

13.1

Влияние адсорбции атомов натрия на электронную структуру золотой пленки

© П.А. Дементьев¹, Е.В. Дементьева¹, М.Н. Лапушкин¹, Д.А. Смирнов², С.Н. Тимошнев³¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Technische Universität Dresden, Dresden, Germany³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Lapushkin@ms.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 31 марта 2022 г.

В окончательной редакции 8 мая 2022 г.

Принято к публикации 5 июля 2022 г.

Проведены исследования электронной структуры золотой пленки, напыленной на W, при адсорбции атомов натрия. Анализ спектров фотоэмиссии из валентной зоны и остовных уровней Au 4*f* и Na 2*p* при синхротронном возбуждении в диапазоне энергий фотонов 80–600 eV показал, что адсорбция Na приводит к формированию под монослоем Na интерметаллидов Na_xAu_y различной стехиометрии.

Ключевые слова: адсорбция, натрий, золото, интерметаллид.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.16.53207.19207

Соединения двух металлов образуют интерметаллические соединения, свойства которых могут отличаться от свойств исходных металлов. Например, соединение CsAu является широкозонным полупроводником [1]. Кроме того, было показано, что 2D-слои интерметаллидов щелочных металлов (ЩМ) с Au также могут образовывать ионные полупроводниковые соединения, в частности Na_xAu_y, которым в настоящее время уделяется больше внимания, чем остальным интерметаллидам ЩМ–Au (см., например, [2–5]). В интерметаллических соединениях ЩМ–Au золото выступает в необычной роли аниона, а не катиона, как в большинстве соединений [6]. Формирование интерметаллидов ЩМ–Au при напылении атомов ЩМ на поверхность Au происходит в два этапа. На первом этапе при напылении домонослойных покрытий ЩМ не происходит диффузии атомов ЩМ в Au и, следовательно, не формируется интерметаллид. На втором этапе при напылении дозы атомов ЩМ более одного монослоя происходит диффузия атомов ЩМ в Au с формированием интерметаллида ЩМ–Au с сохранением на поверхности монослоя атомов ЩМ.

Целью настоящей работы является определение возможности формирования интерметаллида Na_xAu_y в процессе напыления атомов натрия на поверхность золота и выявление сопутствующих изменений электронной структуры.

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 80–600 eV. Регистрировались фотоэлектроны по нормали к поверхности, возбуждающий пучок падал на поверхность образца под углом 45°. Исследования напыленной на вольфрам золо-

той пленки до и после напыления натрия проводились *in situ* в вакууме ($P < 5 \cdot 10^{-10}$ Torr) при комнатной температуре. Регистрировались спектры фотоэмиссии в области валентной зоны, а также спектры остовных уровней Au 4*f*, W 4*f* и Na 2*p*. Полное энергетическое разрешение было 50 meV. Для всех приведенных далее спектров фон был вычтен по методу Ширли.

На поверхность поликристаллического W была напылена пленка Au толщиной 2.7 nm, толщина пленки была определена по подавлению пика W 4*f* пленкой Au с учетом известного значения глубины выхода фотоэлектронов 1.9 nm с кинетической энергией 580 eV [7,8]. Фотоэлектронные спектры валентной зоны золотой пленки при энергиях возбуждения $h\nu = 80, 120$ и 600 eV (рис. 1) совпадают с хорошо известными спектрами валентной зоны (см., например, [9]). В спектре валентной зоны имеются два характерных пика с энергией связи 3.3 и 6.6 eV ниже уровня Ферми (E_F). На поверхности W присутствует незначительное количество естественного окисла, что хорошо видно из спектра остовного уровня дублета W 4*f* для энергии возбуждения $h\nu = 120$ eV (рис. 2, *a*). На том же рисунке приведено разложение экспериментального спектра парами функций Гаусса со спектральным расщеплением, равным 2.2 eV, и соотношением интенсивностей 4:3. Четко виден пик W⁰ при энергии связи $E_b = 31.5$ eV относительно уровня Ферми (E_F). Пики при $E_b = 32.27$ и 35.67 eV можно приписать состояниям W⁴⁺ и W⁶⁺ соответственно, что совпадает с результатами работ [10,11]. При $h\nu = 600$ eV в спектре остовного уровня дублета W 4*f* наблюдаются только состояния W⁰. Это связано с тем, что чем больше кинетическая энергия (E_{kin}) вылетающих электронов, тем с большей глубины они вылетают и тем меньше вклад поверхности в фотоэмиссионный сигнал.

