

13.1;13.3

Десорбция атомов лития с поверхности $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Au}_y$, стимулированная электронным облучением

© 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 17 марта 2021 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2021 г.

Принято к публикации 6 мая 2021 г.

Впервые исследованы процессы электронно-стимулированной десорбции атомов Li в системе $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Au}_y/\text{Au}/\text{W}$. Обнаружено формирование полупроводникового 2D-слоя Li_xAu_y . Показано, что процессы электронно-стимулированной десорбции происходят в интерфейсе монослой Li–2D-слой Li_xAu_y .

Ключевые слова: электронно-стимулированная десорбция, литий, золото, полупроводники, интерметаллиды.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.16.51319.18771

Интерметаллические соединения привлекают к себе внимание в связи с тем, что интерметаллиды имеют свойства, которые могут сильно отличаться от свойств исходных металлов. В настоящее время они находят широкое применение [1–4]. Интерметаллиды золото–щелочной металл (ЩМ) известны еще с середины прошлого века [5]. Эти интерметаллиды интересны тем, что они могут образовывать полупроводниковые соединения, в которых Au выступает в роли аниона [6], а не катиона (как в большинстве соединений Au). Процесс синтеза интерметаллидов может происходить в расплаве Au со ЩМ не только при высоких температурах, но и при комнатной температуре при напылении атомов ЩМ на поверхность Au. Формирование интерметаллида при напылении атомов ЩМ на поверхность Au приводит к созданию 2D-пленок интерметаллида толщиной более одного монослоя (ML). Интерметаллид CsAu является полупроводником, что было показано как для массивных образцов [5,7–9], так и для 2D-пленок интерметаллида [10,11]. Также было продемонстрировано формирование полупроводниковых интерметаллидов K_xAu_y [12,13] и Na_xAu_y [14,15]. В [16] были проведены фотоэмиссионные исследования взаимодействия Li с Au на поверхности $\text{Ru}(001)$ и показано, что пленка Au–Li с 5 ML Au после адсорбции на нее атомов Li имеет металлический характер. Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) атомов при энергии возбуждения менее 200 eV наблюдается только с поверхности полупроводников и изоляторов [17,18]. С поверхности металлов электронно-стимулированной десорбции атомов не наблюдается, так как происходит быстрая релаксация возбужденных состояний, которая не позволяет за это время десорбироваться атому. Поэтому с помощью метода ЭСД можно проводить исследования перехода металл–полупроводник (диэлектрик) для адсорбированных слоев и 2D-слоев, нанесенных на поверхность. Ранее была исследована ЭСД атомов Na и K с поверхности

полупроводниковых слоев Na_xAu_y [14] и K_xAu_y [12] соответственно.

Цель настоящей работы — создать 2D-пленку интерметаллида Li_xAu_y и рассмотреть физические процессы, протекающие при облучении электронами системы $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Au}_y$.

Напыление пленок Li и Au на поверхность W из атомарно-чистых источников производилось *in situ* в сверхвысоковакуумной установке „Спектрометр ЭСД“ при давлении $p < 5 \cdot 10^{-10}$ Торр и $T = 300$ К. Подложкой служили текстурированные ленты $\text{W}(100)$, очищавшиеся прогревом при 1800 К в атмосфере O_2 при $p = 1 \cdot 10^{-6}$ Торр в течение 3 h. Чистота поверхности W-ленты контролировалась с помощью оже-электронной спектроскопии, измерений работы выхода и термодесорбционной спектроскопии. Золото напылялось на ленту при 300 К из прямонакальной вольфрамовой трубки, в которую были помещены куски золотой фольги чистотой 99.99%, литий напылялся на Au также при 300 К из прямонакального испарителя путем термического восстановления окиси лития алюминием. Концентрация Li на поверхности определялась по времени напыления атомарного потока Li, интенсивность которого измерялась по току поверхностной ионизации на Ir-ленте, и составляла в монослое атомов лития $1 \cdot 10^{15}$ atom/cm². Концентрация напыленного Au определялась по времени напыления при постоянном потоке Au, который калибровался с помощью термодесорбционной спектроскопии, и составляла в монослое атомов Au $1 \cdot 10^{15}$ atom/cm². Эксперименты были выполнены при 300 К.

