

03,13

## Влияние температуры на электронно-стимулированную десорбцию атомов лития с поверхности интерметаллидов $\text{Li}_x\text{Au}_y$

© Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин

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

E-mail: lapushkin@ms.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 18 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 18 апреля 2023 г.

Принята к публикации 20 апреля 2023 г.

Исследовано влияние температуры на электронно-стимулированную десорбцию атомов лития с поверхности полупроводниковых 2D-интерметаллидов  $\text{Li}_x\text{Au}_y$  в диапазоне температур от 160 до 300 К. Интерметаллиды  $\text{Li}_x\text{Au}_y$  образовывались в процессе напыления атомов лития на золотую пленку толщиной 2 монослоя при комнатной температуре. Предложен островковый механизм формирования интерметаллидов  $\text{Li}_x\text{Au}_y$ . Уменьшение выхода электронно-стимулированной десорбции атомов лития с поверхности полупроводниковых 2D-интерметаллидов  $\text{Li}_x\text{Au}_y$  при понижении температуры связано с уменьшением вероятности захвата в зону проводимости возбужденного электрона в локальное состояние вблизи дна зоны проводимости. Расчет методом функционала плотности показал, что 2D-слои  $\text{LiAu}$  образуют полупроводниковые соединения, ширина зоны которых уменьшается с увеличением толщины 2D-слоя  $\text{LiAu}$ .

**Ключевые слова:** электронно-стимулированная десорбция, литий, золото, полупроводник, интерметаллид.

DOI: 10.21883/FTT.2023.07.55848.64

### 1. Введение

Интерметаллические соединения это соединения двух и более металлов, свойства интерметаллидов могут отличаться от свойств образующих интерметаллид металлов. Именно это и привело к широкому применению интерметаллидов в различных областях: от космической промышленности и медицины до ювелирного дела. Простейшими интерметаллидами являются соединения двух металлов, среди которых можно выделить соединения золота со щелочными металлами. Главной особенностью этих интерметаллидов оказывается тот факт, что золото выступает в роли аниона, а не катиона как в большинстве соединений золота [1]. Это связано с тем, что золото имеет наибольшее значение электроотрицательности ( $\chi = 5.77$  eV) среди всех металлов и оно близко к значению электроотрицательности галогенов (для At  $\chi = 5.87$  и для I  $\chi = 6.76$  eV). Однако передать электрон атому золота удастся только атомам с малой электроотрицательностью [1], например, атомам щелочных металлов (для Cs  $\chi = 2.18$  eV). Старт исследованиям интерметаллидов золота со щелочными металлами дала работа по исследованию  $\text{CsAu}$  [2]. Соединения двух металлов могут образовывать полупроводниковые соединения: впервые неметаллическая природа интерметаллидов золота со щелочными металлами была показана в первой половине XX в. [3], в которой было показано, что  $\text{CsAu}$  является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.8 eV. Исследования интерметаллида  $\text{RbAu}$  [4], и расчетов  $\text{KAu}$  и  $\text{NaAu}$  [5] показали, что они являются металлами. Отметим, что

$\text{CsAu}$  является ионным полупроводником и перенос заряда от щелочного металла к золоту уменьшается в ряду Cs-Li [6]. Экспериментальные результаты подтверждаются расчетами электронной структуры этих материалов, например, [6–10].

Исследованию адсорбции атомов лития на золото посвящено мало работ. В [7] были проведены фотоэмиссионные исследования взаимодействия Li с Au на поверхности Ru(001) и показано, что тонкая пленка Au толщиной 5 монослоев после адсорбции на нее атомов Li имеет металлический характер. В [8] было показано, что при напылении атомов лития на тонкую пленку золота на вольфраме при температуре 300 К методом ЭСД формируются полупроводниковые интерметаллические 2D-соединения  $\text{Li}_x\text{Au}_y$ .

Переход от 3D-материалов к 2D-материалам привел к неожиданному результату: оказалось, что 2D-пленки интерметаллидов золота со щелочными металлами могут и образуют полупроводниковые соединения. Формирование 2D-интерметаллидов  $\text{Na}_x\text{Au}_y$  [9] и  $\text{K}_x\text{Au}_y$  [10] при напылении атомов натрия и калия на золото при температуре  $T = 1000$  К приводит к образованию полупроводниковых соединений. Отметим, что 2D-слой  $\text{Na}_x\text{Au}_y$  является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.7 eV [9]. Образование интерметаллических 2D-пленок золото-щелочной металл подтверждено для интерметаллидов  $\text{Li}_x\text{Au}_y$  [8],  $\text{Na}_x\text{Au}_y$  [11],  $\text{K}_x\text{Au}_y$  [12] и  $\text{Cs}_x\text{Au}_y$  [13] методом электронно-стимулированной десорбции (ЭСД). ЭСД нейтральных атомов при энергии возбуждения менее 200 eV наблюдается только с поверхности полупровод-

ников и диэлектриков [14,15]. С металлических поверхностей ЭСД при этих энергиях возбуждения не наблюдается из-за быстрой релаксации возбужденных электронных состояний [14,15]. Время релаксации электронных возбужденных состояний в полупроводнике (диэлектрике) достаточно для протекания различных Оже-процессов, в результате которых происходит ЭСД атомов [14,15].

Формирование интерметаллических соединений золото-щелочной металл при напылении атомов щелочного металла на золотую подложку при температурах близких комнатным и ниже происходит в два этапа. На первом этапе, который соответствует напылению донослойных покрытий щелочного металла на золоте, не происходит формирования интерметаллида. Только после напыления монослойного покрытия щелочного металла начинается второй этап, который связан с диффузией атомов щелочного металла в золотую подложку с формированием интерметаллических соединений. Стоит отметить, что при напылении атомов щелочного металла на золотую 2D-пленку, нанесенную на поверхность вольфрама, ближайший к поверхности монослой золота не принимает участия в формировании интерметаллида [16].