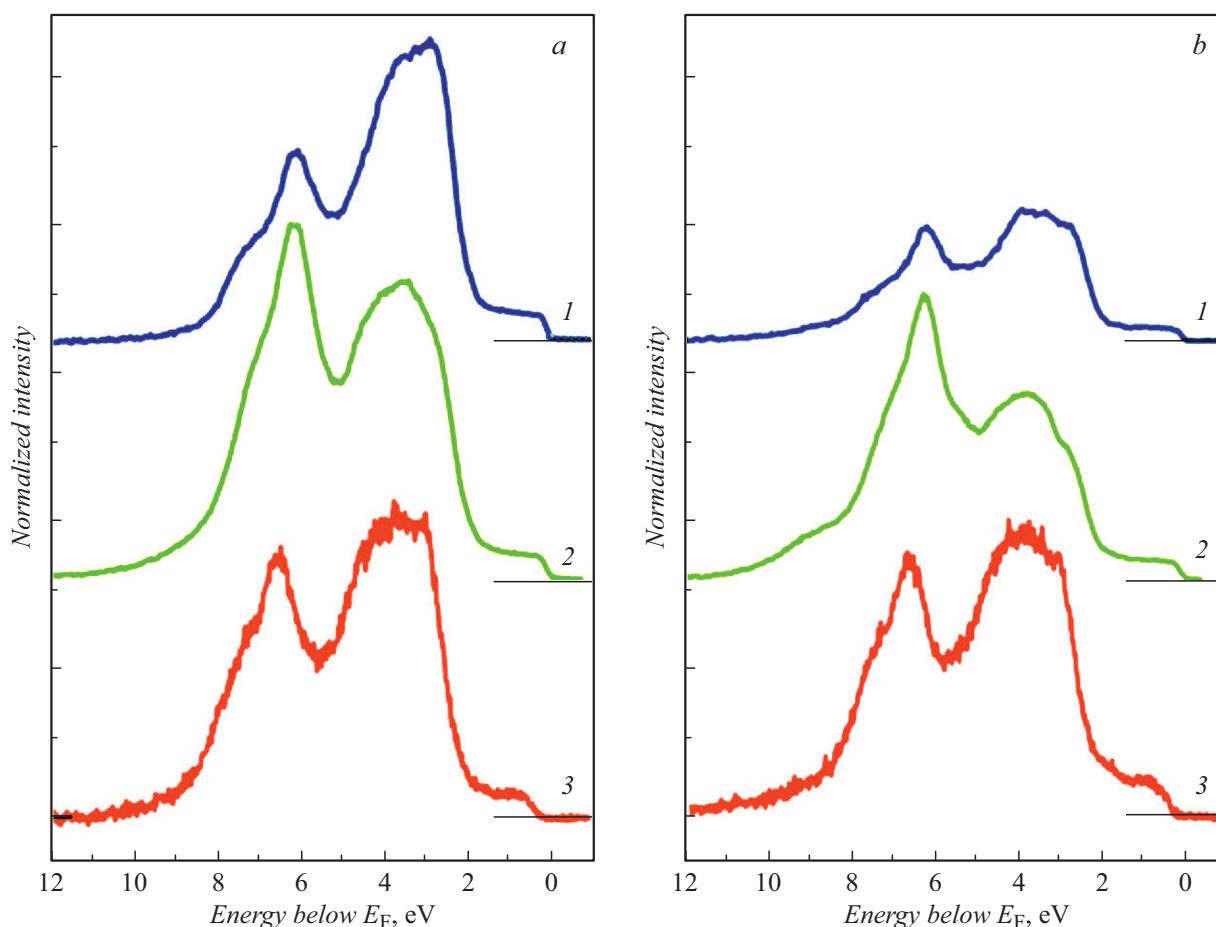


Рис. 1. Спектры фотоэмиссии в области валентной зоны для поверхности золота, напыленного на W, до (a) и после (b) напыления натрия при энергиях возбуждения $h\nu = 80$ (1), 120 (2) и 600 eV (3). Спектры нормированы на интенсивность пика с $E_b = 3.8$ eV до напыления Na.

