au/W$ [18] наблюдается ЭСД нейтральных атомов Na и Cs соответственно. При этом ЭСД атомов ЩМ появляется лишь после начала образования интерметаллида ЩМ–Au под верхним монослоем атомов Na или Cs.

Цель настоящей работы — детально рассмотреть физические процессы, протекающие при облучении электронами системы $K/K_xAu_y/Au/W$, и на этой основе предложить модель ЭСД атомов К в этой системе.

Напыление пленок К и Au на поверхность W(100)-ленты из атомарно-чистых источников производилось *in situ* в сверхвысоковакуумной установке „Спектрометр ЭСД“ при давлении не выше чем $5 \cdot 10^{-10}$ Торр при $T = 300$ К. Температуру подложки можно было изменять в диапазоне от 160 до 600 К. Детально эксперимент описан в [18].

ЭСД атомов К с поверхности W с напыленным 1 ML Au не наблюдается ни при каких покрытиях К, т.е. монослойная пленка Au на W проявляет металлические свойства. Это согласуется с тем, что при адсорбции атомов Cs на монослойной пленке золота ЭСД атомов Cs также не наблюдается [18]. Если же нанесено покрытие Au больше чем 1 ML, то уже возможно, как указывалось выше, образование соединения K_xAu_y .

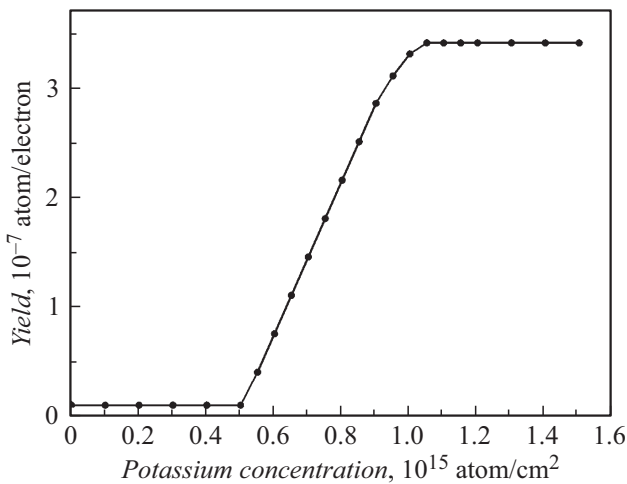


Рис. 1. Выход q атомов К при ЭСД с вольфрама, покрытого 2 ML золота, при $T = 300$ К в зависимости от концентрации адсорбированного калия n_K для энергии бомбардирующих электронов 64 eV.

На рис. 1 показана зависимость выхода ЭСД $q(n_K)$ атомов К с поверхности W, покрытого 2 ML Au, при $T = 300$ К от поверхностной концентрации К, адсорбированного на поверхности Au/W. Монослой К на поверхности W(100), покрытой монослоем золота, имеет концентрацию $n_K = 0.5 \cdot 10^{15}$ cm $^{-2}$. Для покрытий больше 1 ML К начинает наблюдаться ЭСД атомов К. Этот факт коррелирует с тем, что полупроводниковая пленка K_xAu_y начинает формироваться только после напыления 1 ML К на Au. При увеличении дозы напыленного К происходит линейный рост q вплоть до дозы напыленного К, соответствующей 2 ML К. Дальнейшее напыление атомов К не изменяет выход ЭСД. Следовательно, при напылении дозы в 2 ML К происходит формирование полупроводникового соединения KAu, а при напылении дозы в 3 ML К происходит формирование полупроводникового соединения K_2Au .