В работе была поставлена задача исследовать температурные зависимости электронно-стимулированной десорбции атомов лития при напылении на золотую пленку с формированием полупроводниковых интерметаллидов  $\text{Li}_x\text{Au}_y$  и провести расчет методом функционала плотности 2D-слоев  $\text{LiAu}$  различной толщины для определения при какой толщине 2D-слоя  $\text{LiAu}$  является полупроводником, а при какой становится металлом.

## 2. Эксперимент

### 2.1. Материалы

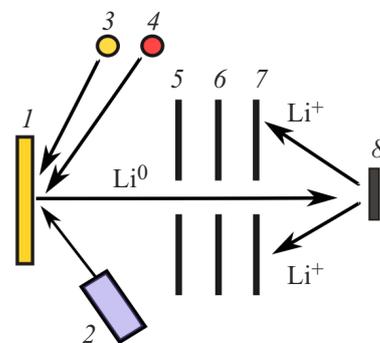
В качестве подложки для исследуемых образцов использовались вольфрамовые ленты. Ленты предварительно прогревали при 1800 К в атмосфере кислорода при давлении  $1 \cdot 10^{-6}$  Торр в течение 3 h. Золото напыляли на ленту при 300 К из прямонакальной вольфрамовой трубки, в которую были помещены куски золотой фольги с чистотой 99.99%, литий напылялся на ленту 300 К из прямонакального испарителя путем термического восстановления оксида лития алюминием. Концентрация атомов лития на поверхности ленты определялась по времени напыления постоянным потоком, интенсивность которого измерялась по току поверхностной ионизации на Ir ленте, и составляла в монослое (MLs) атомов Li  $1.0 \cdot 10^{15}$  atom/cm<sup>2</sup>. 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/cm<sup>2</sup>. Эксперименты были выполнены в диапазоне температур от 160 до 300 К.

### 2.2. Приготовление образцов

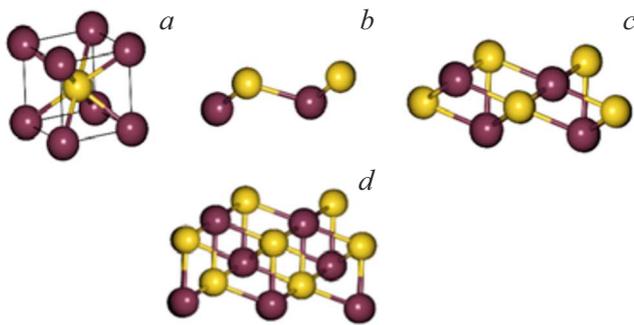
Использован следующий метод создания исследуемых образцов: на чистую вольфрамовую ленту при комнатной температуре напыляли фиксированное количество золота, после чего напыляли необходимое для измерений ЭСД варьруемое количество атомов лития. После проведения измерений поверхность вольфрама очищалась и приготавливалась заново. Отметим, что монослой атомов Au на поверхности вольфрама при этом способе приготовления образцов не принимает участия в формировании соединения  $\text{Li}_x\text{Au}_y$ .

### 2.3. Экспериментальная установка

Предлагаемые в настоящей работе исследования проведены в сверхвысоковакуумной установке „Спектрометр ЭСД“, схема эксперимента которого приведена на рис. 1. Давление остаточных газов в установке не превышало  $5 \cdot 10^{-10}$  Торр. Эксперименты проводили при  $T$  от 160 до 300 К. Вольфрамовую ленту с нанесенным на нее слоем  $\text{Li}_x\text{Au}_y$  облучали пучком электронов с энергией в диапазоне 0–200 eV. Мощность, подводимая электронным пучком, не изменяла температуру ленты. Десорбирующиеся при этом атомы Li ионизировались на нагретой до 2000 К иридиевой ленте. Вероятность поверхностной ионизации атомов Li на иридии при такой температуре равна единице [17]. ЭСД атомов характеризуется величиной выхода ЭСД ( $q$ ), равной отношению плотности десорбирующегося потока атомов к плотности потока возбуждающих ЭСД электронов. Установка „Спектрометр ЭСД“ позволяла регистрировать выход ЭСД атомов лития, измерять зависимость этого выхода  $q$  от энергии возбуждающих электронов, измерять распределение по кинетическим энергиям десорбирующихся атомов и количества нанесенного на подложку Li и золота.



**Рис. 1.** Схема эксперимента. 1 — образец, 2 — источник электронов, 3 и 4 — Au и Li испарители, 5, 6 — электроды задерживающие ионы, десорбирующихся при электронном облучении образца, 7 — коллектор ионов, 8 — поверхностная ионизационная лента.



**Рис. 2.** Кристаллическая структура LiAu (*a*). 2D-слои LiAu: один монослой LiAu (*b*), два монослоя LiAu (*c*), три монослоя LiAu (*d*). Желтый шар — атом золота, бордовый — атом лития.

## 2.4. Детали расчета

Расчеты сделаны в пакете QUANTUM ESPRESSO [18] с использованием обменно-корреляционного функционала с учетом обобщенных градиентных приближений (CGA) [19] в форме Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [20]. Влияние ионных остовов учитывалось через сохраняющий норму псевдопотенциал [21]. Суперъчейки (111)  $2 \times 2 \times 2$  были изготовлены с использованием графической программы с открытым исходным кодом BURAI-1.3 [22]. Ограничение кинетической энергии и ограничение плотности заряда были выбраны 55 Ry 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 суперъчейки 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.

LiAu имеет структуру CsCl с постоянной решетки 3.11 Å [6] (рис. 2, *a*). Суперъчейки содержат от одного до трех слоев LiAu. Структура 2D-слоев LiAu приведена на рис. 2.