Нанесение покрытия натрия приводит к изменению как спектра валентной зоны, так и спектра остовных состояний подложки. На рис. 2 приведен спектр остовных состояний дублета W $4f$ и Na $2p$. Пик Na $2p$ в отличие от симметричных пиков дублета W $4f_{5/2}$ и $4f_{7/2}$ имеет несимметричную форму с хвостом в сторону больших энергий связи. Пик Na $2p$ можно разложить на два: узкий с $E_b = 30.9$ eV и широкий с $E_b = 31.8$ eV относительно E_F . Первый пик связывается с состояниями Na^0 , а второй — с состояниями Na^+ , что совпадает с ранее опубликованными результатами (см., например, [12,13]). Отметим, что для $h\nu = 80$ eV в спектре не видны пики W $4f$, что отражает выход фотоэлектронов из поверхности и приповерхностной области. Увеличение энергии возбуждения до $h\nu = 300$ eV приводит к уменьшению вклада Na $2p$ и увеличению вклада W $4f$ в фотоэмиссионный сигнал. Отношение площадей пиков Na^0 к Na^+ равно 1.0 для $h\nu = 80$ eV, 1.1 для $h\nu = 120$ eV и 4.4 для $h\nu = 300$ eV. Такое поведение свидетельствует об уменьшении доли Na^+ при удалении от поверхности и соответственно о формировании интерметаллида в интерфейсе Na–Au. Из

полученных результатов следует, что на поверхности золота присутствует адсорбированный монослой нейтральных атомов Na и продиффундировавших в золотую пленку атомов Na, которые после реакции с атомами золота образуют интерметаллид Na_xAu_y (как это было получено ранее [3]), в котором атомы Na находятся в ионном состоянии. Этот интерметаллид в основном локализован под монослоем атомов Na. Увеличение доли Na^0 по сравнению с Na^+ вдали от поверхности может указывать на формирование металлических интерметаллидов Na_xAu_y с большим содержанием атомов Na по сравнению с содержанием Au, т.е. с $x \gg y$. На тот факт, что процесс взаимодействия атомов Na с Au происходит в приповерхностной области, также указывает неизменность пиков Au $4f_{5/2}$ и $4f_{7/2}$ при энергии возбуждения $h\nu = 600$ eV.

Спектры валентной зоны при энергии возбуждения $h\nu = 80$, 120 и 600 eV после напыления атомов Na приведены на рис. 1, b и подтверждают сделанные выше выводы. Спектр валентной зоны при энергии возбуждения $h\nu = 600$ eV остается неизменным, что указывает на отсутствие изменения валентной зоны в глубине образ-

