

Новые процессы в поверхностной ионизации

© М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Lapushkin@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 31 октября 2012 г.)

Приведены результаты исследований процессов, включающих поверхностную ионизацию. Обнаружено, что эти процессы не укладываются в классическую теорию поверхностной ионизации. Среди них процессы, включающие диффузионный обмен частицами между адсорбированным слоем и объемом эмиттера, каталитические процессы на поверхности эмиттера с участием отдельных центров, а также процессы, протекающие в адсорбированных слоях под действием освещения, электронного облучения и электрических полей. Рассмотрены результаты исследований поверхностной ионизации атомов щелочных металлов и органических молекул на поверхности интерметаллида золота (Na_xAu_y), существенно расширяющие представления о явлении.

Поверхностная ионизация на металлах и окислах

Исследование поверхностной ионизации (ПИ) атомов и молекул были начаты в ФТИ им. А.Ф. Иоффе под руководством Н.И. Ионова в середине прошлого века и продолжаются по настоящее время. В монографии [1] впервые были систематизированы результаты экспериментальных исследований ПИ и даны основные теоретические представления о процессе ПИ. Впоследствии они были расширены в ряде обзоров [2–3]. В соответствии с развиваемой в этих работах теорией поверхностная ионизация—процесс равновесной термической десорбции ионов с нагретых поверхностей твердых тел, отвечающий представлениям статистической термодинамики. Исследования ПИ органических соединений добавили в рассмотрение теории поверхностной ионизации каталитические процессы, протекающие на поверхности. При этом одним из обязательных условий ПИ служило термическое равновесие пары: адсорбированной частицы и продуктов каталитических реакций с твердым телом. Поток десорбирующихся с поверхности ионов при заданной температуре определяется в основном потоком падающих частиц на поверхность, энергией десорбции и эффективностью образования частиц данного вида, соотношением работы выхода твердого тела и потенциала ионизации десорбирующейся частицы и может быть представлен следующим выражением:

$$I = e\nu\gamma S \left/ \left(1 + \frac{1}{A} \exp\left(\frac{e}{kT} (V - \phi - (eE)^{1/2})\right) \right) \right., \quad (1)$$

где I — ток ионов, e — заряд электрона, ν — поток атомов или молекул, γ — коэффициент, зависящий от конкретной пары атом(молекула)—эмиттер, ϕ — работа выхода, S — площадь эмитирующей поверхности, A — отношение полных статистических сумм для заряженной и нейтральной частицы, k — постоянная Больцмана, T — температура, E — напряженность электрического

поля у эмиттера. Исследовались процессы ПИ на поверхностях эмиттеров из металлов (W, Mo, Pt, Ir, Re, Ni) и окислов W, Mo, Ni, никрома [4–6]. На этих эмиттерах была исследована эффективность и закономерности образования ионов при адсорбции металлов, солей металлов, галогенов, а также многочисленных органических соединений (аминов, гидразинов, фосфинов, арсинов, фенолов, органических кислот, производные циклических соединений, алифатических соединений, а также металлоорганических соединений Va-группы). В рамках равновесной теории ПИ было рассмотрено влияние твердого тела на электронную структуру адсорбированных частиц и определены наиболее вероятные каналы распадов адсорбированных молекул. В отдельную группу работ можно выделить исследование процессов ассоциации частиц на поверхности — процессов димеризации щелочно-галогидных солей, а также гидрирования органических соединений и образующихся на поверхности радикалов органических соединений. Исследование влияния электрического поля на процессы ПИ рассматривалось в основном в рамках эффекта Шоттки. Результаты выполненных многочисленных исследований подтверждали теорию равновесной поверхностной ионизации и хорошо описывались формулой (1).

Дальнейшие исследования поверхностной ионизации атомов и молекул показали, что выражение (1) не всегда справедливо. К нарушению справедливости этого выражения могут приводить следующие процессы:

- диффузионный обмен частицами между адсорбированным слоем и объемом эмиттера;
- каталитические процессы на поверхности эмиттера с участием отдельных центров;
- внешнее воздействие на процессы в адсорбированных слоях. К таким воздействиям можно отнести освещение, электронное облучение и электрические поля;
- экзотермические химические реакции на поверхности, сопровождающиеся образованием на поверхности возбужденных частиц.

Поверхностная ионизация на пленках графита

Для выяснения особенностей электронного взаимодействия в системе адсорбированная частица–твердое тело и исследования возможности влияния на поверхностные процессы внешних воздействий были выполнены исследования ПИ на поверхности монослойной графитовой пленки, выращенной на иридии (Ir–C). Поверхность такого эмиттера представляла собой макроскопические участки углеродной пленки графитовой структуры (графен), соединенные с иридием краевыми атомами. Поверхность пленки каталитически пассивна, т.е. на ней не наблюдается ПИ органических соединений, а эффективность диссоциации молекул щелочно-галогенидных солей уменьшается более чем на три порядка по отношению к диссоциации на поверхности металла [7]. При этом работа выхода эмиттера, покрытого монослойной пленкой графитовой структуры (графеном), соответствует монокристаллу графита (4.4 eV) и достаточна для эффективной ПИ атомов щелочных металлов. В условиях минимизации фоновой термической диссоциации частиц возможно изучать влияние внешних воздействий на эффективность каталитических процессов на поверхности твердого тела.