На рис. 2, *a* представлены зависимости выхода ЭСД атомов К от времени напыления атомов Au, а следовательно, и от покрытия атомами золота поверхности вольфрама для трех доз напыления атомов К, которые соответствуют трем покрытиям К: 1.0, 1.5 и 2.0 ML калия. Как видно, напыление 1 ML К на пленку Au любой толщины не приводит к появлению ЭСД атомов К, что соответствует приведенной выше схеме формирования соединений ШМ–Au. С увеличением покрытия Au выход атомов К растет линейно и после напыления 2 ML Au достигает максимума. Можно предположить, что происходит формирование соединений KAu_2 при напылении 1.5 ML калия и KAu при напылении 2.0 ML К. Дальнейшее увеличение слоя Au приводит к незначительному спаду выхода атомов К, что может быть вызвано возможным формированием наночастиц Au на поверхности W. Формирование наночастиц Au приводит к уменьшению облучаемой площади поверхности, так

как угол падения возбуждающих электронов ЭСД на поверхность составляет 45°.

На рис. 2, *b* приведена измеренная при $T = 300$ К „резонансная“ зависимость $q(E_e)$ выхода ЭСД К от энергии бомбардирующих электронов с поверхности W, покрытого 2 ML Au, для напыленного при $T = 300$ К калия. Наблюдается два пика выхода ЭСД с максимумами при 64 и 82 eV. Эти пики связываются с возбуждением бомбардирующими электронами остовных уровней Au $5p_{3/2}$ и Au $5p_{1/2}$.

Для объяснения процесса ЭСД атомов К в системе K/ K_xAu_y /Au/W воспользуемся идеями, предложенными ранее в [18]. На рис. 3 приведена схема процессов, происходящих в электронной структуре системы K/ K_xAu_y /Au/W. Электронное облучение образца приводит к возбуждению электрона с остовного уровня Au $5p$ (I) в локальное состояние E_L рядом с дном зоны проводимости $E_{СВМ}$, опустившееся из зоны прово-

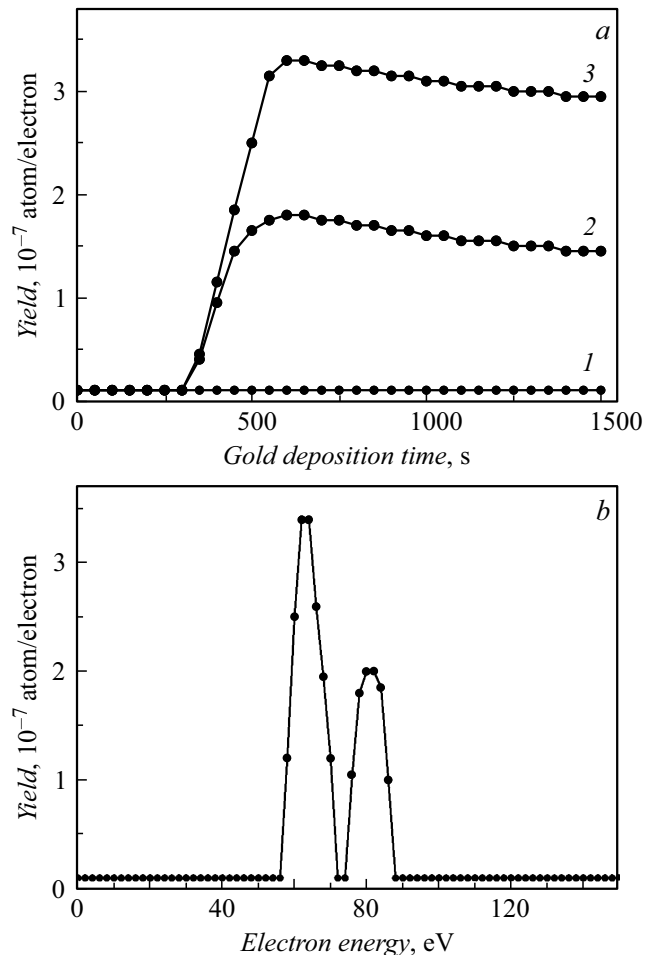


Рис. 2. *a* — выход q атомов К при ЭСД с вольфрама, покрытого золотом, при $T = 300$ К в зависимости от времени напыления золота для концентраций калия $n_K = 0.50 \cdot 10^{15}$ (1), $0.75 \cdot 10^{15}$ (2) и $1.0 \cdot 10^{15}$ atom/cm 2 (3). Энергия бомбардирующих электронов 64 eV. *b* — выход q атомов К при ЭСД с вольфрама, покрытого 2 ML золота и 2 ML калия, при $T = 300$ К в зависимости от энергии бомбардирующих электронов E_e .