## 3. Результаты и обсуждение

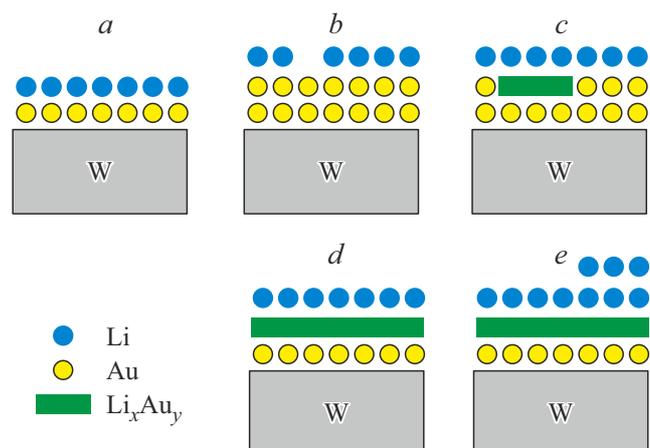
### 3.1. Электронно-стимулированная десорбция

Известно, что при напылении атомов щелочного металла на монослойную пленку золота на вольфраме не образуется интерметаллидов (см. схему *a* на рис. 3).

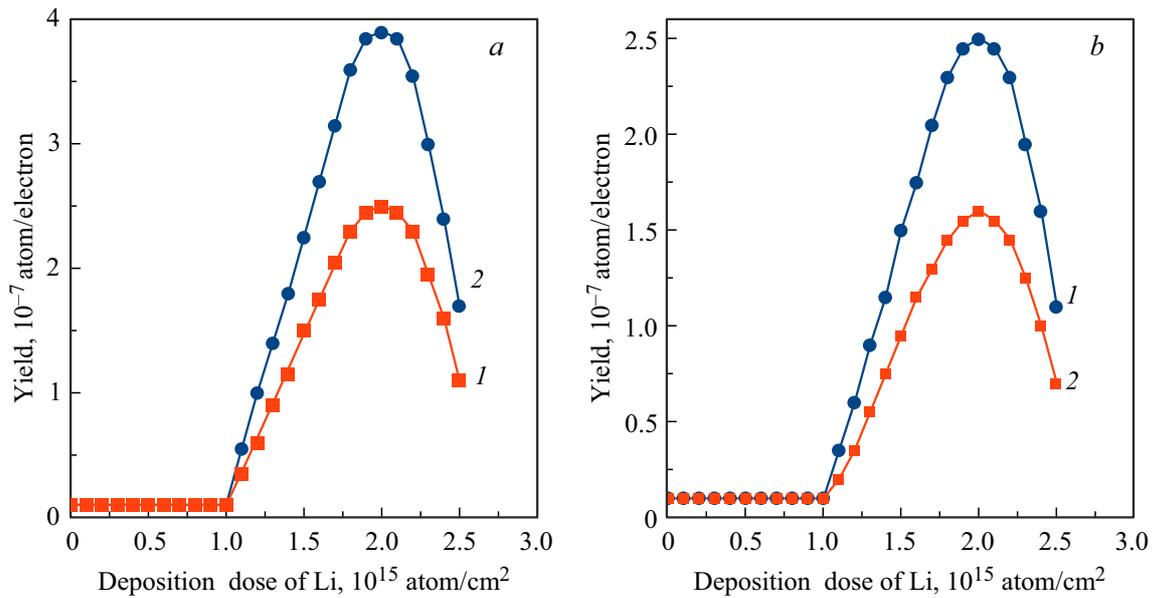
На рис. 4 приведена зависимость выхода ЭСД атомов лития от дозы напыления атомов лития на 2D-пленку золота, состоящую из двух монослоев на вольфрамовой подложке, для двух температур подложки (160 и 300 K). Видно, что при дозе напыления атомов лития менее одного монослоя ЭСД атомов лития не наблюдается.

Это связано с тем, что на поверхности образуется субмонослойное покрытие атомов лития и не происходит диффузии атомов лития в 2D-пленку золота, которая в этом случае остается металлической (см. схему *b* на рис. 3). При дозе напыления ( $DD_{Li}$ ) более одного монослоя начинает наблюдаться ЭСД атомов лития, что свидетельствует о формировании полупроводникового интерметаллического соединения золото-литий под поверхностным монослоем атомов лития. Регистрация ЭСД атомов лития указывает, что сформированный интерметаллид является — полупроводником. Первая измеренная точка соответствует  $DD_{Li} = 1.1$  MLs из которых только число атомов лития соответствующая 0.1 MLs лития может прореагировать с образованием интерметаллида. С учетом того, что в формировании интерметаллида не принимает участие ближайший к поверхности вольфрама монослой золота, то логично предположить, что будет формироваться интерметаллид LiAu<sub>10</sub>.

Интерметаллид с такой стехиометрией, очевидно, будет металлическим. Это приводит нас к выводу, что формируются полупроводниковые островки Li<sub>x</sub>Au<sub>y</sub> со стехиометрией близкой к LiAu (смотри схему *c* на рис. 3). Дальнейшее увеличение дозы напыления атомов лития приводит к росту выхода ЭСД атомов лития, что означает увеличение площади полупроводниковыми островками Li<sub>x</sub>Au<sub>y</sub>. При  $DD_{Li} = 2.0$  MLs достигается максимальное значение выхода ЭСД атомов лития. При этом предполагается формирование интерметаллида LiAu (см. схему *d* на рис. 3). Дальнейшее увеличение дозы напыления атомов лития приводит к уменьшению выхода ЭСД атомов лития, что связано с тем, что при  $DD_{Li} > 2.0$  MLs не происходит диффузии атомов лития