В процессе исследований ПИ щелочных металлов и щелочно-галогенидных солей на эмиттере Ir–C было обнаружено, что атомы щелочных металлов могут как мигрировать с поверхности под графитовую пленку, накапливаясь под ней до значительных концентраций, так и выходить из-под графитовой пленки. Это задает специфику ПИ атомов щелочных металлов на таком эмиттере, а именно в отличие от (1) десорбирующийся поток ионов щелочных металлов определяется не только интенсивностью падающего потока атомов, но и обменом атомами между поверхностью графитового монослоя и полостями, образующимися между монослоем графита и поверхностью иридия. В работах [8–10] было установлено, что накопление атомов под слоем графита имеет концентрационные зависимости. При достижении определенной концентрации атомов щелочного металла под слоем образуются полости между графитовым слоем и подложкой, облегчается обмен атомами между образованными полостями и поверхностью эмиттера. Было найдено, что воздействие света и электронного потока на адсорбционную систему приводит к выходу частиц из полостей на поверхность эмиттера. В зависимости от интенсивности возбуждающего облучения могут наблюдаться различные временные зависимости фотоотклика ионного тока (рис. 1). При больших интенсивностях облучения наблюдается всплеск ионного тока щелочного металла и последующий спад тока в течение нескольких минут до стационарной величины (рис. 1). При малых интенсивностях облучения фотоотклик стационарен во времени. Такая зависимость кинетики ионного тока при облучении связана с особенностями выхода атомов щелочного металла на поверхность из-под графитового

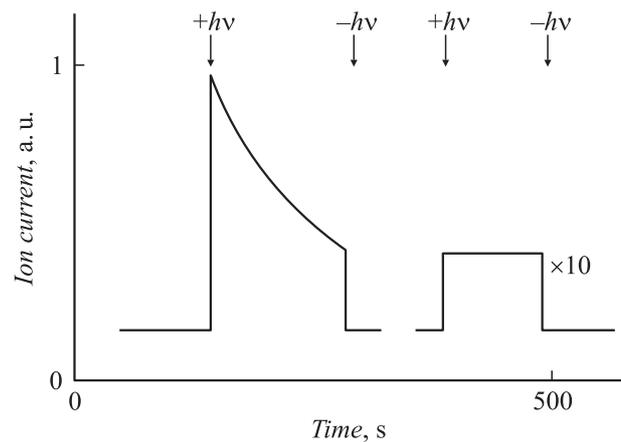


Рис. 1. Зависимость тока ионов Cs от времени облучения светом или электронами в интеркалированной Cs системе Ir–C: *a* — при больших интенсивностях облучения, *b* — малых интенсивностях облучения.

слоя, а именно с зависимостью скорости миграции от концентрации частиц в полостях [11]. Эти исследования показали, что в отличие от представлений классической теории поверхностной ионизации концентрация частиц на поверхности эмиттера определяется не только потоком падающих частиц, но и обменом частицами между поверхностью и объемом эмиттера. Внешнее воздействие на такой обмен приводит к значительному изменению концентрации частиц на поверхности и изменению потока десорбирующихся с поверхности ионов, что определяет нарушение выражения (1).

Исследования ПИ молекул щелочно-галогенидных солей на поверхности Ir–C показали, что можно изменять скорость диссоциации адсорбированных частиц световым воздействием.

На рис. 2, *b* показана, как пример, спектральная зависимость сечения фотодиссоциации (σ) молекул CsI на

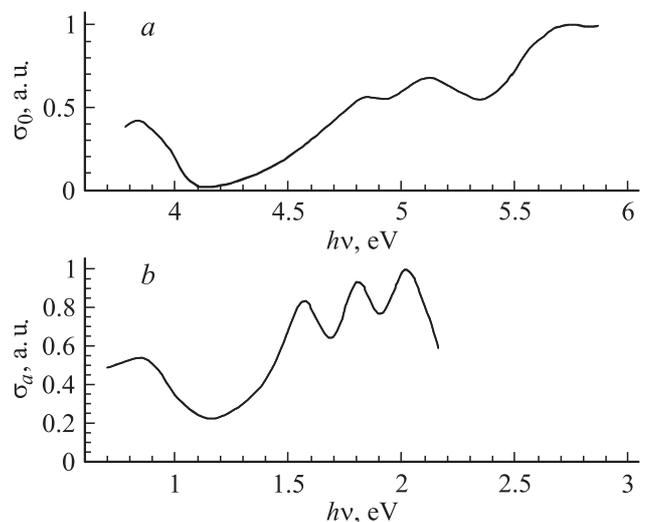


Рис. 2. Спектры сечения фотодиссоциации молекул CsI в вакууме [6] (*a*) и на Ir–C (*b*) при температуре 1250 K.

поверхности Ir–C, при температуре эмиттера 1250 К. Спектры фотодиссоциации щелочно-галогидных солей сохраняют в значительной степени форму спектра фотодиссоциации для свободных молекул (рис. 2, а), но сдвинуты в область меньших энергий более чем на 3 eV. Считаемая каталитически пассивной поверхность графитовой пленки оказывает существенное влияние на электронную структуру адсорбированных частиц. Адсорбция молекул на поверхности графена приводит к существенному уменьшению энергии диссоциации молекулы, а каталитическая пассивность поверхности определяется соотношением энергии диссоциации адсорбированной молекулы и энергии связи молекулы с поверхностью. Каталитическая пассивность поверхности Ir–C определена тем, что время жизни молекулы на поверхности меньше времени жизни адсорбированной молекулы по отношению к термической диссоциации. Свет вызывает электронное возбуждение адсорбированных молекул, связанное для исследуемых щелочно-галогидных солей с переходом из основного состояния в диссоциативное, тем самым уменьшая время жизни адсорбированной молекулы по отношению к диссоциации. Световое воздействие на адсорбционную систему увеличивает эффективность диссоциации адсорбированных молекул, что приводит к увеличению десорбирующегося ионного потока при освещении. Эти исследования показали, что на поверхности проводника возможно протекание нетепловых неравновесных процессов, оказывающих влияние на каталитические процессы, определяющие величину γ , и, следовательно, меняющих эффективность ионизации. Эти процессы также не предусмотрены классической теорией поверхностной ионизации и выражением (1).

Поверхностные реакции на центрах катализа

Каталитическая пассивность графитовой пленки на иридии по отношению к ПИ молекул, как это было показано выше, создает удобные условия для исследования процессов управления каталитическими реакциями. Одним из механизмов управления каталитическими реакциями может служить создание на поверхности каталитически активных центров. Последними могут выступать атомы, например, щелочноземельных элементов. Так, в работе [11] было показано, что при коадсорбции атомов Ва и молекул CsCl на Ir–C адсорбированные атомы Ва выступают как центры протекания каталитических реакций, формируя участки стока к ним адсорбированных молекул. В работе [12] исследовано образование на поверхности Ir–C кластеров $(CsKF)^+$ при совместной адсорбции Cs и молекул KF. При диссоциативной адсорбции CH_4 на поверхности TiO_2 на фотостимулированных центрах происходят реакции ассоциации метильных радикалов с последующей десорбцией образующихся продуктов (этана, этилена и пропилена) [13].