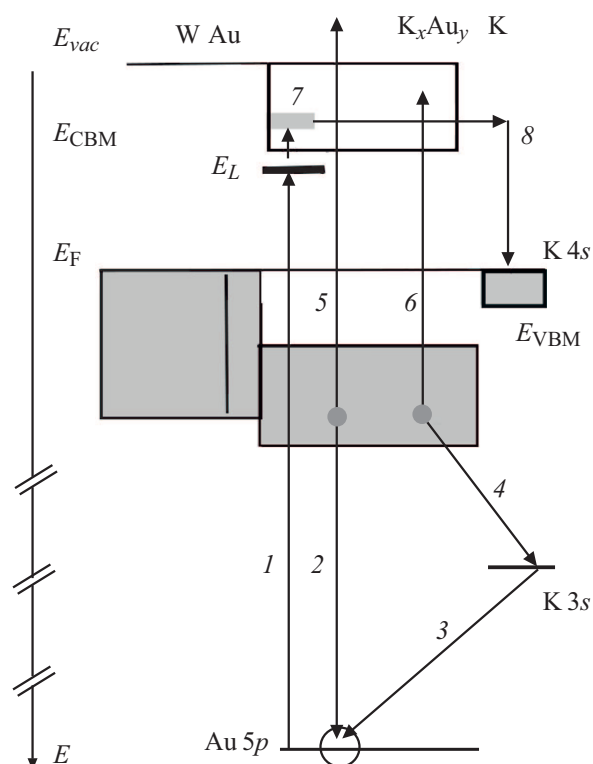


Рис. 3. Схема процессов ЭСД в системе слой К/слой K_xAu_y /монослой Au/подложка W. E_{VBM} — энергия, соответствующая максимуму валентной зоны. Остальные пояснения в тексте.

димости в поле образовавшейся остоной дырки $Au\ 5p^+$ в запрещенную зону полупроводника K_xAu_y . Именно возбуждение электрона из $Au\ 5p$ -состояний электронным облучением системы в зону проводимости приводит к образованию „кварезонансного“ пика на рис. 2, b. После этого происходит нейтрализация дырки $Au\ 5p^+$ электронами из валентной зоны интерметаллида (2) или с уровня $K\ 4s$ (3), которую сопровождают оже-процессы (4), включающие в себя заполнение всех дырок, возникших в электронной структуре образца, и возбуждение электронов валентной зоны в вакуум (5) или в зону проводимости (6) за счет выделяющейся энергии. Поскольку локальное состояние расположено вблизи E_{CBM} (для системы Cs/CsAu оно расположено ниже на 50 meV [18]), электрон может быть легко захвачен в зону проводимости (7). Электрон из зоны проводимости захватывается на возбужденный уровень адсорбированного атома К с высвобождением энергии (8), что приводит к образованию нейтрального атома K^0 в монослое К. Образованный при этом атом K^0 увеличивается в объеме и выталкивается из монослоя К на поверхности. Следует отметить, что процесс ЭСД атомов К связан с электронными переходами в области интерфейса: адсорбированный слой атомов К и ближайший к нему слой K_xAu_y .

