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 13

ТВЕРЬ 2021

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: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 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, 2021

© Тверской государственнй университет, 2021

УДК 538.971

Оригинальная статья

ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ АТОМОВ ЛИТИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА ЗОЛОТО-ЛИТИЙ

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/2021.13.235

Аннотация: Получена тонкая пленка интерметаллида Li_xAu_y при комнатной температуре при напылении атомов Li на слой адсорбированного золота на поверхности вольфрама. Исследованы процессы электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) атомов Li с поверхности Li_xAu_y . Показано, что ЭСД атомов Li может наблюдаться только в том случае, когда напылено не менее одного монослоя атомов Li и с Au . Зависимость выхода ЭСД атомов Li от количества напыленного Li и Au имеет максимум при напылении двух монослоев атомов Li на Au . Полученные результаты свидетельствуют о формировании Li_xAu_y различной стехиометрии: от Li_xAu_y с дефицитом атомов лития до $LiAu$ при напылении двух монослоев атомов Li . В энергетическом распределении по кинетическим энергиям десорбирующихся атомов Li обнаружено два пика: высокоэнергетический и низкоэнергетический. Первый из них связан с десорбцией атомов Li из Li_xAu_y , а второй в десорбцией атомов Li из верхнего монослоя атомов Li .

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

1. Введение

Интерметаллические соединения золота со щелочными металлами исследуются с середины прошлого века [1]. В этих соединениях Au проявляют себя как анион Au^- , а не как обычно в роли катиона [2]. Интерес к интерметаллидам золота вызван к различными аспектами химии Au [2], возможностью модификации наночастиц Au , которые используются в различных областях от катализа [3] и медицины [4] до создания различных датчиков и сенсоров [5].

Адсорбция атомов щелочных металлов на поверхности Au приводит к формированию интерметаллидов золото-щелочной металл [6-8]. Полученные нами ранее интерметаллиды (Na_xAu_y , K_xAu_y и Cs_xAu_y) представляют собой двумерные полупроводниковые пленки толщиной в несколько монослоев. Однако расчеты методом функционала плотности показывают, что кристаллы $LiAu$, KAu , $NaAu$ [9], $NaAu_2$ [10], $LiAu_5$, $NaAu_5$, KAu_5 [11] являются металлами в отличие от Cs_xAu_y , который является полупроводником.

Достаточно просто получить двумерную пленку интерметаллида при напылении атомов ЩМ на золотую подложку. Определение является ли полученное соединение полупроводником или металлом, было произведено с помощью метода электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) нейтральных атомов щелочных металлов [12]. Электронное возбуждение, вызванное электронами с кинетическими энергиями менее 200 eV, 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 [12].

Формирование интерметаллида золото-щелочной металл (ЩМ) состоит из двух стадий. На первой стадии напыление атомов щелочных металлов на поверхность *Au* приводит к их адсорбции. На второй стадии, которая начинается после напыления одного монослоя адсорбированных атомов щелочных металлов, начинает происходить диффузия атомов щелочных металлов в *Au* подложку с образованием под монослоем атомов щелочного металла интерметаллида *Au*-щелочной металл. Стехиометрия интерметаллида зависит от количества прореагировавших атомов *Au* и щелочного металла. Отметим, что слой *Au*, ближайший к *W*, не участвует в образовании соединения щелочного металла–*Au*, и в результате получается на трехслойная система: монослой ЩМ/интерметаллид ЩМ–*Au*/монослой атомов *Au*/W(100) [13].

Целью данной работы было детальное рассмотрение процессов, происходящих при электронном облучении системы $Li / Li_xAu_y / Au / W(100)$, и ответ на вопрос является ли Li_xAu_y 2D-полупроводником, как и Na_xAu_y , K_xAu_y и Cs_xAu_y .

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 *Li* напылялся на ленту также при комнатной температуре из прямонакального испарителя путём восстановления окиси лития алюминием. Концентрация атомов лития на поверхности ленты определялась по времени напыления *Li* до появления ЭСД атомов. Концентрация *Li* составляла в плотноупакованном слое атомов *Li* с толщиной слоя в один атом (монослой, $\theta_{Li}=1$) 1×10^{15} атом/см². Концентрация напылённого *Au* определялась по времени

напыления и составляла в монослое 1×10^{15} атом/см² за время напыления 300 с. Слой Li_xAu_y облучали пучком электронов с энергией в диапазоне 0 ÷ 300 эВ. Десорбирующиеся при этом атомы Li ионизировались на нагретой до 2000 К иридиевой ленте. Вероятность поверхностной ионизации атомов Li на Ir ленте 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.