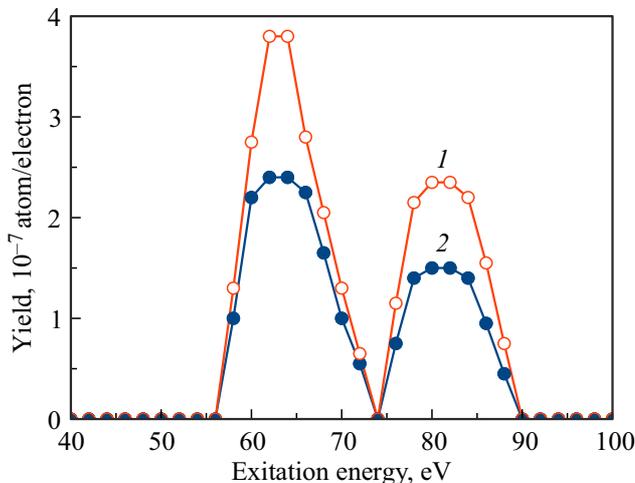
**Рис. 3.** Схема при напылении Li и Au на W: для 1 монослоя Au и 1 монослоя Li (*a*), для 2 монослоев Au и субмонослойного покрытия Li (*b*), для 2 монослоев Au и дозе напыления 1.5 монослоя Li с образованием 2D-слоя Li<sub>x</sub>Au<sub>y</sub> (*c*), для 2 монослоев Au и дозе напыления 2.0 монослоя Li с образованием 2D-слоя LiAu (*d*), для 2 монослоев Au и дозе напыления 2.5 монослоя Li с образованием 2D-слоя LiAu (*e*).



**Рис. 4.** *a.* Выход  $q$  атомов Li при ЭСД с вольфрама, покрытого двумя монослоями золота, при  $T = 160$  (1) и 300 К (2) в зависимости от дозы напыленных атомов лития  $DD_{Li}$  для энергии бомбардирующих электронов 64 eV. *b.* Выход  $q$  атомов Li при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого двумя монослоями золота при  $T = 160$  К для энергии возбуждения 64 (1) и 82 eV (2) от дозы напыления атомов Li.

в интерметаллид золото-литий, а происходит образование второго монослоя атомов лития, что препятствует выходу атомов лития (смотри схему *e* на рис. 3). Это указывает нам на то, что процесс ЭСД происходит на границе раздела интерметаллид – адсорбированный литий. Видно, что выход ЭСД при температуре 300 К в 1.6 раза больше, чем при  $T = 160$  К.

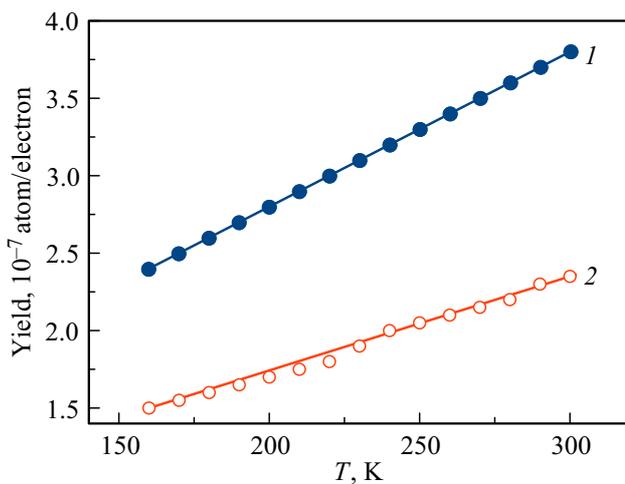
На рис. 5 представлены зависимости выхода ЭСД атомов лития с поверхности вольфрама, покрытого двумя монослоями золота и дозе напыления два монослоя



**Рис. 5.** Выход  $q$  атомов Li при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого двумя монослоями золота и дозе напыления два монослоя Li, при  $T = 300$  (1) и 160 К (2) в зависимости от энергии бомбардирующих электронов  $E_e$ .

Li, при  $T = 300$  (1) и 160 К (2) в зависимости от энергии бомбардирующих электронов ( $E_e$ ). Наблюдается два широких пика при энергии возбуждения 63.5 и 81.4 eV. Эти пики связаны с возбуждением основных уровней Au  $5p_{3/2}$  и Au  $5p_{1/2}$  с энергией связи ( $E_b$ ) 57.2 и 74.2 eV соответственно. Соотношение площадей под пиками равно 0.71, что близко к значению спин-орбитального отношения равному 0.67. Ширина пиков на высоте половины максимума ( $\Gamma$ ) равна для 300 К равна 8.8 и 9.4 eV соответственно для пиков с максимумами при 63.5 и 81.4 eV. При понижении температуры до 160 К величина  $\Gamma$  увеличивается для пика с энергией связи 63.7 до 9.6 eV, а для пика с энергией связи 81.3 eV величина не изменяется. Следует отметить, что пик с энергией возбуждения 81.4 eV симметричный для всех исследованных температур и его форма не изменяется температурой. Однако пик с максимумом при 63.5 eV является несимметричным, затянутым в сторону больших энергий возбуждения, и его форма изменяется с понижением температуры с увеличением ширины пика. Это может означать, что есть дополнительный канал ЭСД атомов лития. Мы предполагаем, что возможно происходит возбуждение основного пика уровня Li 1s с энергией связи  $E_b = 54.7$  eV, что приводит к уширению и асимметрии пика. Имеющиеся у нас данные не позволяют подтвердить данное предположение, поэтому требуются дополнительные исследования.

На рис. 4, *b* представлен выход атомов Li при ЭСД с поверхности вольфрама, покрытого двумя монослоями золота при  $T = 160$  для энергии возбуждения 64 eV и 82 eV от дозы напыления атомов Li. Зависимости выхода



**Рис. 6.** Выход  $q$  атомов Li при ЭСД с вольфрама, покрытого двумя монослоями золота и дозе напыления атомов лития  $DD_{Li} = 2$  MLs, в зависимости от температуры подложки для энергии бомбардирующих электронов 64 (1) и 82 eV (2).