Обнаружена ЭСД атомов К в системе $K/K_xAu_y/Au/W$, что прямо указывает на полупроводниковые свойства K_xAu_y . Анализ концентрационных зависимостей от количества напыленного К и Au показывает, что для начала процесса формирования K_xAu_y необходимо напылить более одного монослоя калия и золота, получающаяся стехиометрия K_xAu_y зависит от соотношения количества напыленного калия и золота. Так, в случае напыления 2 ML золота мы предполагаем формирование KAu при напылении 2 ML калия. В дальнейшем с увеличением количества напыленного К происходит трансформация KAu в K_2Au . Наблюдается кварезонансная зависимость выхода ЭСД атомов К от энергии возбуждающих электронов, связанная с возбуждением остоных уровней $Au\ 5p_{3/2}$ и $Au\ 5p_{1/2}$. Предложена модель процессов, происходящих в системе $K/K_xAu_y/Au/W$. Процесс ЭСД захватывает атомы, расположенные в адсорбированном слое атомов К и ближайшем к нему слое K_xAu_y .

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-02-00370.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Spicer W.E., Sommer A.N., White J.G. // Phys. Rev. 1959. V. 115. N 1. P. 57–62.
- [2] Jansen M. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. N 9. P. 1826–1835.
- [3] Jamkhande P.G., Ghule N.W., Bamer A.H., Kalaskar M.G. // J. Drug Deliv. Sci. Technol. 2019. V. 53. P. 101174.
- [4] Priezel P., Salami H.A., Padilla R.H., Lopez-Sanchez Z.Z.J.A. // Chin. J. Catal. 2016. V. 37. N 10. P. 1619–1650.
- [5] Dien L.X., Ishida T., Taketoshi A., Truong D.Q., Chinh H.D., Honm T., Murayama T., Haruta M. // Appl. Catal. B. 2019. V. 241. P. 539–547.
- [6] Kumari Y., Kaur G., Kumar R., Singh S.K., Gulati M., Khurshed R., Clarisse A., Gowthamarajan K., Narayana V.V.S., Karri R., Ghosh R.M.D., Awasthi A., Kumar R., Kumar A., Singh B.K.P.K., Dua K., Porwal O. // Adv. Coll. Interf. Sci. 2019. V. 274. P. 102037.
- [7] Ma X.-M., Sun M., Lin Y., Liu Y.-J., Luo F., Guo L.-H., Qiu B., Lin Z.-Y., Chen G.-N. // Chin. J. Anal. Chem. 2018. V. 46. N 1. P. 1–10.
- [8] Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B.K. // Microchim. Acta. 2016. V. 183. N 3. P. 1033–1054.
- [9] Rodriguez J.A., Grinter D.C., Ramirez P.J., Stacchiola D.J., Senanayake S. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 4324–4330.
- [10] Pang R., Qina H., Cai Z., Liu M., Chen S., Zhong J., Zhong D. // Surf. Sci. 2019. V. 684. P. 18–23.

- [11] *Neumann A., Schroeder S.L.M., Christmann K.* // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51. P. 17007–17022.
- [12] *Schroeder L.M., Neumann A., Solomun T., Lenz-Solomun P., Christmann K.* // *Surf. Sci.* 1995. V. 337. N 1. P. 285–293.
- [13] *Leung T.Y.B., Butcher D.P., Jr., Gewirth A.A.* // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. N 1. P. 555–562.
- [14] *Knatko M.V., Lapushkin M.L., Paleev V.I.* // *Phys. Low-Dim. Struct.* 1999. V. 9/10. P. 85–94.
- [15] *Kienast G., Verma J., Klemm W.* // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1961. V. 310. N 3. P. 143–169.
- [16] *Агеев В.Н., Афанасьева Е.Ю.* // *ФТТ.* 2006. Т. 48. В. 12. С. 2217–2222.
- [17] *Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А., Потехина Н.Д.* // *ФТТ.* 2008. Т. 50. В. 8. С. 1524–1529.
- [18] *Кузнецов Ю.А., Лапушкин М.Н.* // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. Т. 7. С. 333–340.