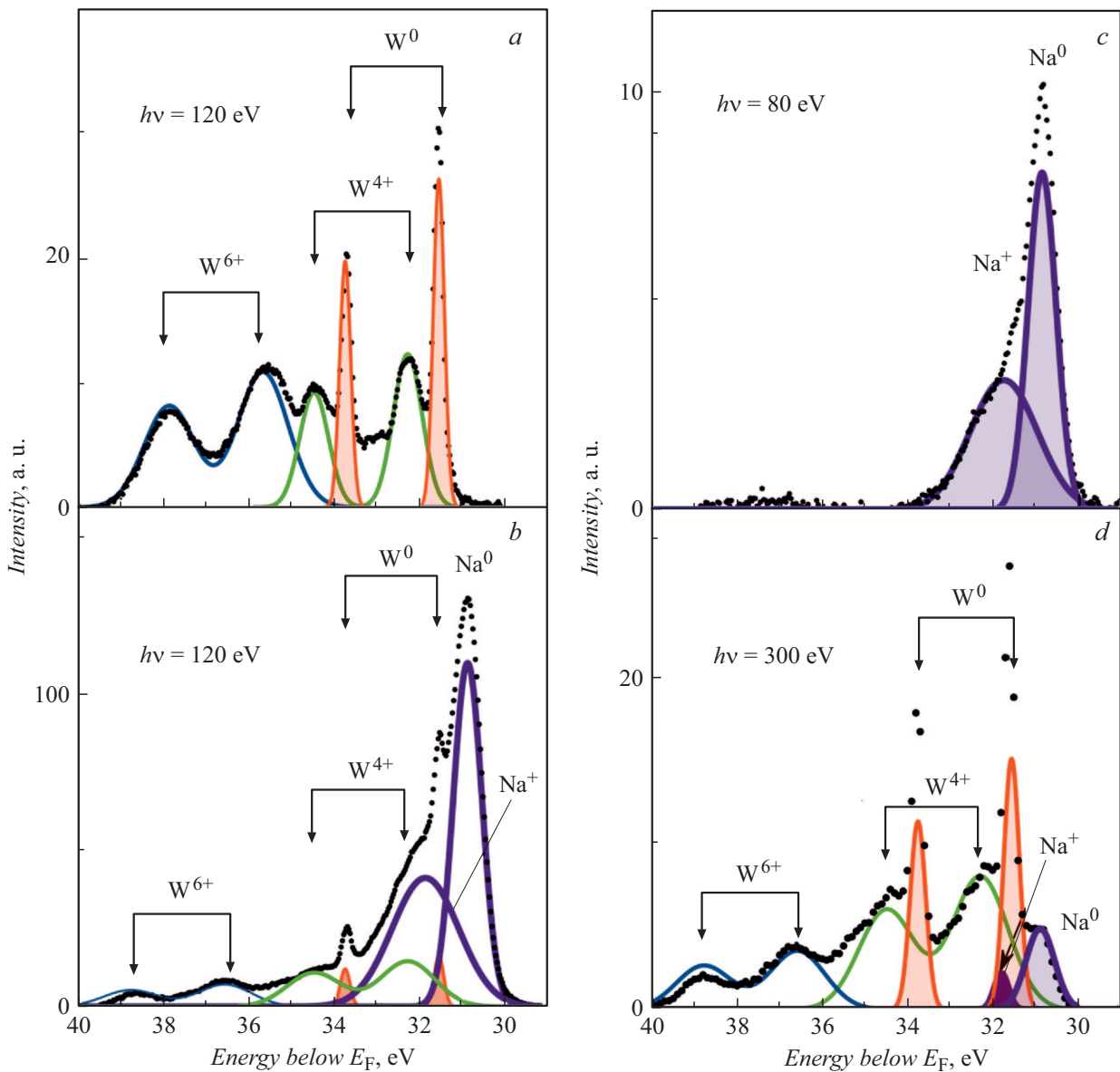


Рис. 2. Анализ спектров фотоэмиссии остовных уровней $W 4f$ и $Na 2p$ для поверхности золота, напыленного на вольфрам, до (a) и после (b–d) напыления натрия при энергиях возбуждения $h\nu = 120$ (a, b), 80 (c) и 300 eV (d). Точками показаны экспериментальные спектры, вклады состояний W^{6+} и W^{4+} представлены синими и зелеными линиями соответственно, вклад состояния W^0 — красными линиями и областями (a, b, d), состояния $Na 2p$ показаны фиолетовыми линиями (b–d) и областями (c, d). Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

ца. Так, при $E_{kin} \sim 590–600$ eV вклад фотоэлектронов от поверхности незначителен. Наиболее значительные изменения валентной зоны происходят при энергии возбуждения $h\nu = 80$ eV: пик с $E_b = 6.1$ eV уменьшается в 1.8 раза, а пик с $E_b = 3.8$ eV уменьшается в 3.5 раза. При $E_{kin} \sim 70–80$ eV вклад фотоэлектронов от поверхности и приповерхностной области преобладает в спектре, однако вклад в электронную плотность валентных состояний монослоя Na мал по сравнению с вкладом от приповерхностного слоя Na_xAu_y , валентная зона которого сформирована в основном электронами $Au 5d$ [14]. Похожие результаты были получены при расчете ме-