Таким образом, наличие на поверхности отдельных центров в виде атомов или поверхностных образований атомных размеров может приводить к изменению каталитических свойств поверхности, т.е. изменять величину γ . Процессы с участием этих центров могут приводить как к диссоциации, так и к ассоциации адсорбированных частиц и соответственно приводить к поверхностной ионизации продуктов этих реакций.

Особенности ионизации щелочных металлов на интерметаллических эмиттерах

Исследования ПИ щелочных металлов на эмиттерах из металлов (W, Mo, Pt, Ir, Re, Ni) и окислов W, Mo, Ni показали, что в равновесных условиях падающий на поверхность эмиттера поток атомов щелочных металлов равен сумме потоков десорбирующихся ионов и атомов. То есть в процессе адсорбции частиц растворения щелочного металла в эмиттере с образованием новых соединений в объеме эмиттера и, следовательно, их накопления в объеме эмиттера не происходит. По сравнению с ранее исследованными материалами эмиттеры, изготовленные из золота, имеют особые свойства. Золото растворяет в себе щелочные металлы с образованием химических соединений. С середины прошлого века известно, что даже при комнатных температурах происходит образование так называемых интерметаллидов — сплавов золота со щелочными металлами [14,15]. При этом интерметаллиды могут быть как полупроводниками, так и металлами [16]. Процессы образования интерметаллидов и их фазовые диаграммы хорошо изучены [17]. Чистое золото как эмиттер проявляет себя не эффективно в процессах ПИ. В соответствии с теорией на этом эмиттере не зарегистрировано образования ионов органических молекул. Напыление атомов щелочных металлов при температурах 900–1100 К показало, что поток десорбирующихся ионов меньше ожидаемого по формуле (1). В процессе напыления атомов Na или K на поверхность золота при температурах 900–1100 К часть адсорбированных атомов растворяется в золоте и образует пленку интерметаллида. Это приводит к кардинальному изменению эмиссионных свойств эмиттера — становится возможной эффективная ПИ на органических молекулах, сравнимая с ионизацией этих же молекул на окисленном W [18]. Подробно условия образования интерметаллидов Na_xAu_y , K_xAu_y были представлены в [19,20]. Формирование поверхностного сплава Na_xAu_y приводит к изменениям формы масс-линии, температурных зависимостей ионных токов щелочных металлов, исчезает пороговый характер их ПИ, начинает наблюдаться термодесорбция ионов, соответствующих ионизации органических молекул.

Десорбция ионов щелочных металлов с поверхности пленки интерметаллида определяется, как и в системе

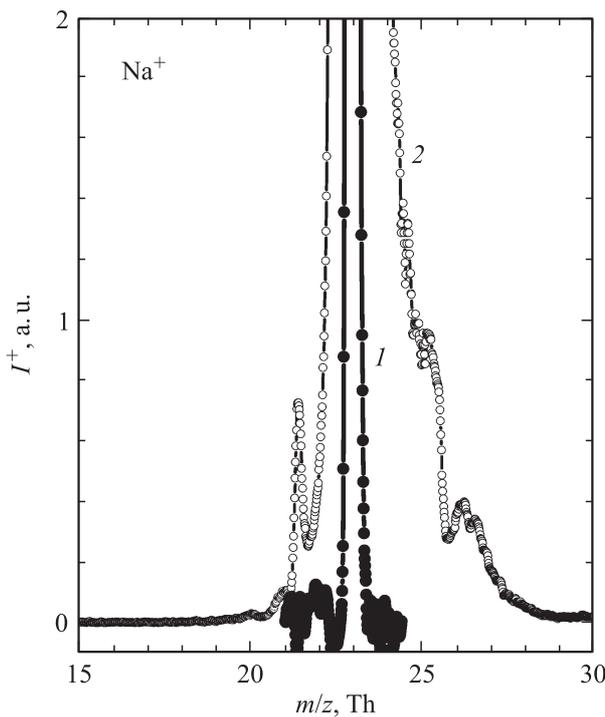


Рис. 3. Вид масс-линии Na^+ при ионизации на Na_xAu_y .

Ir–C, не только падающим потоком частиц, но и диффузионным обменом частицами между поверхностью и объемом эмиттера. Это находит свое отражение, например, в изменении формы линии масс-спектра ионного тока атомов щелочных металлов, десорбирующихся с поверхности эмиттера (рис. 3). Масс-линия 1 значительно уширяется и приобретает сложную структуру 2. Это связано с тем, что ионы образуются в разных энергетических состояниях, а также с тем, что они могут образовываться как на поверхности эмиттера, так и внутри пленки интерметаллида в приповерхностной области [21]. В процесс десорбции ионов включается не только поверхность, но и приповерхностная область пленки. Последнее отличает этот эмиттер от Ir–C.

Обмен частицами между поверхностью и объемом определяет и отсутствие порога поверхностной ионизации, определяемого на металлических эмиттерах зависимостью эмиссионных характеристик эмиттера от концентрации адсорбированных частиц. Так, для чистого золота до образования интерметаллида при напылении потоков Na или NaCl ионный ток Na^+ можно наблюдать при температуре эмиттера более 1000 K [12]. При температуре эмиттера около 1000 K наблюдается порог ПИ. ПИ щелочных атомов на пленке интерметаллида наблюдается при сверхнизких для ПИ температурах эмиттера (рис. 4). Это объясняется тем, что поверхностная концентрация частиц на таком эмиттере определяется обменными процессами между объемом и поверхностью, которые в свою очередь следуют закону Гиббса.

