Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 538.971

Оригинальная статья

ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ АТОМОВ КАЛИЯ АДсорбированных НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА

Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин

ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»
194021, Россия, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
lapushkin@ms.ioffe.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.836

Аннотация: Создан ультратонкий слой интерметаллида K_xAu_y при комнатной температуре при напылении атомов калия на слой адсорбированного золота на поверхности вольфрама. Исследованы процессы электронно-стимулированной десорбции атомов K с поверхности K_xAu_y . Найдены квазирезонансные пики в зависимости выхода ЭСД от энергии возбуждения при 64 и 82 эВ, которые соответствуют возбуждению основных уровней $Au\ 5p_{3/2}$ и $Au\ 5p_{1/2}$. Полученные результаты свидетельствуют о формировании K_xAu_y различной стехиометрии: от KAu_8 до KAu . Показано, что интерметаллид K_xAu_y , полученный при комнатной температуре, как полученный ранее K_xAu_y при 1000 К, является полупроводником. Предложена модель электронно-стимулированной десорбции атомов K в системе $K / K_xAu_y / Au / W$.

Ключевые слова: электронно-стимулированная десорбция, адсорбция, щелочные металлы, золото, интерметаллические соединения.

1. Введение

Для поступательного развития промышленности необходимо создание новых материалов. Одна из подобных возможностей – это получение их на основе различных металлов. Соединение вместе двух металлов может приводить к образованию твёрдых растворов, сплавов и интерметаллических соединений. Существует большое количество интерметаллических соединений [1-3], самыми простейшими, из которых являются соединения двух металлов. Область применения интерметаллических соединений велика: от водородных батарей [4] до катализаторов [2]. Получающиеся интерметаллиды не обязательно будут металлами, целый ряд из них является полупроводниками [5]. Одними из полупроводниковых интерметаллидов являются соединения Au со щелочными металлами (ЩМ). В этих интерметаллических соединениях золото выступает в неожиданной для него роли аниона [6], тогда как в абсолютном большинстве соединений золото является катионом. Так что в этом плане соединения Au -ЩМ являются уникальными. Первым исследованным интерметаллическим полупроводником было соединение Cs_xAu_y [7]. Позднее было показано, что и соединение Na_xAu_y является полупроводником [8]. В работе [9] было показано, что и интерметаллид

K_xAu_y , полученный при температурах порядка 1000 К, также является полупроводником. Целью же настоящей работы было проверить, является ли интерметаллид K_xAu_y , образующийся при комнатной температуре, полупроводником. Известно немало стехиометрических соединений K_xAu_y , как это видно на фазовой диаграмме калий-золото [10], и потому изначально не ясно, какие соединения K_xAu_y могут быть полупроводниками. Одним из способов получения K_xAu_y является создание тонкой плёнки интерметаллида при напылении атомов ЦМ на золотую подложку, что получить так же просто, как и другие интерметаллиды Au -ЦМ. Для доказательства же того, что полученное соединение является полупроводником, а не металлом, был использован метод электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) нейтральных атомов щелочных металлов [11]. Электронное возбуждение, вызванное электронами с кинетическими энергиями менее 200 эВ, в металле быстро диссипирует, а в полупроводниковых (или же в диэлектрических) подложках время жизни возбуждённого электрона достаточно велико, чтобы в ней могли наблюдаться различные Оже-переходы, приводящие к десорбции нейтральных атомов [11].

Механизм формирования соединения Au -ЦМ при комнатных температурах состоит из двух стадий [12]. На первой стадии, когда на поверхности нанесено менее одного монослоя ЦМ формирование интерметаллида Au -ЦМ не происходит. На второй же стадии, когда на поверхность нанесено более одного монослоя ЦМ, происходит диффузия атомов ЦМ в золотую подложку с образованием интерметаллида Au -ЦМ. Стехиометрия получившегося интерметаллида зависит от количества напылённого ЦМ и прореагировавших с ним атомов Au . Для того, чтобы оптимизировать расход атомов Au и ЦМ для получения интерметаллидов Au -ЦМ заданной стехиометрии, был предложен оригинальный метод [13], заключающийся в следующем: сначала на вольфрамовую подложку наносят слой Au толщиной несколько монослоёв, причём ближайший к W слой Au не принимает участия в формировании интерметаллида. На втором же этапе наносится слой атомов ЦМ. При этом происходит формирование интерметаллида Me_xAu_y за счёт диффузии атомов ЦМ вглубь Au подложки. Отметим, что верхний слой атомов ЦМ не принимает участия в формировании интерметаллида. Таким образом, варьируя толщину золотой плёнки и количество атомов ЦМ можно получить соединения Me_xAu_y различной стехиометрии.