тодом теории функционала плотности, например, для адсорбированного монослоя Cs на $Mo(001)$ [15]. Спектр валентной зоны при энергии возбуждения $h\nu = 120$ eV изменяет свою форму, пик с $E_b = 6.1$ eV уменьшается на 15%, а пик с $E_b = 3.8$ eV уменьшается в 1.6 раза. Такое поведение связано с тем, что при $E_{kin} \sim 110–120$ eV вклад от поверхности становится меньше, чем от приповерхностной области, но и вклад из глубины образца мал. Таким образом, сравнение ранее полученных данных по формированию различных интерметаллидов от Cs_xAu_y до Li_xAu_y [3,16–18] при напылении атомов ЦМ на поверхность Au совместно с расчетами валент-

ной зоны NaAu [14] с экспериментальными данными, полученными в настоящей работе, позволяет сделать вывод, что после напыления на поверхность Au атомов Na на поверхности формируется монослой атомов Na, под которым происходит образование интерметаллидов Na_xAu_y различной стехиометрии.

Благодарности

Исследовательский проект был поддержан Российско-Германской лабораторией на BESSY II. Авторы благодарят HZB за выделение времени пучка синхротронного излучения.

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] W.E. Spicer, *Phys. Rev.*, **125** (4), 1297 (1962). DOI: 10.1103/PhysRev.125.1297
- [2] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев, *ЖТФ*, **74** (7), 99 (2004). [M.V. Knat'ko, M.N. Lapushkin, V.I. Paleev, *Tech. Phys.*, **49** (7), 905 (2004). DOI: 10.1134/1.1778866].
- [3] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, *ФТТ*, **50** (2), 365 (2008). [V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, *Phys. Solid State.*, **50** (2), 379 (2008). DOI: 10.1134/S1063783408020261].
- [4] D.L. Schlagel, M.F. Besser, C.D. Yuen, H. Walen, E.J. Kwolek, P.A. Thiel, T.A. Lograsso, *J. Alloys Compd.*, **789**, 362 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.02.204
- [5] M.V. Knatko, M.N. Lapushkin, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **35** (17), e9144 (2021). DOI: 10.1002/rcm.9144
- [6] M. Jansen, *Chem. Soc. Rev.*, **37** (9), 1826 (2008). DOI: 10.1039/b708844m
- [7] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **43** (3), 689 (2011). DOI: 10.1002/sia.3522
- [8] C.D. Wagner, L.E. Davis, W.M. Riggs, *Surf. Interface Anal.*, **2** (2), 53 (1980). DOI: 10.1002/sia.740020204
- [9] M.C. Hanf, L. Haderbache, P. Wetzel, C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Bolmont, G. Gewinner, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7** (4), 2670 (1989). DOI: 10.1116/1.575771
- [10] K. Fujiwara, A. Tsukazaki, K. Fujiwara, A. Tsukazaki, *J. Appl. Phys.*, **125** (8), 085301 (2019). DOI: 10.1063/1.5079719
- [11] O. Bouvard, A. Krammer, A. Schüler, *Surf. Interface Anal.*, **48** (7), 660 (2016). DOI: 10.1002/sia.5927
- [12] J. Nerlov, S.V. Christensen, S. Weichel, E.H. Pedersen, P.J. Moiler, *Surf. Sci.*, **371** (2-3), 321 (1997). DOI: 10.1016/S0039-6028(96)00988-0
- [13] A. Schellenberger, R. Schlaf, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, *Phys. Rev. B*, **45** (7), 3538 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevB.45.3538
- [14] R.E. Watson, M. Weinert, *Phys. Rev. B*, **49** (11), 7148 (1994). DOI: 10.1103/PhysRevB.49.7148
- [15] S.R. Chubb, E. Wimmer, A.J. Freeman, J.R. Hiskes, A.M. Karo, *Phys. Rev. B*, **36** (8), 4112 (1987). DOI: 10.1103/PhysRevB.36.4112
- [16] Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин, *ФТТ*, **63** (10), 1701 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51460.127 [Yu.A. Kuznetsov, M.N. Lapushkin, *Phys. Solid State*, **63**, 1711 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421100218].
- [17] Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин, *ФТТ*, **62** (11), 1949 (2020). DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50075.130 [Yu.A. Kuznetsov, M.N. Lapushkin, *Phys. Solid State*, **62** (11), 2197 (2020). DOI: 10.1134/S1063783420110189].
- [18] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, N.D. Potekhina, *J. Phys.: Condens. Matter*, **22** (8), 084005 (2010). DOI: 10.1088/0953-8984/22/8/084005