ЭСД атомов Li с поверхности одного монослоя Au, напыленного на $\text{W}(100)$, не наблюдается ни при каких покрытиях (θ) Li, т.е. не происходит реакции атомов Li с атомами Au в монослойной пленке Au на $\text{W}(100)$. Это согласуется с ранее полученными результатами исследования адсорбции атомов Na, K и Cs на монослой-

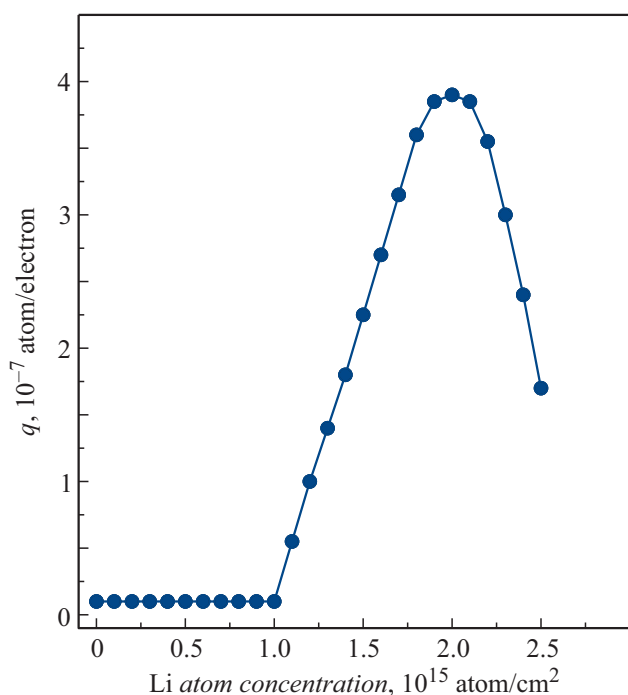


Рис. 1. Выход q атомов Li при ЭСД с вольфрама, покрытого 2 ML золота, при $T = 300$ K в зависимости от концентрации адсорбированного лития n_{Li} для энергии бомбардирующих электронов 64 eV.

ной пленке Au, когда ЭСД атомов щелочных металлов не наблюдается [11,12,14]. При $\theta_{\text{Au}} > 1$ ML возможно наблюдение ЭСД атомов Li. На рис. 1 показана зависимость выхода ЭСД (q) атомов Li с поверхности W для $\theta_{\text{Au}} = 2$ ML при $T = 300$ K от поверхностной концентрации Li (n_{Li}), адсорбированного на поверхности Au/W. При дозе напыления атомов Li более $1.0 \cdot 10^{15}$ atom/cm² начинает наблюдаться ЭСД атомов Li. Это означает, что начинает формироваться полупроводниковая 2D-пленка Li_xAu_y , расположенная в промежутке между верхним монослоем атомов Li и ближайшим к поверхности W монослоем Au. Увеличение дозы напыленных атомов Li приводит к линейному росту q вплоть до дозы напыленного Li $n_{\text{Li}} = 1.8 \cdot 10^{15}$ atom/cm². Дальнейшее напыление атомов Li приводит к замедлению роста выхода ЭСД атомов Li, а при $n_{\text{Li}} = 2.0 \cdot 10^{15}$ atom/cm² наблюдается максимум выхода ЭСД атомов Li. Для $n_{\text{Li}} > 2.0 \cdot 10^{15}$ atom/cm² имеет место уменьшение выхода ЭСД атомов Li. Это можно объяснить формированием полупроводниковой пленки Li_xAu_y между верхним монослоем атомов Li и ближайшим к поверхности W монослоем Au. Мы предполагаем, что при напылении дозы $n_{\text{Li}} > 1.0 \cdot 10^{15}$ atom/cm² происходит формирование 2D-слоя Li_xAu_y с дефицитом атомов Li в соединении, а при напылении дозы $n_{\text{Li}} = 2.0 \cdot 10^{15}$ atom/cm² — формирование 2D-слоя LiAu. При дозе напыления $n_{\text{Li}} > 2.0 \cdot 10^{15}$ atom/cm² не происходит дальнейшего изменения стехиометрии образовавшегося соединения LiAu. Спад выхода ЭСД атомов Li связан с началом