2. Экспериментальная часть и описание результатов

Исследования проведены в сверхвысоковакуумной установке

«Спектрометр ЭСД». Давление остаточных газов в установке не превышало 5×10^{-10} Торр. На очищенную при 1800 К и давлении кислорода 1×10^{-6} Торр текстурированную W(100) ленту напыляли Au при комнатной температуре из прямонакальной вольфрамовой трубки, в которую были помещены куски Au фольги с чистотой 99,99%, а K напылялся на ленту также при комнатной температуре из прямонакального испарителя путём термического разложения смеси хроматов калия с Zr. Концентрация K на поверхности ленты определялась по времени напыления K до появления ЭСД атомов. Концентрация K составляла в монослое 5×10^{14} атом/см². Концентрация напылённого Au определялась по времени напыления и составляла в монослое 1×10^{15} атом/см² при времени напыления 300 с. Слой K_xAu_y облучали пучком электронов с энергией в диапазоне 0÷300 эВ. Десорбирующиеся при этом атомы K ионизировались на нагретой до 2000 К вольфрамовой ленте. Вероятность поверхностной ионизации атомов K на вольфраме при такой температуре близка к единице [14], а получаемый ионный сигнал с коллектора усиливался с помощью электронного умножителя. ЭСД атомов характеризуется величиной выхода ЭСД q , равной отношению плотности десорбирующегося потока атомов к плотности потока возбуждающих ЭСД электронов.

Рис. 1. Выход q атомов K при ЭСД с вольфрама, покрытого золотом, при 300 К в зависимости от времени напыления золота t_{Au} для трёх концентраций калия n_K : 1 – 5×10^{14} атом/см², 2 – $7,5 \times 10^{14}$ атом/см², 3 – 1×10^{15} атом/см². Энергия электронов 64 эВ.

При напылении одного монослоя Au на W ЭСД атомов K не

наблюдается независимо от количества напылённого K , что логично ожидать, так как ближайший монослой Au к W не принимает участия в формировании K_xAu_y . Напыление одного монослоя K независимо от толщины плёнки Au на W так же не приводит к регистрации ЭСД атомов K , так как верхний монослой K не принимает участия в формировании K_xAu_y . Дальнейшее же увеличение толщины плёнки Au на W при напылении атомов K приводит к формированию K_xAu_y (Рис. 1). В зависимости от количества напылённых атомов Au и K формируются соединения K_xAu_y различной стехиометрии. Так для плёнки толщиной два монослоя Au при напылении плёнки K толщиной полтора монослоя формируется соединение KAu_2 , а при напылении плёнки K толщиной два монослоя соединение KAu . При напылении плёнки Au толщиной пять монослоёв и плёнки K толщиной полтора монослоя формируется соединение KAu_8 , а при напылении пленки K толщиной два монослоя соединение KAu_4 . Спад выхода ЭСД атомов K можно объяснить уменьшением вероятности возбуждения процесса ЭСД для K_xAu_y при дефиците атомов K .

Рис. 2. Выход q атомов K при ЭСД с W , покрытого двумя монослоями Au и двумя монослоями K , при 300 К в зависимости от энергии бомбардирующих электронов E_e .

В зависимости выхода атомов K при ЭСД от энергии возбуждающих электронов (см. рис. 2) присутствуют два пика: при 64 и 82 эВ, которые

соответствуют возбуждению основных уровней $Au\ 5p_{3/2}$ и $Au\ 5p_{1/2}$. Пики имеют полную ширину на полувысоте 8,6 и 8,9 эВ для основных уровней $Au\ 5p_{3/2}$ и $Au\ 5p_{1/2}$, соответственно. Соотношение площадей пиков равно 1,7, что близко к теоретическому значению для спин-орбитального расщепления равному 2.