Облучение слоя интерметаллида светом или потоком электронов приводит к изменению потока ионов, десорбирующихся с поверхности. Так, в работе [18] было показано, что в зависимости от величины потока атомов щелочного металла на поверхность воздействие света приводило либо к увеличению, либо к уменьшению потока ионов, десорбирующихся с поверхности, как показано на рис. 5. Облучение пленки интерметаллида изменяет скорость диффузионного обмена между поверхностью и объемом. Так, после обеднения концентрации щелочного металла в приповерхностной области эмиттера после высокотемпературного отжига освещение приводит к выходу щелочного металла на поверхность из объема пленки интерметаллида и десорбции ионов с поверхности. После создания значительной концентрации щелочного металла на поверхности при его напылении освещение приводит к уходу щелочного металла с поверхности в объем и, следовательно, к

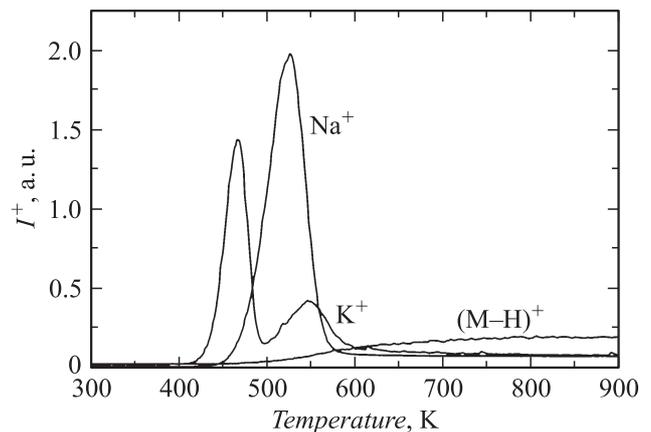


Рис. 4. Спектры термодесорбции Na^+ и K^+ и $(\text{M}-\text{H})^+$ при ионизации диметиламина на Na_xAu_y .

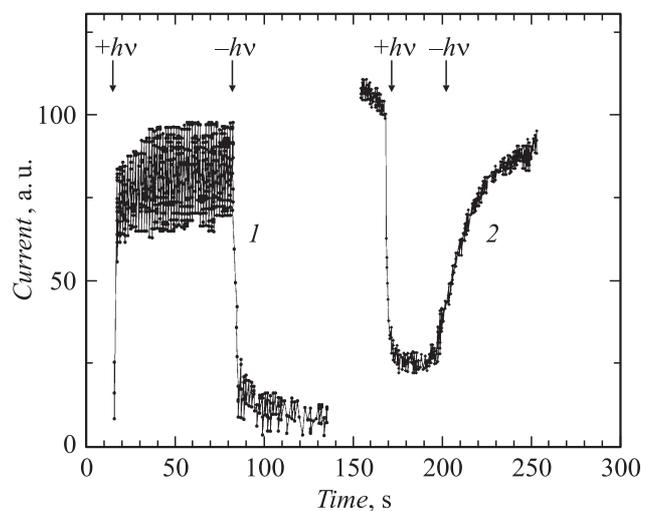


Рис. 5. Влияние светового облучения на выход ионов Na из Na_xAu_y при избытке (кривая 1) и дефиците (кривая 2) Na на поверхности.

уменьшению ионного тока. При достижении в процессе напыления промежуточных концентраций щелочных атомов на поверхности фотоотклик изменяется от увеличения ионного тока при освещении с переходом через „0“ до уменьшения ионного тока при освещении.

Изменение ионного тока наблюдается не только при облучении пленки интерметаллида светом, но и при приложении внешнего электрического поля к эмиттеру. Так, увеличение напряженности электрического поля, приложенного к эмиттеру, приводит к увеличению тока ионов [18]. Это связано с влиянием электрического поля на миграцию ионов в приповерхностной области интерметаллида. Тянущее электрическое поле приводит к преимущественному движению ионов к поверхности эмиттера. Приложение запирающего поля приводит к стимуляции ухода ионов вглубь пленки интерметаллида. Был исследован механизм влияния электрического поля на десорбцию ионов.

В экспериментах изменялись величина запирающего электрического поля и время запираения ионов Na^+ . На рис. 6, *a* представлена характерная зависимость тока ионов натрия от времени $I(t)$ при разных временах запираения ионов. Видно, что изменение времени запираения приводит к изменению формы зависимости $I(t)$: изменяется амплитуда выброса тока ионов натрия при включении тянущего поля и время выхода $I(t)$ на стационарный уровень.

На рис. 6, *b* видно, что кривая зависимости $I(t)$ определяется двумя экспоненциальными зависимостями: спадающей и нарастающей. Это указывает, что подача запирающего напряжения может приводить к изменениям распределения катионов натрия на поверхности сплава Na_xAu_y и в приповерхностной области слоя сплава. Наблюдаемое изменение тока ионов натрия $I(t)$ можно объяснить следующими основными соображениями.

Величина тока ионов натрия пропорциональна концентрации катионов натрия в приповерхностной области. Эта концентрация определяется потоком атомов натрия, падающих на эмиттер, десорбирующимся потоком Na^+ из слоя сплава, а также скоростью и направлением обмена натрием между приповерхностной областью и объемом пленки сплава. Направление результирующего потока обмена между приповерхностной областью и объемом слоя сплава зависит от потока натрия, напыляемого на поверхность, и от сложившегося распределения натрия в глубь слоя. Распределение натрия внутри слоя сплава $\rho(z)$, где z — нормаль к поверхности, имеет сложный характер и определяется соотношением вышеуказанных потоков и предысторией.