При напылении одного монослоя Au на W ЭСД атомов Li не наблюдается независимо от количества напылённого Li , что совпадает с ранее полученными результатами для систем Na_xAu_y , K_xAu_y и Cs_xAu_y и указывает, что ближайший монослой Au к W не принимает участия в формировании Li_xAu_y . При напылении атомов Li на более толстые пленки золота приводит к появлению ЭСД атомов Li (см. рис. 1), что указывает на формирование Li_xAu_y . В зависимости от количества напылённых атомов Au и Li формируются соединения Li_xAu_y различной стехиометрии. Незначительный спад выхода ЭСД атомов Li может означать либо медленную диффузию атомов лития вглубь слоя золота, либо слабую зависимость вероятности выхода ЭСД атомов Li для Li_xAu_y , которая зависит от соотношения x/y .

На рис. 2 показана зависимость выхода q атомов Li при ЭСД с поверхности W , покрытого двумя монослоями Au , при 300 К от поверхностной концентрации Li , адсорбированного на поверхности Au/W . При дозе напыления атомов лития менее, чем 1 монослой не наблюдается ЭСД атомов Li и не формируется соединение Li_xAu_y (схема (а) на рис 3). Только при напылении атомов лития более чем 1 монослой начинает наблюдаться ЭСД атомов Li . Из этого следует начало процесса формирования полупроводниковой плёнки Li_xAu_y в промежутке между верхним монослоем атомов Li и ближайшим к поверхности W монослоем Au . Дальнейшее напыление атомов Li приводит к линейному росту q вплоть до напыления 1,8 монослоев Li . При напылении двух монослоев Li наблюдается максимум выхода ЭСД атомов Li . Это указывает на дальнейший процесс формирования 2D-слоя Li_xAu_y между верхним монослоем атомов Li и ближайшим к поверхности W монослоем Au . Продолжение напыления атомов Li приводит к уменьшению выхода ЭСД атомов Li . Мы предполагаем, что при напылении $1 < \theta_{Li} < 2$ происходит формирование полупроводникового соединения Li_xAu_y с дефицитом

атомов Li в соединении, а при напылении двух монослоев Li происходит формирование полупроводникового соединения $LiAu$ (схема (б) на рис. 3). При дозе напыления более двух монослоев Li не происходит дальнейшего изменения стехиометрии образовавшегося соединения $LiAu$. Спад выхода ЭСД атомов Li связан с формированием второго монослоя адсорбированных атомов Li (схема (в) на рис. 3), который препятствует выходу атомов Li в вакуум, как это было показано ранее, например, для системы $Na / Na_xAu_y / Au / W$ [10].

Рис. 1. Выход q атомов Li при ЭСД с вольфрама, покрытого золотом, при 300 К в зависимости от времени напыления золота t_{Au} для двух концентраций лития n_{Li} : 1 – $1,5 \times 10^{15}$ атом/см² и 2 – 2×10^{15} атом/см². Энергия электронов 64 эВ.

Рис. 2. Выход q атомов Li при ЭСД с вольфрама, покрытого двумя монослоями золота, при 300 К в зависимости от количества напыленных монослоев лития для энергии бомбардирующих электронов 64 эВ.

Рис. 3. Схема формирования слоя Li_xAu_y в системе $Li/Li_xAu_y/Au/W(100)$: а – напылено по одному монослою атомов Li и Au ; б – напылено по два монослоя атомов Li и Au ; в – напылено 2,5 монослоя атомов Li и два монослоя атомов Au .

Нормированные распределения по кинетическим энергиям атомов Li при ЭСД с вольфрама, покрытого двумя монослоями золота, при 300 К для энергии бомбардирующих электронов 64 эВ для двух величин покрытия лития: 1,5 и 2 монослоя представлены на рис. 4.

Рис. 4. Нормированные распределения по кинетическим энергиям E атомов Li при ЭСД с вольфрама, покрытого двумя монослоями золота, при 300 К для энергии бомбардирующих электронов 64 эВ для двух величин покрытия лития 1,5 (кривая 1) и 2 монослоя (кривая 2).