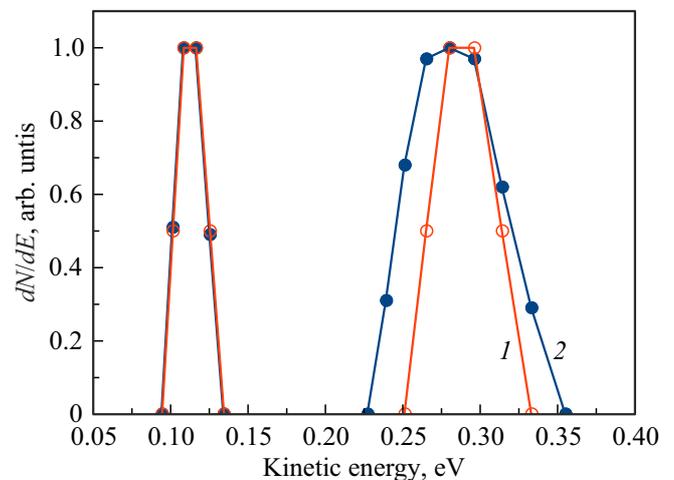
ЭСД атомов Li для обеих энергий возбуждения от дозы напыления атомов лития ведут себя схожим образом.

На рис. 6 представлены зависимости выхода ЭСД атомов лития покрытого двумя монослоями золота и дозе напыления  $DD_{Li} = 2.0$  MLs, при которой достигается максимальное значение выхода ЭСД для энергии возбуждающих электронов 64 eV и 82 eV от температуры подложки в диапазоне от 160 до 300 K. Видно, что зависимости выхода ЭСД атомов лития возрастают практически линейно с ростом температуры. Однако происходит более быстрый рост для выхода при возбуждении электронами с энергией 64 eV, чем для электронов с энергией 82 eV. Соответствующие наклоны прямых  $q(E_e)$  отличаются в 4 раза. Это может быть связано с тем, что вероятность процесса ЭСД связанного с возбуждением уровня Li 1s с энергией связи  $E_b = 54.7$  eV возрастает быстрее с температурой, чем вероятность процесса ЭСД связанного с возбуждением уровня Au  $5p_{3/2}$  с энергией связи  $E_b = 57.2$  eV. Также на это может влиять тот факт, что в процесс ЭСД атомов лития могут включаться атомы не только в составе интерметаллида, но и в поверхностном монослое атомов лития. Отметим, что скорость диффузии атомов лития из интерметаллида через поверхностный монослой атомов лития также возрастает с ростом температуры.

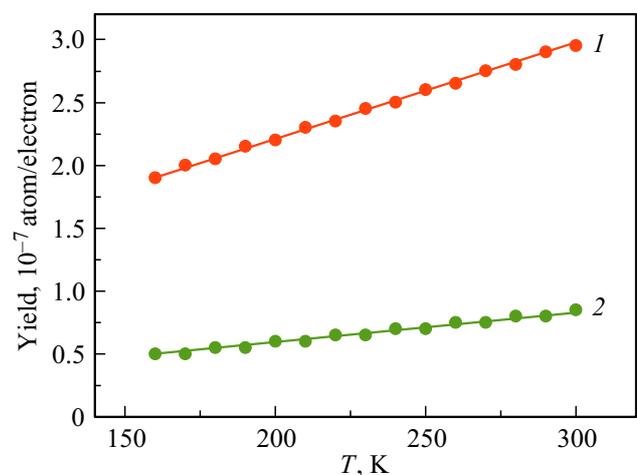
На рис. 7 представлены результаты влияния температуры на нормированные распределения по кинетическим энергиям  $E_{kin}$  атомов Li при ЭСД с поверхности W, покрытого двумя монослоями Au, при 300 K для энергии бомбардирующих электронов 64 eV для дозы напыления MLs для двух температур 160 и 300 K. В спектре при  $T = 300$  K видны два пика: низкоэнергетический (НЭ) при энергии 0.11 eV и высокоэнергетический (ВЭ) при энергии  $\sim 0.27$  eV. Как и в предыдущих работах [8,11,12] логично предположить, что НЭ пик связан с возбужде-

нием десорбции атомов лития из слоя интерметаллида, а ВЭ пик связан с возбуждением десорбции атомов лития из ближайшего к поверхности интерметаллида монослоя атомов Li. Положение узкого НЭ пика не зависит от температуры, а вот ВЭ пик сдвигается в сторону больших энергий на 0.01 eV и становится более узким, его  $\Gamma$  уменьшается со значения 0.067 до 0.042 eV.