Рис. 3. Выход q атомов K при ЭСД с W , покрытого двумя монослоями Au , при 300 К в зависимости от концентрации адсорбированного калия n_K для двух энергий бомбардирующих электронов: 1 – 64 эВ, 2 – 82 эВ.

Зависимости выхода ЭСД атомов K от количества напылённого K для плёнки золота толщиной два монослоя при двух энергиях возбуждения 64 и 82 эВ различаются, как раз, на множитель 1,7 (см. рис. 3). Как и ожидалось, появление ЭСД атомов K регистрируется при напылении более чем одного монослоя калия. Рост продолжается до плёнки K толщиной три монослоя, что указывает на формирование KAu . Дальнейшее же напыление атомов K не приводит к изменениям в выходе ЭСД атомов K , так как в формировании соединения K_xAu_y не принимает участие ближайший к W слой Au и верхний монослой K .

Процессы, происходящие при ЭСД атомов K в системе $K/K_xAu_y/Au/W$ можно охарактеризовать схемой, приведённой на рис. 4.

Облучение электронами системы приводит к возбуждению (1) основного уровня $Au\ 5p$ в локальное состояние E_L , которое расположено вблизи дна зоны проводимости E_{CBM} . Образовавшаяся дырка на уровне Au

5*p* нейтрализуется за счёт переходов электронов валентной зоны (2) и электрона остоного уровня *K 3s* (3). Получившаяся дырка на остоном уровне *K 3s* также нейтрализуется за счет перехода электронов из валентной зоны (4). В результате Оже-процесса электроны из валентной зоны (5, 6) выбрасываются в вакуум. В поле дырки на уровне *Au 5p* локальное состояние E_L поднимается в зону проводимости (7), где в дальнейшем электрон захватывается частично незанятым состоянием *K 4s* (8). Захват электрона атомом *K* приводит атом в нейтральное состояние, что увеличивает его размер, и он выталкивается с поверхности с небольшой кинетической энергией порядка 0,4 эВ. Следует отметить, что с наибольшей вероятностью эти процессы происходят на границе раздела K_xAu_y /монослой *K*.

Рис. 4. Схема процессов ЭСД в системе $K/K_xAu_y/Au/W$.

3. Заключение

Исследованы процессы ЭСД атомов *K* в системе *K*/слой K_xAu_y / монослой *Au* /подложка *W*. Найдены квазирезонансные пики в зависимости ЭСД атомов *K* от энергии возбуждения, которые соответствуют возбуждения остоных уровней $Au\ 5p_{3/2}$ и $Au\ 5p_{1/2}$. Подтверждена неметаллическая (полупроводниковая) природа соединения K_xAu_y , полученного при комнатной температуре. Найдено формирование

интерметаллидов различной стехиометрии, зависящей от количества напыленного калия и золота. Показано, что процессы ЭСД происходят в адсорбционном слое K и ближайшем к нему слое K_xAu_y . Предложена модель ЭСД атомов в системе K /слой K_xAu_y /монослой Au /подложка W .

Библиографический список:

1. **Jiang, Y.** Review of porous intermetallic compounds by reactive synthesis of elemental powders / Y. Jiang, Y. He, C.T. Liu // *Intermetallics*. – 2018. – V. 93. – P. 217-226. DOI: 10.1016/j.intermet.2017.06.003
2. **Marakatti, V.S.** Synthetically tuned electronic and geometrical properties of intermetallic compounds as effective heterogeneous catalysts / V.S. Marakatti, S.C. Peter // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2018. – V. 52. – P. 1-30. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2018.09.001
3. **Ahmad, S.** Physical properties and possible applications of gold-based rare earth intermetallics ($R-Au$): A review / S. Ahmad, R. Ahmad, I. Ahmad // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – V. 490. – Art. № 165477. – 11 p. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165477
4. **Zheng, H.** New approaches for rare earth-magnesium based hydrogen storage alloys / H. Zhang, X. Zheng, X. Tian, Y. Liu, X. Li // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2019. – V. 27. – I. 1. – P. 50-57. DOI: 10.1016/j.pnsc.2016.12.011
5. **Blaber, M.G.** A review of the optical properties of alloys and intermetallics for plasmonics / M.G. Blaber, M.D. Arnold, M.J. Ford // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2010. – V. 22. – I. 14. – Art. № 143201. – 15 p. DOI: 10.1088/0953-8984/22/14/143201.
6. **Jansen, M.** The chemistry of gold as an anion / M. Jansen // *Chemical Society Reviews*. 2008. – V. 37. – I. 9. – P. 1826-1835. DOI: 10.1039/b708844m.
7. **Spicer, W.E.** Photoemission and band structure of the semiconducting compound $CsAu$ / W.E. Spicer // *Physical Review*. – 1962. – V. 125. – I. 4. – P. 1297-1299. DOI: 10.1103/PhysRev.125.1297.
8. **Кнатко, М.В.** Влияние электрического поля на эмиссию ионов Na из поверхностного сплава $NaAu$ / М.В. Кнатко, М.Н. Лапушкин // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2013. – Т. 77. – Вып. 3. – С. 379-382. DOI: 10.7868/S0367676513030186.
9. **Knatko, M.V.** Interaction of potassium atoms with heated gold substrate: Surface ionization mass spectrometry studies / M.V. Knatko, M.L. Lapushkin, V.I. Paleev // *Physics of Low - Dimensional Structures*. – 1999. – V. 9/10. – P. 85-94.
10. **Kienast, G.** Das Verhalten der Alkalimetalle zu Kupfer, Silber und Gold / G. Kienast, J. Verma, W. Klemm // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1961. – V. 310. – I. 3. – P. 143-169. DOI: 10.1002/zaac.19613100304.
11. **Ageev, V.N.** Desorption induced by electronic transitions / V.N. Ageev // *Progress in Surface Science*. – 1994. – V. 47. – I. 1-2. – P. 55-203. DOI: 10.1016/0079-6816(94)90014-0
12. **Skottke-Klein, M.** Preparation and characterization of thin $CsAu$ films / M. Skottke-Klein, A. Böttcher, R. Imbeck, S. Kennou, A. Morgante, G. Ertl // *Thin Solid Films*. – 1991. – V. 203. – I. 1. – P. 131-145. DOI: 10.1016/0040-6090(91)90524-2.
13. **Агеев, В.Н.** Начальные стадии взаимодействия натрия и цезия с золотом / В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева // *Физика твердого тела*. – 2006. – Т. 48. – Вып. 12. – С. 2217-2222.

14. **Зандберг, Э.Я.** Поверхностная ионизация / Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. – М.: Наука, 1969. – 432 с.

References:

1. **Jiang, Y.** Review of porous intermetallic compounds by reactive synthesis of elemental powders / Y. Jiang, Y. He, C.T. Liu // *Intermetallics*. – 2018. – V. 93. – P. 217-226. DOI: 10.1016/j.intermet.2017.06.003
2. **Marakatti, V.S.** Synthetically tuned electronic and geometrical properties of intermetallic compounds as effective heterogeneous catalysts / V.S. Marakatti, S.C. Peter // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2018. – V. 52. – P. 1-30. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2018.09.001
3. **Ahmad, S.** Physical properties and possible applications of gold-based rare earth intermetallics ($R-Au$): A review / S. Ahmad, R. Ahmad, I. Ahmad // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – V. 490. – Art. № 165477. – 11 p. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165477
4. **Zheng, H.** New approaches for rare earth-magnesium based hydrogen storage alloys / H. Zhang, X. Zheng, X. Tian, Y. Liu, X. Li // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2019. – V. 27. – I. 1. – P. 50-57. DOI: 10.1016/j.pnsc.2016.12.011
5. **Blaber, M.G.** A review of the optical properties of alloys and intermetallics for plasmonics / M.G. Blaber, M.D. Arnold, M.J. Ford // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2010. – V. 22. – I. 14. – Art. № 143201. – 15 p. DOI: 10.1088/0953-8984/22/14/143201.
6. **Jansen, M.** The chemistry of gold as an anion / M. Jansen // *Chemical Society Reviews*. 2008. – V. 37. – I. 9. – P. 1826-1835. DOI: 10.1039/b708844m.
7. **Spicer, W.E.** Photoemission and band structure of the semiconducting compound $CsAu$ / W.E. Spicer // *Physical Review*. – 1962. – V. 125. – I. 4. – P. 1297-1299. DOI: 10.1103/PhysRev.125.1297.
8. **Knat'ko, M.V.** Effect of an electric field on the emission of sodium ions from the surface of $NaAu$ alloy / M.V. Knat'ko, M.N. Lapushkin // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2013. – V. 77. – I. 3. – P. 343-345. DOI: 10.3103/S1062873813030180.
9. **Knatko, M.V.** Interaction of potassium atoms with heated gold substrate: Surface ionization mass spectrometry studies / M.V. Knatko, M.L. Lapushkin, V.I. Paleev // *Physics of Low - Dimensional Structures*. – 1999. – V. 9/10. – P. 85-94.
10. **Kienast, G.** Das Verhalten der Alkalimetalle zu Kupfer, Silber und Gold / G. Kienast, J. Verma, W. Klemm // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1961. – V. 310. – I. 3. – P. 143-169. DOI: 10.1002/zaac.19613100304. (In German).
11. **Ageev, V.N.** Desorption induced by electronic transitions / V.N. Ageev // *Progress in Surface Science*. – 1994. – V. 47. – I. 1-2. – P. 55-203. DOI: 10.1016/0079-6816(94)90014-0
12. **Skottke-Klein, M.** Preparation and characterization of thin $CsAu$ films / M. Skottke-Klein, A. Böttcher, R. Imbeck, S. Kennou, A. Morgante, G. Ertl // *Thin Solid Films*. – 1991. – V. 203. – I. 1. – P. 131-145. DOI: 10.1016/0040-6090(91)90524-2.
13. **Ageev, V.N.** Initial stages of the interaction of sodium and cesium with gold / V.N. Ageev, E.Yu. Afanas'eva // *Physics of the Solid State*. – 2006. – V. 48. – I. 12. – C. 2347-2353. DOI: 10.1134/S1063783406120171.
14. **Zandberg, E.Ja.** Surface ionization / E.Ja. Zandberg, N.I. Ionov; translated from Russian. – Jerusalem: Israel Program for Scientific Translation, 1971. – 355 p.

**ELECTRON-STIMULATED DESORPTION OF POTASSIUM ATOMS ADSORBED ON THE
SURFACE OF GOLD**

Yu.A. Kuznetsov, M.N. Lapushkin
Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.836

Abstract: An ultrathin intermetallic layer K_xAu_y was created at room temperature by depositing potassium atoms on adsorbed gold layer on the tungsten surface. The processes of electron-stimulated desorption of K atoms from the K_xAu_y surface are investigated. Quasi-resonance peaks are found in the dependence of the ESD yield on the excitation energy at 64 and 82 eV, which correspond to the excitation of the core levels $Au\ 5p_{3/2}$ and $Au\ 5p_{1/2}$. The obtained results indicate the formation K_xAu_y of different stoichiometry: from KAu_8 to KAu . It is shown that the intermetallic compound K_xAu_y created at room temperature is a semiconductor, as it was previously obtained at 1000 K. A model of electron-stimulated desorption of K atoms in the $K / K_xAu_y / Au / W$ system is proposed.

Keywords: *electron-stimulated desorption, adsorption, alkali metals, gold, intermetallic compounds.*

Кузнецов Юрий Александрович – научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Лапушкин Михаил Николаевич – к.ф.-м.н., доцент по специальности, старший научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Yurij A. Kuznetsov – Researcher, Ioffe Institute

Mikhail N. Lapushkin – Ph. D., Docent, Senior Researcher, Ioffe Institute

Поступила в редакцию/received: 26.08.2020; после рецензирования/revised: 4.09.2020; принята/accepted 10.09.2020.