

02;11

Управление термической ионизацией с помощью электропереноса катионов щелочных металлов

© М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: lapushkin@ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 2 декабря 2004 г.

Предложена методика управления выходом ионизированных продуктов гетерогенных реакций аминов на поверхности сплава Na_xAu_y действием слабого электрического поля на направленную диффузию ионов Na^+ .

Исследования методов управления скоростями химических реакций интересны с научной стороны и имеют важное практическое значение. Это относится и к управлению реакциями, протекающими на поверхности твердых тел между частицами разной природы. Изучение методов контролируемого изменения скоростей физико-химических процессов в адсорбционном слое в простейших системах может дать важную информацию о перспективах разработки эффективных методик управления гетерогенными реакциями в сложных технологических процессах. Подобная модельная система была осуществлена в ходе исследований совместной адсорбции атомов щелочных металлов и молекул аминов на поверхности сплавов щелочных металлов с золотом. Исследования поверхностной ионизации (ПИ) атомов щелочных металлов на нагретом золоте показали, что в результате взаимодействия щелочных атомов с золотом на нем формируются пленки сплавов Alk_xAu_y ($\text{Alk} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) [1–6]. Сплавы Alk_xAu_y проявляют свойства широкозонных полупроводников; ширина запрещенной зоны сплавов достигает $2.6 \div 2.8 \text{ eV}$ [1,7]. Пленки Alk_xAu_y термически устойчивы в вакууме. Их термическая деструкция становится заметной при $T > 1250 \text{ K}$. При $T > 600 \text{ K}$ эти пленочные системы начинают эмиттировать ионы Alk^+ при поступлении атомов из внешних источников или в процессе собственной термоионной эмиссии [2,5]. На величину ионного тока можно влиять, стимулируя выход частиц на поверхность

облучением эмиттера фотонами с энергией $h\nu > 2.6 \text{ eV}$ [2,8]. Совместная адсорбция атомов Na и молекул диэтиламина, $M = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ на нагретой поверхности сплава Na_xAu_y , активированной кислородом, приводит к термодесорбции многоатомных ионов. Масс-спектр содержит продукты распада молекул M и их ассоциаты с Na, H_2O и O_2 [9]. Термодинамически равновесный процесс ПИ молекул M на „чистых“ и окисленных металлах хорошо изучен [10,11]. Сравнение масс-спектров и температурных зависимостей ионных токов показывает, что многоатомные ионы образовались на пленке сплава не путем ПИ, а в результате иного гетерогенного процесса с участием натрия [9]. Для выяснения роли зарядового состояния щелочных частиц в адслое в гетерогенных реакциях с участием органических соединений были проведены эксперименты с целью установления процессов, приводящих к появлению ионов Na^+ на поверхности сплава [12]. Найдено, что за время жизни атомов Na на поверхности золотого эмиттера тонкая (не более 5 слоев) диэлектрическая пленка Na_xAu_y препятствует туннельному обмену электронами между адатомами и подложкой и установлению зарядового равновесия в адсорбционной системе. Ионы Na^+ образуются не путем ПИ, а в результате многоступенчатого процесса, включающего диффузионный транспорт адсорбированных атомов Na в глубь слоя сплава, ионизацию части атомов, достигших границы сплав–золото, переход электронов в металл и обратную диффузию ионов к поверхности. Разработана методика управления выходом Na^+ на поверхность пленки воздействием слабого электрического поля на скорость диффузионного электропереноса ионов в сплаве [12].

Направленное изменение концентрации натрия на поверхности дало возможность выяснить роль зарядового состояния щелочного элемента в реакциях молекул M на поверхности пленки Na_xAu_y , сопровождаемых термической десорбцией многоатомных ионов. С этой целью использованы два разных способа изменения концентрации Na в адслое: 1) фотостимулированный выход частиц (нейтралей и ионов) на поверхность [2,8]; 2) электроперенос ионов Na^+ из глубины пленки сплава на поверхность. Техника и условия проведения опытов повторяли использованные в работах [2,4–9,12].

Приведенные для примера на рис. 1 результаты показывают, что на выход продуктов реакции (M–H), отрыва водорода от молекулы M однозначно влияет изменение концентрации натрия в поверхностном

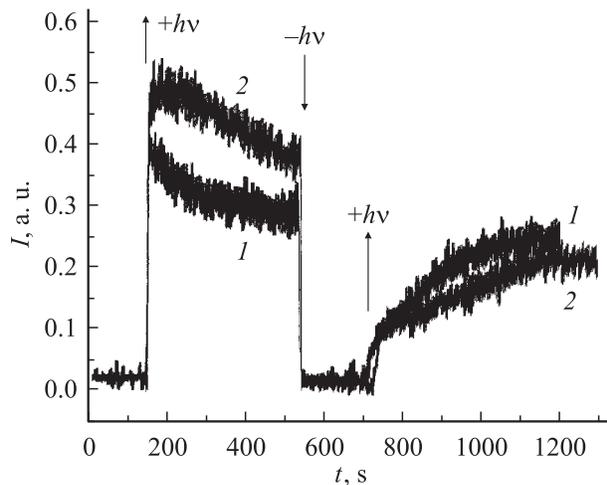


Рис. 1. Зависимость тока термодесорбции ионов от освещения эмиттера. $h\nu > 2.6$ eV, $T = 1100$ K. 1 — Na^+ ; 2 — $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N})^+$.