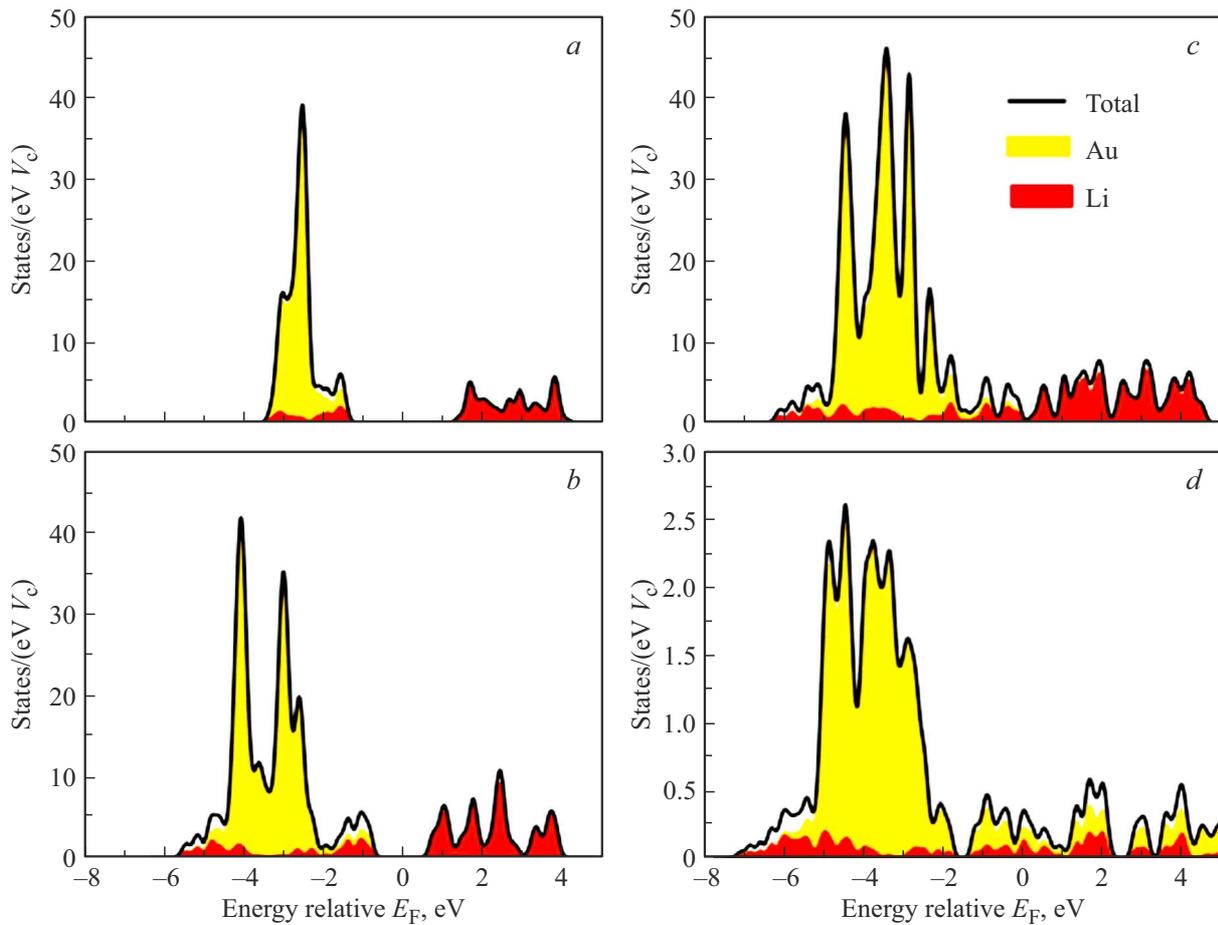
На рис. 8 представлены температурные зависимости выхода атомов Li при СД с поверхности W, покрытого двумя монослоями Au и дозе напыления атомов лития  $DD_{Li} = 2$  MLs, при 300 K для энергии бомбардирующих электронов 64 eV для: для высокоэнергетического пика



**Рис. 7.** Нормированные распределения по кинетическим энергиям  $E_{kin}$  атомов Li при ЭСД с поверхности W, покрытого двумя монослоями Au и дозе напыления атомов лития  $DD_{Li} = 2$  MLs, при 300 K для энергии бомбардирующих электронов 64 eV для дозы напыления MLs для двух температур 160 (1) и 300 K (2).



**Рис. 8.** Температурная зависимость выхода атомов Li при ЭСД с поверхности W, покрытого двумя монослоями Au и дозе напыления атомов лития  $DD_{Li} = 2$  MLs, при 300 K для энергии бомбардирующих электронов 64 eV для: для высокоэнергетического пика (1) и низкоэнергетического пика (2).



**Рис. 9.** Рассчитанная парциальная плотность состояний для одного слоя LiAu (a), двух слоев LiAu (b), трех слоев LiAu (c), общее количество и плотность состояний для LiAu (d). Уровень Ферми установлен на 0 eV. Плотность состояния Au показана желтым, Li — красным, а общая DOS — черным.

и низкоэнергетического пика. Видно, что происходит линейный рост выхода ЭСД атомов лития. Однако рост ВЭ пика происходит быстрее, чем НЭ пика: наклон кривой для ВЭ пика в три раза больше, чем для НЭ пика. Это указывает, что с ростом температуры десорбция с поверхностного монослоя атомов лития становится более предпочтительной, чем десорбция атомов лития из интерметаллида LiAu (так как мы предполагаем, что при дозе напыления 2 монослоя атомов лития на пленку золота толщиной 2 монослоя формируется именно интерметаллид со стехиометрией 1:1).