При включении запирающего поля концентрация натрия в приповерхностном слое повышается за счет прекращения десорбции Na^+ . По мере увеличения концентрации натрия в приповерхностной области увеличивается поток натрия, уходящий из приповерхностной области в глубь пленки Na_xAu_y . Скорость диффузии натрия в сплаве зависит от концентрации натрия [21,22]: чем выше концентрация натрия, тем больше скорость

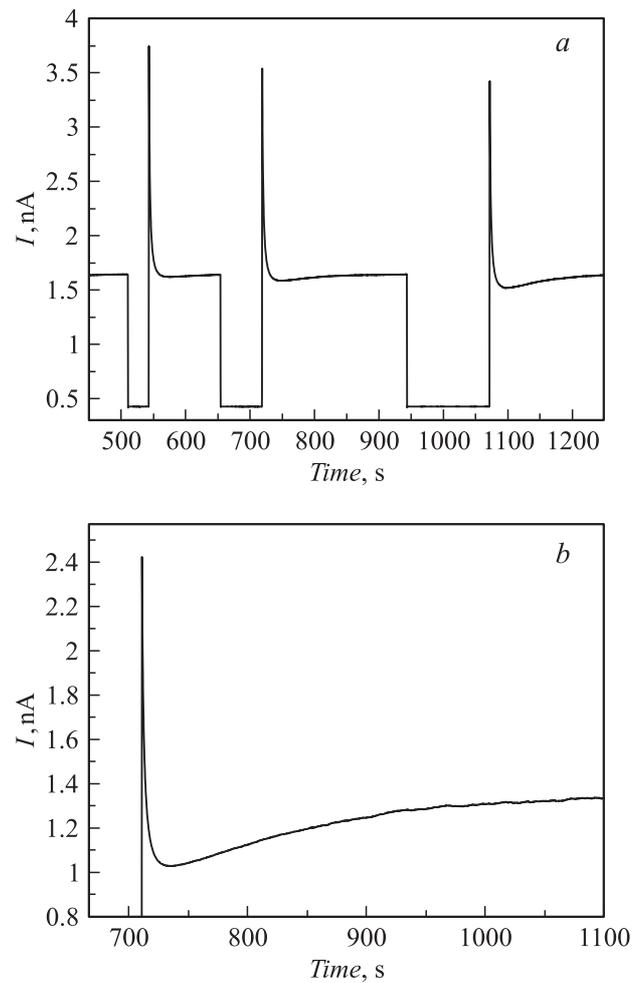


Рис. 6. *a* — зависимость тока катионов натрия $I(t)$ при разных временах подачи Δt (32, 64 и 128 s) запирающего напряжения 125 V; *b* — зависимость тока катионов натрия $I(t)$ после подачи запирающего напряжения 125 V на $\Delta t = 512$ s.

диффузии и, следовательно, тем быстрее происходит обмен натрием между приповерхностной областью и пленкой сплава. Поступление натрия в глубь пленки при запирающем ионы электрическом поле приводит к изменению стехиометрии пленки Na_xAu_y в сторону обогащения натрием и увеличивает скорость ухода натрия из приповерхностной области в объем пленки, т. е. изменяется $\rho(z)$.

Вид зависимости $I(t)$ при включении тянущего поля определяется процессами восстановления равновесия. Концентрация натрия в приповерхностной области начинает падать за счет включения канала десорбции ионов натрия. Падение концентрации натрия в приповерхностном слое и, следовательно, тока ионов натрия происходит до достижения равновесия потоков в приповерхностной области пленки. Минимум зависимости $I(t)$ отвечает достижению этого равновесия. За счет обеднения приповерхностной области пленки и некоторой части объема пленки сплава интерметаллида

начинает уменьшаться скорость обмена натрием между приповерхностной областью и объемом пленки. Уменьшение скорости ухода катионов натрия в глубь пленки приводит к увеличению потока десорбции ионов. Наличие минимума на зависимости $I(t)$ отвечает различию скоростей изменения концентрации в приповерхностной области и в объеме слоя. Последняя изменяется медленнее в связи с тем, что она определяется установлением концентрационного равновесия во многих слоях сплава вглубь поверхности (изменение $\rho(z)$).

На рис. 7 представлена зависимость площади под кривой $I(t)$, показанной на рис. 6, *b*, ограниченной участком роста ионного тока и спадающей экспоненциальной зависимостью, для двух величин запирающего поля от времени запирающего поля Δt . Площадь соответствует избытку натрия на поверхности. Видно, что при величине запирающего поля 25 В/см наблюдается максимальное накопление натрия в приповерхностной области для $\Delta t \sim 16$ с. Увеличение величины запирающего поля приводит к сдвигу максимума в сторону больших Δt , что связано с воздействием запирающего электрического поля на направленное движение катионов натрия вглубь пленки. Максимум этой зависимости свидетельствует о том, что изменение скорости диффузии натрия, обеспечивающей обмен натрием между приповерхностной областью и объемом сплава, происходит при достижении определенной величины концентрации натрия в приповерхностной области. Падение площади от Δt после достижения максимума связано с увеличением скорости диффузии натрия из приповерхностной области в глубь пленки.

Обработка экспериментальных данных позволила получить значения показателей спадающей и нарастающей экспонент. Из рис. 8, *a* видно, что показатель убывающей экспоненты уменьшается с увеличением времени Δt и основные изменения происходят до $\Delta t = 100$ с. Это можно объяснить теми же процессами, которые приводят к

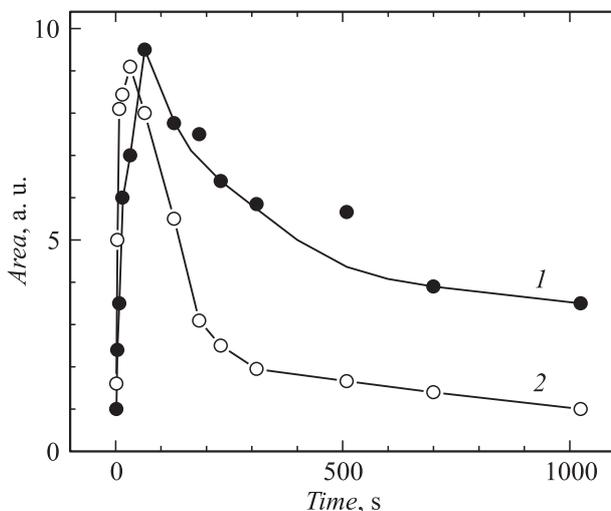


Рис. 7. Зависимость площади „вспышки“ для двух величин запирающего поля 125 В/см (1) и 25 В/см (2) от времени запирающего поля Δt .