формирования второго адслоя Li, который препятствует выходу атомов Li в вакуум, как это было показано ранее, например, для системы $\text{Na/Na}_x\text{Au}_y/\text{Au/W}$ [14].

На рис. 2, а приведены зависимости выхода ЭСД атомов Au при фиксированной дозе напыленного Li и изменении дозы напыленного Au в диапазоне от 0 до 5 ML. Доза напыления атомов Li всегда соответствовала 2 ML. Сначала напыляли пленку Au на вольфрамовую фольгу, а затем напыляли всегда одно и то же количество атомов Li. Каждой точке на графике соответствует свеженапыленная пленка Au, после измерений поверхность W очищалась. Как видно, напыление атомов Li на субмонослойную пленку Au не приводит к появлению ЭСД атомов Li. Также следует отметить, что независимо от толщины слоя Au напыление 1 ML лития не приводит к появлению ЭСД атомов Li. Эти результаты совпадают с результатами других работ [11,12,14], где 1 ML золота или ЦМ не принимает участия в формировании интерметаллида Au–щелочной металл. При дозе напыления атомов лития $\theta_{\text{Li}} = 2$ ML на слой Au, который напылялся более 300 s ($\theta_{\text{Au}} > 1$ ML), ЭСД атомов Li наблюдается, т.е. происходит формирование 2D-слоя Li_xAu_y между верхним монослоем атомов Li и ближайшим к поверхности W монослоем Au. Максимальное значение выхода ЭСД атомов Li наблюдается при времени напыления Au 600 s ($\theta_{\text{Au}} = 2$ ML), что соответствует формированию 2D-слоя LiAu для случая $\theta_{\text{Li}} = 2$ ML между монослоем атомов Li и ближайшим к поверхности W монослоем Au (схема на рис. 2, б). Напыление атомов Li на более толстые пленки Au приводит к уменьшению выхода ЭСД атомов Li на 15%. Это указывает на увеличение числа взаимодействующих с атомами Li атомов Au с изменением стехиометрии соединения Li_xAu_y в сторону увеличения Au. Также это может означать либо медленную диффузию атомов Li в глубь слоя Au, либо незначительное уменьшение вероятности выхода ЭСД атомов Li для Li_xAu_y с повышенным содержанием Au. Наши данные указывают на формирование полупроводникового слоя Li_xAu_y при напылении $\theta_{\text{Au}} = 5$ ML в отличие от металлического слоя Li–Au, сформированного на золотой пленке той же толщины [16]. Это можно объяснить как особенностями формирования слоя Li–Au на Ru в [16], так и тем, что, возможно, переход полупроводник–металл происходит при напылении атомов Li на золотую пленку с толщиной в районе 5 ML.