Видно, что энергетические распределения по кинетическим энергиям атомов Li состоят из двух пиков: низкоэнергетического (НЭ) $E = 0,12$ эВ и высокоэнергетического (ВЭ) в районе $E = 0,28$ эВ. Положение ВЭ пика зависит от напыленного покрытия Li : он смещается в сторону больших энергий с увеличением покрытия Li . Мы предполагаем, что НЭ пик связан с выходом атомов лития из соединения связан с возбуждением десорбции атомов Li из слоя $LiAu$, а ВЭ пик связан с возбуждением десорбции атомов Li из верхнего монослоя Li , как и в системе $Cs/Cs_xAu_y/Au/W$ [8].

3. Заключение

Исследованы процессы ЭСД атомов Li в системе $Li/Li_xAu_y/Au/W(100)$. Обнаружено, что для наблюдения ЭСД атомов Li необходимо одновременно выполнение двух условий: должно быть напылено более одного монослоя атомов Li и Au . Показано, что между верхним монослоем атомов Li и ближайшим к поверхности W монослоем Au формируется двумерная полупроводниковая пленка Li_xAu_y . Показано, что процессы ЭСД происходят в адсорбционном слое Li и ближайшем к нему слое Li_xAu_y . Обнаружено в энергетическом распределении по кинетическим энергиям атомов Li есть два пика. Мы предполагаем, что низкоэнергетический пик связан с выходом атомов Li из соединения связан с возбуждением десорбции атомов Li из слоя $LiAu$, а высокоэнергетический пик связан с возбуждением десорбции атомов лития из верхнего монослоя Li .

Библиографический список:

1. 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.
2. 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.
3. Priece, P. Anisotropic gold nanoparticles: Preparation and applications in catalysis / P. Priece, H. Adekunle Salami, S. Romen et al. // Chinese Journal of Catalysis. – 2016. – V. 37. – I. 10. – P. 1619-1650. DOI: 10.1016/S1872-2067(16)62475-0.
4. Jamkhande, P.G. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications / P.G. Jamkhande, N.W. Ghule, A.H. Bamer, M.G. Kalaskar // Journal of Drug Delivery Science and Technology. – 2019. – V. 53. – Art. № 101174. – 11 p. DOI: 10.1016/j.jddst.2019.101174.
5. Korotcenkov, G. Conductometric gas sensors based on metal oxides modified with gold nanoparticles: a review / G. Korotcenkov, V. Brinzari, B.K. Cho // Microchimica Acta. – 2016. – V. 183. – I. 3. – P. 1033-1054. DOI: 10.1007/s00604-015-1741-z.
6. Ageev, V.N. Electron-stimulated desorption of sodium atoms from sodium layers adsorbed on a gold film / V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov // Physics of the Solid State. – 2008. – V. 50. – I. 2. – P. 379-382. DOI: 10.1134/S1063783408020261.
7. Кузнецов, Ю.А. Электронно-стимулированная десорбция атомов цезия, адсорбированных на поверхности золота / Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 836-844. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.836.
8. Кузнецов, Ю.А. Электронно-стимулированная десорбция атомов цезия, адсорбированных на поверхности золота / Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2015. – Вып. 7. – С. 333-340.
9. Grosch, G.H. Chemical trends in gold alkali alloys: A density functional theory study on stability and charge transfer Part I: Gold alkali alloys of the formula MAu / G.H. Grosch, K.-J. Range // Journal of Alloys and Compounds. – 1996. – V. 233. – I. 1-2. – P. 30-38. DOI: 10.1016/0925-8388(96)80030-2.
10. Sarmiento-Perez, R. Sodium-gold binaries: novel structures for ionic compounds from an ab initio structural search / R. Sarmiento-Perez, T.F.T. Cerqueira, I. Valencia-Jaime et al. // New Journal of Physics. – 2013. – V. 15. – Art. № 115007. – 9 p. DOI: 10.1088/1367-2630/15/11/115007.
11. Grosch, G.H. Chemical trends in gold alkali alloys – a DFT-study on stability and charge transfer Part II: Gold alkali alloys of the formula MAu_5 / G.H. Grosch, K.-J. Range // Journal of Alloys and Compounds. – 1996. – V. 233. – I. 1-2. – P. 39-43. DOI: 10.1016/0925-8388(96)80031-4.
12. 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.