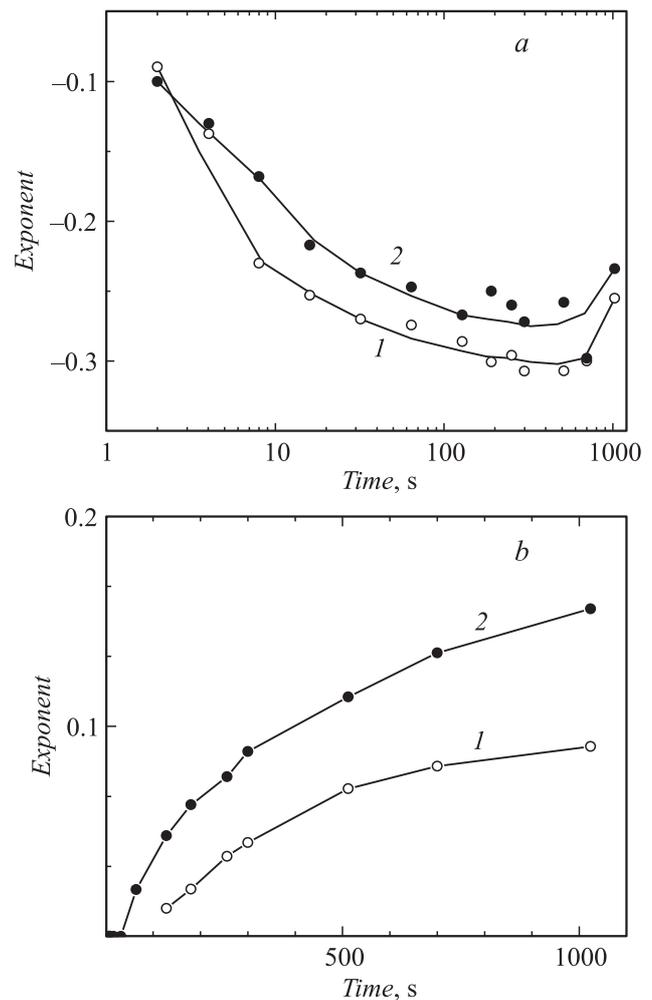


Рис. 8. Зависимость показателей убывающей (*a*) и возрастающей (*b*) экспонент для двух запирающих напряжений 125 В/см (1) и 25 В/см (2) от времени запирающего поля Δt .

уменьшению площади под кривой $I(t)$, показанной на рис. 6, *b*, ограниченной участком роста ионного тока и спадающей экспоненциальной зависимостью, а именно увеличением подвижности натрия при увеличении концентрации натрия в сплаве.

Показатель возрастающей экспоненты (рис. 8, *b*) возрастает при увеличении Δt по крайней мере до $\Delta t = 1000$ с. Это связано со скоростью восстановления распределения $\rho(z)$. Чем больше натрия ушло в глубь слоя, тем дальше по z нарушено равновесие концентраций натрия и, следовательно, скоростей диффузии натрия между слоями. Поэтому скорость восстановления функции $\rho(z)$ зависит от Δt .

Концентрацией натрия в пленке Na_xAu_y , сформированной на золотой подложке, можно управлять за счет изменения внешнего электрического поля. Изменение знака внешнего электрического поля приводит к сложным изменениям в распределении концентрации натрия $\rho(z)$ и условиям обмена натрием между слоями в пленке сплава Na_xAu_y .

Особенности ионизации молекул на пленке интерметаллида

Для определения возможности поверхностной ионизации и поверхностных реакций органических соединений на поверхности золота выполнены исследования адсорбции диэтиламина (ДЭА) в присутствии атмосферы кислорода и при напылении атомов щелочных металлов. Отметим, что потенциал ионизации молекулы ДЭА (~ 7.0 eV) намного больше работы выхода золота (~ 4.7 eV). Поверхностная ионизация этих молекул хорошо изучена на ряде металлов и окислов металлов.

Напуск молекул ДЭА $(C_2H_5)_2NH$ в диапазоне $P = 1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$ Торр не приводил в исследованном диапазоне температур золота к появлению новых линий в масс-спектре поверхностной ионизации в пределах достигнутой нами чувствительности. На этот результат не оказывало влияния и напыление на поверхность атомов натрия, и напуск кислорода.

При образовании на эмиттере из золота пленки интерметаллида Na_xAu_y становится возможной ПИ органических молекул. Навпуск ДЭА приводит к образованию и десорбции ионов органических частиц. Эффективность ионообразования ДЭА на поверхности пленки интерметаллида сравнима с таковой для ДЭА при поверхностной ионизации на эмиттерах из окисленных металлов. На эффективность образования этих ионов оказывает влияние напыление атомов натрия на поверхность. В работе [18] показано, что эффективность ионизации определяется поверхностными центрами, связанными с поверхностными состояниями натрия. Увеличение выхода натрия на поверхность из объема сплава приводит к повышению эффективности ионизации. Исследование этого влияния показало, что изменение величины потока атомов натрия, напыляемого на поверхность, не приводит к немедленному увеличению эффективности ионизации. Наблюдался ее плавный рост после включения потока натрия, в то же время стимуляция электрическим полем или светом выхода натрия из объема сплава на поверхность приводила к немедленному повышению эффективности ионизации. Изменения ионного тока натрия при воздействии света или электрического поля были симбатны с изменением ионных токов, связанных с органическим соединением. Спектры термодесорбции этих ионов разнообразны, на рис. 4 приведен пример спектра термодесорбции иона $(M-H)^+$.

Кислород не оказывает значительного влияния на эффективность ионизации органических соединений. Его напуск приводил к небольшому снижению эффективности ионообразования, а прекращение напуска — к увеличению эффективности ионообразования на 20–40%. Однако в отсутствие напуска кислорода наблюдалось „отравление“ эмиттера, т. е. для обеспечения эффективности ионизации органических соединений на поверхности сплава Na_xAu_y необходимо присутствие атмосферы кислорода.

В спектре ионов ДЭА диэтиламина наблюдались ионы фрагментов молекул, связанные с протекающими на поверхности реакциями диссоциации. Однако кроме них в отличие от ранее известных случаев поверхностной ионизации молекул ДЭА в масс-спектре присутствовали ионы с массой, превышающей массу родительской молекулы ДЭА, что свидетельствует о прохождении на поверхности не только диссоциативных, но и ассоциативных реакций [18].