На рис. 3 приведена измеренная при $T = 300$ K зависимость $q(E_e)$ выхода ЭСД атомов Li от энергии бомбардирующих электронов с поверхности W, покрытого 2 ML золота, на поверхность которого было напылено 2 ML лития. На зависимости $q(E_e)$ видно два „квазирезонансных“ пика с максимумами при 63.5 и 81.4 eV. Эти пики можно связать с возбуждением бомбардирующими электронами остоновых уровней Au $5p_{3/2}$ и Au $5p_{1/2}$. Полная ширина на полувысоте составляет 8.8 и 9.4 eV соответственно для остоновых уровней Au $5p_{3/2}$ и Au $5p_{1/2}$. Отношение площадей под пиками составляет

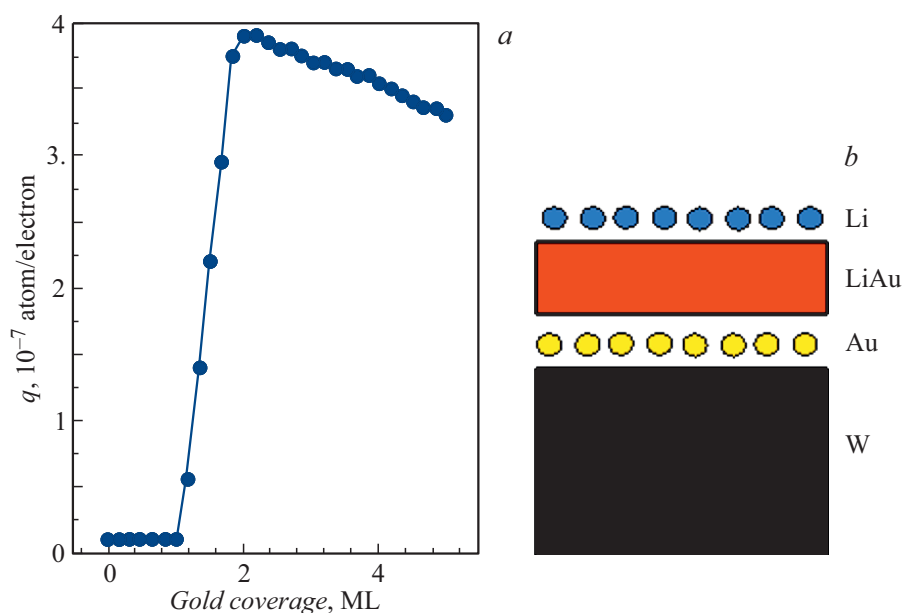


Рис. 2. *a* — выход q атомов Li при ЭСД с вольфрама, покрытого золотом, при $T = 300$ К в зависимости от толщины золотой пленки. Энергия бомбардирующих электронов 64 eV. *b* — схема системы монослой Li/слой LiAu/монослой Au/W-подложка при напылении 2 ML золота.

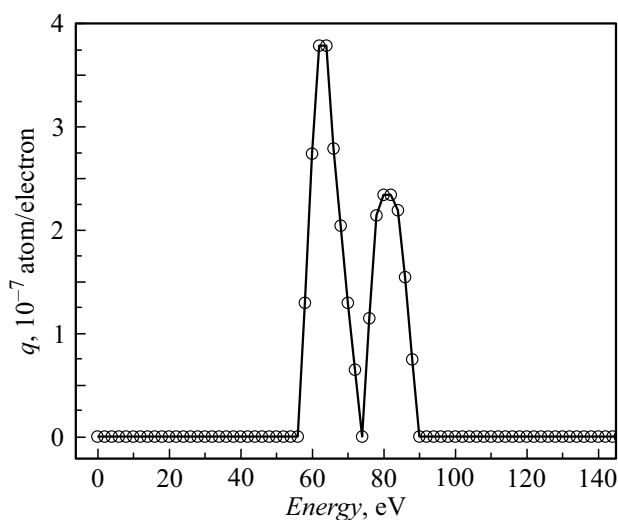


Рис. 3. Выход q атомов Li при ЭСД с вольфрама, покрытого 2 ML золота и 2 ML лития, при $T = 300$ К в зависимости от энергии бомбардирующих электронов E_e .