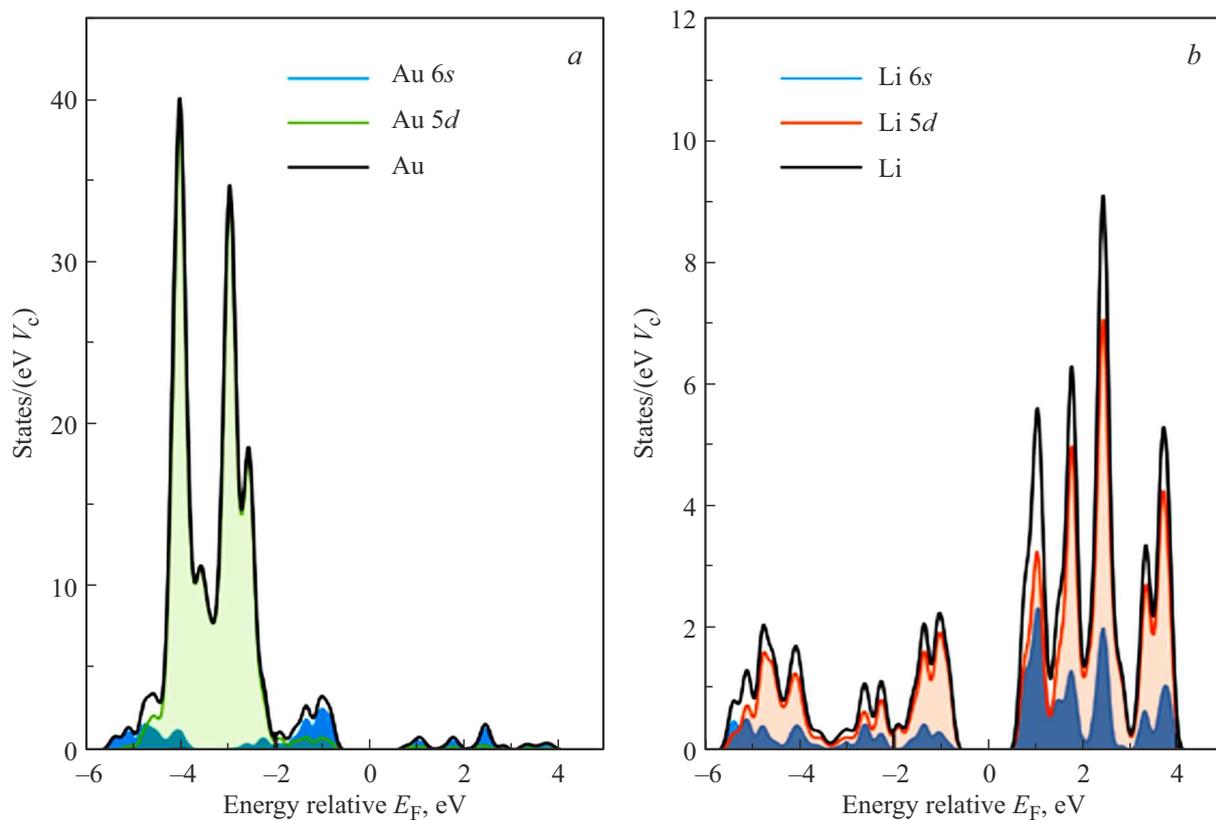
Схема электронных переходов при ЭСД атомов лития с поверхности интерметаллида золото-литий была ранее опубликована в статье [8] для температуры образца при 300 К. Рассмотрим основные процессы, протекающие при ЭСД атомов лития и влияния температуры на них. Облучение поверхности электронами приводит к возбуждению основных уровней Au  $5p_{3/2}$  и Au  $5p_{1/2}$  с образованием дырки на них и переходу электрона на локальное состояние вблизи дна зоны проводимости. В дальнейшем дырка нейтрализуется за счет различных Оже-переходов. Электрон вблизи дна зоны проводимо-

сти переходит в зону проводимости и в дальнейшем захватывается на незаполненные состояния атомов лития. Атом лития становится нейтральным, увеличивается в размере и выталкивается с поверхности, т.е. он десорбируется. Наблюдаемые температурные зависимости выхода ЭСД атомов лития можно объяснить тем, что понижении температуры вероятность перехода из локального состояния в зону проводимости уменьшается.

### 3.2. Электронная структура

В расчете использована упрощенная модель, которая состоит из изолированных 2D-слоев LiAu, так как расчет системы монослой щелочного металла-интерметаллический 2D-слой-монослой золота-вольфрамовая подложка достаточно сложна для расчетов. Использование упрощенной модели позволяет качественно оценить изменение электронной структуры интерметаллида с увеличением толщины 2D-слоя.

Результаты расчета для кристаллической ячейки LiAu, и 2D-слоев LiAu различной толщины приведены на рис. 9.



**Рис. 10.** Расчетная полная и парциальная плотность состояний для одного 2D-слоя LiAu с шириной слоя равного двум монослоям (*a, b*). Уровень Ферми соответствует 0 eV. *a* Au 6s-состояния показаны красным, Au 5d — синим. Полная плотность состояний Au — черным. *b* Полная плотность состояний Li — черным, Li 2s-состояния показаны синим, Li 2p — красным.

Результаты расчета плотности состояний (DOS) кристалла LiAu представлены на рис. 9, *d*. Как и ожидалось, из расчета следует, что LiAu — металл и результаты расчета совпадают с более ранними расчетами, например [5,23]. На уровне Ферми имеется узкая зона, указывающая на металлическую природу LiAu, и она сформирована 5*d*-, 6*s*- и 6*p*-состояниями Au и примесью 2*p*-состояний Li. Широкая валентная зона имеет два плохо выраженных максимума в районе  $-4.0$  eV. Валентная зона образована в основном электронами 5*d*-состояний Au с небольшой примесью 2*p*-состояний Li. Вклад электронов Li в валентную зону незначителен и свидетельствует о переносе заряда с атомов Li на атомы золота. Зона незанятых состояний в основном формируется Li 2*s*- и 2*p*-электронами с незначительным вкладом электронов Au 6*p* и 6*s*.

Результаты расчета DOS для одного монослоя LiAu приведены на рис. 9, *a*. Ширина валентной зоны по основанию составляет 2.55 eV, что значительно меньше, чем у кристалла LiAu. В спектре видна широкая запрещенная зона с  $E_g = 2.0$  eV. Максимум валентной зоны находится на  $-1.41$  eV ниже уровня Ферми. Максимум DOS расположен при  $-2.51$  eV, и зона образована в основном электронами атомов Au 5*d*. Небольшая зона с максимумом при  $-1.57$  eV образована в основном

6*s*-электронами Au с незначительным вкладом Li 2*s*- и 2*p*-электронов. Зона проводимости в основном формируется Li 2*s*- и 2*p*-электронами с незначительным вкладом электронов Au 6*p*.

Результаты расчета DOS для для 2D-слоя, толщиной 2 монослоя LiAu приведены на рис. 9, *b*. Ширина валентной зоны в основании увеличивается до 5.1 eV LiAu. Ширина запрещенной зоны уменьшается до  $E_g = 1.05$  eV. Наблюдается 2 основных максимума в спектре валентной зоны при  $-2.93$  и  $-4.08$  eV ниже уровня Ферми и зона образована в основном электронами атомов Au 5*d*. Небольшая зона с максимумом при  $-1.10$  eV образована в основном 6*s*-электронами Au с незначительным вкладом Li 2*s*- и 2*p*-электронов. Зона проводимости в основном формируется Li 2*s* и 2*p* с незначительным вкладом электронов Au 6*p*. Появление дополнительного пика связано с тем, что на разных сторонах 2D-слоя поверхностный слой образован разными атомами (Li или Au) и появляется центральный слой (см. рис. 2, *c*). Расчетная полная и парциальная плотность состояний для одного 2D-слоя LiAu с шириной слоя равного двум монослоям приведена на рис. 10.