Аналогичные результаты нами были получены при адсорбции молекул тетраметилтетразена $C_4H_{12}N_4$ (ТМТ). Это вещество выбрано потому, что его молекулы имеют большую, чем у диэтиламина массу, а спектр поверхностной ионизации ТМТ ($m = 116$) на металлах и окислах малолинейчатый [23]. Кроме того, ожидалось, что при значительной каталитической эффективности сплава напыление на его поверхность молекул органического соединения с большей молекулярной массой позволит получить на поверхности большую концентрацию продуктов распада и, следовательно, большую эффективность образования ассоциатов. Сравнение спектров ионов ТМТ и ДЭА, а также сравнение их с известными спектрами поверхностной ионизации этих соединений на металлах и окислах металлов позволяет лучше понять механизмы наблюдаемых реакций.

Масс-спектр поверхностной ионизации ТМТ на эмиттере из окисленного вольфрама (рис. 9) состоит в основном из молекулярного иона M^+ и из ионизированных продуктов реакций гетерогенного термораспада молекул M , связанного с отрывом метастабильных радикалов C_2H_6N и $(C_2H_6N-N_2)$ и образованием $(M-C_2H_6N)^+$ и $(M-C_2H_6N-N_2)^+$. Каналы распада ТМТ на поверхности окисленного вольфрама соответствуют каналам распада термической диссоциации этих молекул и каналам распада при электронном ударе в масс-спектрах потенциалов появления [23].

Масс-спектр поверхностной ионизации ТМТ на Na_xAu_y имеет богатый состав и отличается от масс-спектра поверхностной ионизации на окисленном вольфраме (рис. 9). В случае классической поверхностной ионизации наблюдаются масс-линии, соответствующие отрыву радикалов от материнской молекулы по β -связям [2,3]. В масс-спектре ТМТ на окисленном вольфраме наблюдаются только M^+ , $C_2H_6N_3^+$, $C_2H_6N^+$, а также ряд метастабильных ионов. В масс-спектре ТМТ на пленке интерметаллида отсутствует молекулярный ион M^+ , который является основным в масс-спектре поверхностной ионизации ТМТ на окисленном вольфраме. Общим в масс-спектрах ТМТ при ПИ на Na_xAu_y и при ПИ на окисленном вольфраме является наличие масс-линии $(M-C_2H_6N)^+$ и совпадение ряда метастабильных ионов. При этом в спектре поверхностной ионизации ТМТ на пленке интерметаллида присутствуют ионы, отвечающие многочисленным каналам распада.

Для многих аминокислотных соединений наблюдается ион с массой $(M-H)^+$. Наличие ионов $(M-H-2nH)^+$

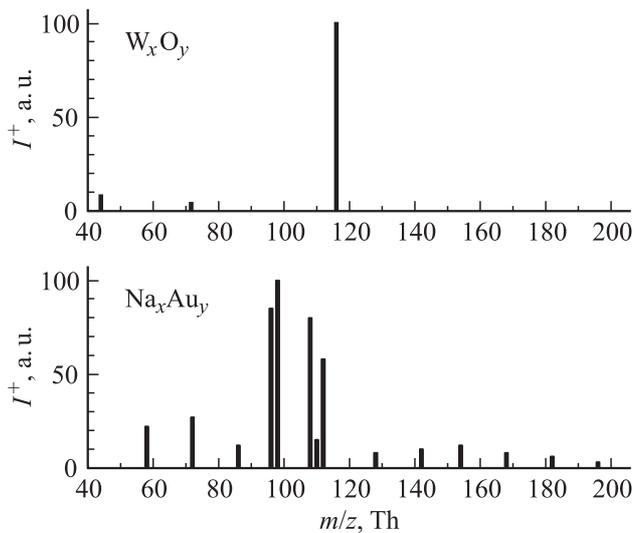


Рис. 9. Основные масс-линии при термической ионизации ТМТ на поверхности окисленного вольфрама и Na_xAu_y при температуре эмиттера $T = 1270$ К.

характерно для алкилгидразинов. Для многих аминоксодержащих молекул характерны распады с отрывом групп $n(\text{CH}_3)$, где $n = 1-3$. Имеют место и последовательные распады $\text{M}-\text{H}$ и $(\text{M}-\text{H})-\text{CH}_3$, а также $\text{M}-\text{H}-2n\text{H}$ и $(\text{M}-\text{H}-2n\text{H})-n(\text{CH}_3)$, где $n = 1-3$. Такие распады, в частности, наблюдаются для молекул аминов. Появление ионов с массой 99 и 97 при поверхностной ионизации ТМТ на NaAu можно объяснить последовательными распадами $\text{M}-2\text{H}$ и $(\text{M}-2\text{H})-\text{CH}_3$ и соответственно $\text{M}-4\text{H}$ и $(\text{M}-4\text{H})-\text{CH}_3$.

Ионы с массой 86 образуются при отрыве от молекулы ТМТ фрагмента $\text{CH}_3-\text{N}-\text{H}$, ионы с массой 72 при отрыве фрагмента $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$, а с массой 58 либо фрагмента $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}-\text{N}$, либо фрагмента $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}-\text{CH}_3$ с последующей гидратацией оставшегося радикала.

Так же как и в случае ионизации ДЭА, на поверхности сплава Na_xAu_y в масс-спектре ТМТ наблюдались не только масс-линии, соответствующие ионам, образующимся при распаде молекул, но и масс-линии продуктов реакций ассоциации, в том числе масс-линии ионов, масса которых значительно превышает массу молекулы ТМТ. При этом, как и ожидалось, эффективность их образования была большей, чем для молекул диэтиламина. Реакции идут по пути замещения водорода молекулы ТМТ или радикалов $\text{M}-n\text{H}$ на метильный радикал или соответствующий алкил $n\text{CH}_3$ с последующей дегидратацией. Максимальная наблюдаемая масса иона, образовавшегося в процессе каталитических реакций при адсорбции ТМТ на поверхности Na_xAu_y , составляет 235. Образование такого иона возможно в присутствии на поверхности алкилов в ряду от C_9H_{18} до C_9H_{27} . Отметим, что ионы с массой больше 200 образуются только при больших потоках Na на поверхность, т.е. при большой концентрации поверхностных состояний натрия. Умень-

шение количества щелочных центров на поверхности сплава за счет уменьшения вероятности встреч фрагментов, участвующих в образовании ионизирующихся частиц, на этих центрах приводит к уменьшению массы ассоциатов, а увеличение — к росту массы ассоциатов.