0.72, что близко к теоретическому спин-орбитальному расщеплению для Au $5p_{3/2}$ и Au $5p_{1/2}$, равному 0.67. Возбуждения остовных уровней Au $4f_{7/2}$ ($E_b = 84.0$ eV) и Au $4f_{5/2}$ ($E_b = 87.6$ eV) и Li $1s$ с энергией связи $E_b = 54.7$ eV не происходит, так как в эксперименте получено близкое к теоретическому отношение площадей пиков с максимумами при 63.5 и 81.4 eV и на них нет особенностей.

Таким образом, обнаружена и исследована электронно-стимулированная десорбция атомов Li

в системе Li/Li_xAu_y/Au/W. Показано, что при адсорбции атомов Li на Au формируется полупроводниковая пленка Li_xAu_y в промежутке между монослоем Li и монослоем Au, ближайшим к поверхности W. При напылении 2 ML Li и Au формируется LiAu. Для более толстых пленок Au в случае напыления на него 2 ML лития также формируется слой со стехиометрией, близкой к LiAu, что может быть вызвано незначительной диффузией атомов Li в пленку Au. Наблюдается „квизирезонансная“ зависимость выхода ЭСД атомов Li от энергии возбуждающих электронов, связанная с возбуждением остовных уровней Au $5p_{3/2}$ и Au $5p_{1/2}$. 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 Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-02-00370.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Röbner, M. Armbrüster, ACS Catal., **9**, 2018 (2019). DOI: 10.1021/acscatal.8b04566
- [2] Y. Jiang, Y. He, C.T. Liu, Intermetallics, **93**, 217 (2018). DOI: 10.1016/j.intermet.2017.06.003

- [3] N. Ivanova, *Electrochem. Commun.*, **80**, 48 (2017).
DOI: 10.1016/j.elecom.2017.05.008
- [4] W. Xiao, W. Lei, M. Gong, H.L. Xin, D. Wang, *ACS Catal.*, **8**, 3237 (2018). DOI: 10.1021/acscatal.7b04420
- [5] W.E. Spicer, A.N. Sommer, J.G. White, *Phys. Rev.*, **115**, 57 (1959). DOI: 10.1103/PhysRev.115.57
- [6] M. Jansen, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 1826 (2008).
DOI: 10.1039/B708844M
- [7] G.K. Wertheim, C.W. Bates, D.N.E. Buchanan, *Solid State Commun.*, **30**, 473 (1979).
DOI: 10.1016/0038-1098(79)91220-1
- [8] M. Skottke-Klein, A. Bottcher, R. Imbeck, S. Kennou, A. Morgante, G. Ertl, *Thin Solid Films*, **203**, 131 (1991).
DOI: 10.1016/0040-6090(91)90524-2
- [9] N.E. Christensen, J. Kollar, *Solid State Commun.*, **46**, 727 (1983). DOI: 10.1016/0038-1098(83)90516-1
- [10] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев, *Письма в ЖТФ*, **24** (10), 48 (1998).
- [11] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина, *ФТТ*, **52** (9), 1828 (2010).
- [12] Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин, *Письма в ЖТФ*, **46** (18), 35 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.18.50000.18338
- [13] M.V. Knat'ko, M.L. Lapushkin, V.I. Paleev, *Phys. Low-Dim. Struct.*, **9/10**, 85 (1999).
- [14] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина, *ФТТ*, **51** (2), 393 (2009).
- [15] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев, *ЖТФ*, **68** (10), 108 (1998).
- [16] J.A. Rodriguez, J. Hrbek, Y.-W. Yang, M. Kuhn, T.K. Sham, *Surf. Sci.*, **293**, 260 (1993).
DOI: 10.1016/0039-6028(93)90320-J
- [17] V.N. Ageev, *Prog. Surf. Sci.*, **47**, 55 (1994).
[https://doi.org/10.1016/0079-6816\(94\)90014-0](https://doi.org/10.1016/0079-6816(94)90014-0)
- [18] T.E. Madey, *Surf. Sci.*, **299/300**, 824 (1994).
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)90700-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90700-5)