Результаты расчета DOS для 2D-слоя, толщиной 3 монослоя LiAu приведены на рис. 9, *c*. Запрещенная зона исчезает. Ширина валентной зоны в основании

увеличивается до 6.5 eV. Максимумы валентной зоны находится при  $-3.0$ ,  $-3.46$  и  $-4.55$  eV ниже уровня Ферми и зона образована в основном электронами атомов Au  $5d$ . Ниже уровня Ферми появляется ряд небольших зон, которые образованы в основном  $6s$ -электронами Au с незначительным вкладом Li  $2s$ - и  $2p$ -электронов. Зона проводимости в основном формируется Li  $2s$  и  $2p$  с незначительным вкладом электронов Au  $6p$ . Вид валентной зоны приближается к виду валентной зоны кристалла LiAu.

Результаты расчета плотности состояний 2D-слоев LiAu показывают, что такие 2D-слои могут быть полупроводниками. Этот результат коррелирует с наблюдением ЭСД атомов лития с поверхности интерметаллида LiAu, полученного при напылении атомов лития на тонкую золотую пленку. ЭСД атомов регистрируется только с поверхности полупроводников или диэлектриков при энергии возбуждения менее 200 eV. По мере увеличения толщины 2D-интерметаллида LiAu уменьшается ширина запрещенной зоны, что указывает на переход полупроводник-металл.

Наши расчеты изолированных 2D-слоев интерметаллида LiAu не могут объяснить всех наблюдаемых эффектов при ЭСД атомов лития с поверхности  $\text{Li}_x\text{Au}_y$ . Расчет только подтверждает полупроводниковую природу 2D-интерметаллических соединений  $\text{Li}_x\text{Au}_y$ .

#### 4. Заключение

Исследовано влияние температуры на выход ЭСД атомов лития с поверхности полупроводникового 2D-слоя интерметаллида литий-золото в диапазоне температур от 160 до 300 К. Показано, что при уменьшении температуры происходит уменьшение выхода ЭСД атомов лития. Это связано с особенностями процессов, происходящих при ЭСД атомов лития: наибольшее влияние оказывает тот факт, что вероятность захвата электрона в зону проводимости из возбужденного состояния вблизи дна зоны проводимости уменьшается с понижением температуры. Процесс возбуждения ЭСД атомов лития связан с возбуждением остовных уровней Au  $5p_{3/2}$  и Au  $5p_{1/2}$ . В принципе возможен процесс возбуждения и остовных уровней Li  $1s$ , чем вероятно обусловлена асимметрия пика с максимумом при энергии возбуждения 64 eV. Низкоэнергетический пик связан с ЭСД атомов лития из 2D-слоя интерметаллида литий-золото, а высокоэнергетический пик связан с ЭСД атомов лития из поверхностного монослоя атомов лития. Предложена островковая модель формирования 2D-слоя интерметаллидов литий-золото при напылении атомов лития на 2D-слой золота. Проведен расчет плотности электронных состояний 2D-интерметаллических слоев LiAu. Показано, что 2D-слои LiAu, состоящие из пленки толщиной 1–2 монослоя, являются полупроводниками, а более толстые пленки являются металлическими. Валентная зона 2D-интерметаллических слоев LiAu образована в

основном электронами  $5d$ -состояний Au с небольшой примесью  $5s$ -состояний Au с незначительным вкладом электронов  $2p$ -состояний Li.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] M. Jansen. Chem. Soc. Rev. **37**, 9, 1826 (2008).
- [2] W.E. Spicer. Nature **152**, 3851, 215 (1943).
- [3] W.E. Spicer, A.N. Sommer, J.G. White. Phys. Rev. **115**, 1, 57 (1959).
- [4] H. Overhof, J. Knecht, R. Fischer. J. Phys. F **8**, 7, 1607 (1978).
- [5] R.E. Watson, M. Weinert. Phys. Rev. B **49**, 11, 7148 (1994).
- [6] G.H. Grosch, K.-J. Range. J. Alloys Comp. **233**, 1–2, 30 (1996).
- [7] J.A. Rodriguez, J. Hrbek, Y.-W. Yang, M. Kuhn, T.K. Sham. Surf. Sci. **293**, 3, 260 (1993).
- [8] Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин. ФТТ **63**, 10, 1701 (2021).
- [9] M.V. Knaf'ko, M.L. Lapushkin, V.I. Paleev. Phys. Low-Dime. Struct. **9–10**, 85 (1999).
- [10] М.В. Кнат'ко, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев. ЖТФ **68**, 10, 108 (1998).
- [11] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов. ФТТ **50**, 2, 365 (2008).
- [12] Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин. ФТТ **62**, 11, 1949 (2020).
- [13] Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин, Н.Д. Потехина. Письма в ЖТФ **42**, 12, 14 (2016).
- [14] V.N. Ageev. Prog. Surf. Sci. **47**, 55 (1994).
- [15] T.E. Madey. Surf. Sci. **299/300**, 824 (1994).
- [16] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева. ФТТ **48**, 8, 2217 (2006).
- [17] U.Kh. Rasulev, E.Ya. Zandberg. Prog. Surf. Sci. **28**, 3–4, 181 (1988).
- [18] 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. Mazzarello, 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. Mater. **21**, 39, 395502 (2009).
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 18, 3865 (1996).
- [20] 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).
- [21] N. Troullier, J.L. Martins. Phys. Rev. B **43**, 3, 1993 (1991).
- [22] S. Nishihara. BURAI 1.3 A GUI of Quantum ESPRESSO. <https://nishihara.wixsite.com/burai> (accessed 04 April 2023).
- [23] C. Koenig, N.E. Christensen. J. Collar. Phys. Rev. B **29**, 12, 6481 (1984).

Редактор Д.В. Жуманов