слое, вызванное облучением эмиттера светом с энергией квантов $h\nu > 2.6$ eV. Натрий не входит в состав ионов $(\text{M}-\text{H})^+$ и играет роль активных центров в исследуемом гетерогенном процессе. Так как выход щелочного металла на поверхность связан с фотоиндуцированным разрушением сплава в приповерхностной области пленки, возможно изменение плотностей нейтральной и заряженной составляющих суммарного потока натрия на поверхность. Остается не выясненной роль каждого из этих компонентов в гетерогенных реакциях и в ионизации получающихся продуктов. Ответ дает изучение влияния электропереноса катионов натрия под действием электрических полей на исследуемые процессы (рис. 2). Сопоставление зависимостей эмиссионных токов Na^+ и $(\text{M}-\text{H})^+$ позволяет заключить, что ионы Na^+ на поверхности пленки сплава являются активными центрами, ответственными за протекание химических реакций и ионизацию получающихся продуктов. По-видимому, свободный электрон из электронной пары, локализованной на атоме азота в молекуле амина, при встрече частиц в адслое переходит на ион натрия, инициируя протекание реакций распада молекул М с отрывом атомов Н или радикалов CH_3 . Эксперименты показали

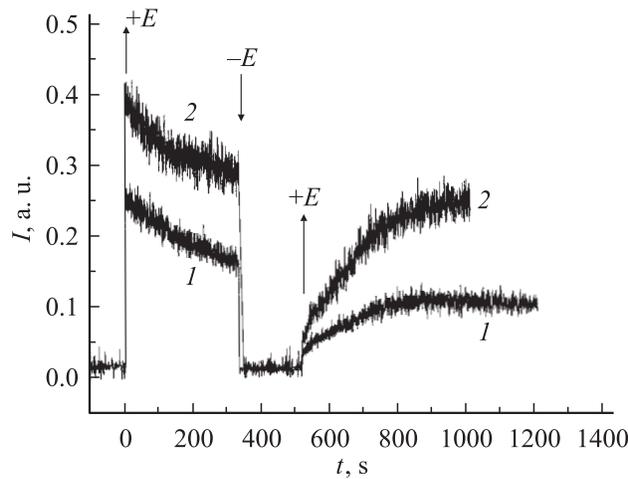


Рис. 2. Зависимость тока термодесорбции ионов от ускоряющего ионы электрического поля ($E \sim 1 \cdot 10^3 \text{ V/cm}^2$). $T = 1100 \text{ K}$. 1 — Na^+ ; 2 — $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N})^+$.

синхронность изменений эмиссии ассоциативных ионов и выхода ионов Na^+ на поверхность. Это свидетельствует о роли ионов Na^+ как реакционных центров в ассоциативных гетерогенных процессах, приводящих к эмиссии комплексных ионов $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{Na}]^+$, $[\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{NHONa}]^+$ и $[\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{NHNa}]^+\text{H}_2\text{O}$, где множитель n изменяется в пределах $1 \leq n \leq 8$). Определяющая роль щелочных ионов в реакциях на поверхности позволяет заключить, что при фотостимуляции разрушения сплава Na_xAu_y реализуется канал образования ионов Na^+ . Фотоиндуцированный разрыв связи $\text{Na}-\text{Au}$ сопровождается переходом электронов от части атомов Na в зону проводимости полупроводниковой структуры сплава и появлением свободных ионов Na^+ , выход которых на поверхность определяет совпадение вида зависимостей токов Na^+ и $(\text{M}-\text{H})^+$ на рис. 1.

Роль кислорода в увеличении ионной эмиссии [9] сводится к очистке поверхности от скопления углеводородных остатков, которые не участвуют в ионообразующих реакциях и препятствуют их протеканию. Представленная методика может найти применение в исследованиях ионного переноса в мембранных и ионообменных материалах [13,14].

Работа поддержана Российской программой „Поверхностные атомные структуры“ (проект № 1152).

Список литературы

- [1] *Spicer W.E., Sommer A.H., White J.G.* // Phys. Rev. 1959. V. 115. N 1. P. 57–62.
- [2] *Зандберг Э.Я., Кнатько М.В., Палеев В.И.* и др. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 19. С. 15–20.
- [3] *Кнатько М.В., Лапушкин М.Н., Палеев В.И.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 10. С. 48–54.
- [4] *Knat'ko M.V., Paleev V.I., Zandberg E.Ya.* // Phys. Low-Dim. Struct. 1996. N 7/8. P. 27–32.
- [5] *Knat'ko M.V., Paleev V.I., Lapushkin M.N.* // Phys. Low-Dim. Struct. 1998. N 5/6. P. 85–92.
- [6] *Knat'ko M.V., Lapushkin M.N., Paleev V.I.* // Phys. Low-Dim. Struct. 1999. N 9/10. P. 85–94.
- [7] *Кнатько М.В., Лапушкин М.Н., Палеев В.И.* // ЖТФ. 1998. Т. 68. В. 10. С. 108–111.
- [8] *Кнатько М.В., Палеев В.И., Лапушкин М.Н.* // ЖТФ. 1998. Т. 68. В. 10. С. 104–107.
- [9] *Кнатько М.В., Лапушкин М.Н., Палеев В.И.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 7. С. 99–101.
- [10] *Зандберг Э.Я., Расулев У.Х.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1425–1445.
- [11] *Rasulev U.Kh., Zandberg E.Ya.* // Progr. Surf. Sci. 1988. V. 28. N 3/4. P. 181–412.
- [12] *Кнатько М.В., Лапушкин М.Н., Палеев В.И.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 9. С. 105–111.
- [13] *Ярославцев А.Б.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 641–660.
- [14] *Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 5. С. 438–470.