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. Spicer W.E. Photoemission and band structure of the semiconducting compound $CsAu$, *Physical Review*, 1962, vol. 125, issue 4, pp. 1297-1299. DOI: 10.1103/PhysRev.125.1297.
2. Jansen M. The chemistry of gold as an anion, *Chemical Society Reviews*, 2008, vol. 37, issue 9, pp. 1826-1835. DOI: 10.1039/b708844m.
3. Prielcel P., Adekunle Salami H., Romen S. et al. Anisotropic gold nanoparticles: Preparation and applications in catalysis, *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, vol. 37, issue 10, pp. 1619-1650. DOI: 10.1016/S1872-2067(16)62475-0.
4. Jamkhande P.G., Ghule N.W., Bamer A.H., Kalaskar M.G. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2019, vol. 53, art. no. 101174, 11 p. DOI: 10.1016/j.jddst.2019.101174.
5. Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B.K. Conductometric gas sensors based on metal oxides modified with gold nanoparticles: a review, *Microchimica Acta*, 2016, vol. 183, issue 3, pp. 1033-1054. DOI: 10.1007/s00604-015-1741-z.
6. Ageev V.N., Kuznetsov Yu.A. Electron-stimulated desorption of sodium atoms from sodium layers adsorbed on a gold film, *Physics of the Solid State*, 2008, vol. 50, issue 2, pp. 379-382. DOI: 10.1134/S1063783408020261.
7. Kuznetsov Yu.A., Lapushkin M.N. Elektronno-stimulirovannaya desorbtsiya atomov tseziya, adsorbirovannykh na poverkhnosti zolota [Electron-stimulated desorption of potassium atoms adsorbed on the surface of gold], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 836-844. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.836. (In Russian).
8. Kuznetsov Yu.A., Lapushkin M.N. Elektronno-stimulirovannaya desorbtsiya atomov tseziya, adsorbirovannykh na poverkhnosti zolota [Electron-stimulated desorption of potassium atoms adsorbed on the surface of gold], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2015, issue 7, pp. 333-340. (In Russian).
9. Grosch G.H., Range K.-J. Chemical trends in gold alkali alloys: A density functional theory study on stability and charge transfer Part I: Gold alkali alloys of the formula MAu , *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, vol. 233, issue 1-2, pp. 30-38. DOI: 10.1016/0925-8388(96)80030-2.
10. Sarmiento-Perez R., Cerqueira T.F.T., Valencia-Jaime I., et al. Sodium-gold binaries: novel structures for ionic compounds from an ab initio structural search, *New Journal of Physics*, 2013, vol. 15, art. no 115007, 9 p. DOI: 10.1088/1367-2630/15/11/115007.
11. Grosch G.H., Range K.-J. Chemical trends in gold alkali alloys – a DFT-study on stability and charge transfer Part II: Gold alkali alloys of the formula MAu_5 , *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, vol. 233, issue 1-2, pp. 39-43. DOI: 10.1016/0925-8388(96)80031-4.
12. Ageev V.N. Desorption induced by electronic transitions, *Progress in Surface Science*, 1994, vol. 47, issue 1-2, pp. 55-203. DOI: 10.1016/0079-6816(94)90014-0.
13. Ageev V.N., Afanas'eva E.Yu. Initial stages of the interaction of sodium and cesium with gold, *Physics of the Solid State*, 2006, vol. 48, issue 12, pp. 2347-2353. DOI: 10.1134/S1063783406120171.
14. Zandberg E.Ja., Ionov N.I. *Surface ionization*. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translation, 1971. 355 p.

Original paper

ELECTRON-STIMULATED DESORPTION OF LITHIUM ATOMS ADSORBED ON THE SURFACE OF GOLD-LITHIUM INTERMETALLIC

Yu.A. Kuznetsov, M.N. Lapushkin

Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.235

Abstract: A thin film of the intermetallic compound Li_xAu_y was obtained at room temperature by

deposition *Li* atoms onto a layer of adsorbed gold on the tungsten surface. The processes of electron-stimulated desorption of *Li* atoms from the surface are investigated. It is shown that electron-stimulated desorption of *Li* atoms can be observed only in the case when at least one monolayer of *Li* and *Au* atoms is deposited. The dependence of the electron-stimulated desorption yield of *Li* atoms on the amount of deposited has a maximum when two monolayers of atoms *Li* are deposited on *Au*. The results obtained indicate the Li_xAu_y formation of various stoichiometry: from with a deficit of lithium atoms to the deposition of two monolayers of atoms. In the kinetic energy distribution of desorbed *Li* atoms, two peaks were found: high-energy and low-energy. The first of them is associated with the desorption of *Li* atoms from Li_xAu_y , and the second with the desorption of *Li* atoms from the upper monolayer of *Li* atoms.

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: 01.07.2021; после рецензирования/revised: 17.07.2021; принята/accepted 19.07.2021.