Уменьшение температуры золота приводит к резкому падению относительной интенсивности масс-линий, меньших 90, и росту выхода ионов, получаемых в процессе реакций ассоциации.

Исследования ПИ молекул ДЭА и ТМТ на поверхности сплава показывают, что в отличие от гетерогенных процессов на поверхности металлов и окислов металлов, характеризующихся в основном реакциями диссоциации, на щелочных активных центрах сплава имеет место более богатый спектр реакций диссоциации и ассоциации. Образующиеся вблизи или на центрах фрагменты молекул (радикалы) долго живут на поверхности и имеют значительную вероятность встреч и образования ассоциатов. Достаточное время жизни радикалов на центрах обеспечивает протекание реакций ассоциации фрагментов молекул.

Наблюдение ионов с массой до 235 за счет присоединения к фрагментам молекул тяжелых алкилов свидетельствует об их эффективном образовании из метильных радикалов на поверхности пленки интерметаллида. Учитывая, что в спектре ПИ наблюдаем только ионизирующиеся путем ПИ соединения, можно полагать, что на центрах поверхности сплава протекает эффективный синтез тяжелых углеводородов, не проявляющихся в спектрах ПИ. В спектрах термодесорбции при регистрации частиц с помощью метода электронного удара регистрировались частицы с массой до 400 Da.

Таким образом, предложена методика формирования эффективного катализатора диссоциации молекул и синтеза тяжелых углеводородов и аминоксодержащих соединений на основе широкозонного полупроводника Na_xAu_y . Показано, что эффективность термической ионизации зависит от наличия на поверхности Na_xAu_y центров катализа. Показана общность природы формирования ассоциатов при термической ионизации различных аминоксодержащих молекул.

Заключение

Рассмотренные процессы демонстрируют новые возможности поверхностной ионизации как метода изучения процессов в адсорбированных слоях, так и собственно в изучении сути самого явления поверхностной ионизации. Расширение ранее принятой системы адсорбент-адсорбат к системе, в которой адсорбат меняет свойства адсорбента, дает возможность изучать новый круг явлений, в том числе обменные процессы между подложкой и поверхностью. Растворение щелочных металлов в объеме эмиттера дает возможность управлять концентрацией атомов щелочных металлов

на поверхности и, следовательно, изменять каталитические свойства подложки. Управление каталитическими свойствами подложки можно осуществлять с помощью внешних воздействий, таких как освещение, электронное облучение и электрическое поле, которые изменяют концентрацию атомов щелочных металлов на поверхности.

Прямое наблюдение фото- и электронно-стимулированных процессов в адсорбированных слоях показывает их возможную применимость для управления реакциями на поверхности.

Создание пленочных эмиттеров на основе интерметаллидов золото–щелочной металл дает возможность разработки новых детекторов органических соединений. Наблюдаемые свойства пленок интерметаллидов свидетельствуют о возможности их использования как нового класса катализаторов с управляемыми свойствами за счет внешних воздействий.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 11-08-00561-а.

Список литературы

- [1] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 432 с.
- [2] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х. // Успехи химии. 1982. Т. 51. Вып. 9. С. 1425–1446.
- [3] Rasulev U.Kh., Zandberg E.Ya. // Prog. Surf. Sci. 1988. Vol. 28. N 3/4. P. 181–412.
- [4] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х., Халиков Ш.М. // ЖТФ. 1976. Т. 46. Вып. 4. С. 832–838.
- [5] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х., Назаров Э.Г. // ЖТФ. 1981. Т. 51. Вып. 6. С. 1242–1247.
- [6] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х., Назаров Э.Г. // ЖТФ. 1980. Т. 50. Вып. 4. С. 796–803.
- [7] Zandberg E.Ya., Knatko M.V., Paleev V.I., Sushchikh M.M. // Phys. Low-Dim. Struct. 1994. N 7. P. 79–86.
- [8] Зандберг Э.Я., Кнатько М.В., Палеев В.И. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. Вып. 11. С. 668–672.
- [9] Зандберг Э.Я., Кнатько М.В., Палеев В.И. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. Вып. 16. С. 879–883.
- [10] Кнатько М.В., Палеев В.И., Потехина Н.Д. // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 1. С. 154–160.
- [11] Зандберг Э.Я., Насруллаев Н.М., Рутыков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ДАН СССР. 1987. Т. 293. Вып. 3. С. 633–636.
- [12] Zandberg E.Ya., Knat'ko M.V., Paleev V.I. // Phys. Low-Dim. Struct. 1994. N 7. P. 79–86.
- [13] Kuzmin G.N., Knatko M.V., Kurganov S.V. // React. Kinet. Catal. Lett. 1983. Vol. 23. N 3–4. P. 313–317.
- [14] Spicer W.E. // Phys. Rev. 1962. Vol. 125. N 4. P. 1297–1299.
- [15] Spicer W.E., Sommer A.H., White J.G. // Phys. Rev. 1959. Vol. 115. N 1. P. 57–62.
- [16] Koenig C., Christensen N.E., Kollar J. // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 29. N 12. P. 481–6488.
- [17] Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1 / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
- [18] Кнатько М.В., Лапушкин М.Н., Палеев В.И. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 7. С. 99–101.
- [19] Knatko M.V., Paleev V.I., Lapushkin M.N. // Phys. Low-Dim. Struct. 1998. N 5–6. P. 85–92.
- [20] Knatko M.V., Paleev V.I., Lapushkin M.N. // Phys. Low-Dim. Struct. 1999. N 9–10. P. 85–93.
- [21] Кнатько М.В., Палеев В.И., Лапушкин М.Н. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 10. С. 104–107.
- [22] Кнатько М.В., Лапушкин М.Н., Палеев В.И. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 10. С. 108–111.
- [23] Расулев У.Х., Халиков Ш.М. // ЖОХ. 1976. Т. 12. Вып. 3. С. 479–484.