

02;11;12

Особенности термостимулированной десорбции ионов Na^+ и Cs^+ с пленки сплава NaAu на Au

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

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

(Поступило в Редакцию 8 сентября 2004 г.)

Исследованы особенности образования и термической десорбции ионов Na^+ и Cs^+ с поверхности пленки сплава NaAu , выращенной на металлическом золоте. Показано, что термоионная эмиссия с металлических подложек, имеющих диэлектрическое покрытие, определяется последовательностью процессов диффузии адсорбированных атомов Na и Cs в глубь пленки, ионизации их на границе диэлектрик–металл, диффузии ионов к поверхности и десорбции. Исследовано влияние слабых электрических полей на диффузию и десорбцию ионов.

Введение

Электронный обмен между твердым телом и покидающими поверхность атомами происходит путем туннельного перехода электронов и играет определяющую роль в процессах, приводящих к ионизации десорбирующихся частиц. Вероятностный характер туннельного перехода электронов между частицами и твердым телом учитывался при развитии статистического подхода к описанию поверхностной ионизации (ПИ) атомов [1,2] при их термическом испарении с поверхности эмиттера.

Рассмотрим процесс ПИ атомов щелочных металлов на металлических эмиттерах при приложении слабого электрического поля. Для достижения зарядового и теплового равновесия в системе адсорбированный атом–подложка требует времени соответственно $\tau_{\text{ch}} \sim 10^{-14}$ с и $\tau_T \sim 10^{-11}$ с. Время жизни щелочных атомов на металлической поверхности даже при высоких температурах адсорбента $T = 3000$ К составляет $\tau_d \geq 10^{-6}$ с. В этих условиях адсорбционная система частица–эмиттер находится в состоянии термодинамического равновесия и соотношение ионов и атомов в общем термодесорбционном потоке частиц определяется известной формулой Саха–Ленгмюра [2].

Нарушение термодинамического равновесия в системе может быть вызвано отсутствием зарядового равновесия между адсорбированными частицами и твердым телом. Подобное может произойти при адсорбции атомов на неметаллических адсорбентах в том случае, когда уровень валентного электрона адатома попадает в запрещенную зону твердого тела и электронный обмен между ними и подложкой затруднен. При этом может реализоваться случай $\tau_d < \tau_{\text{ch}}$. В такой неравновесной системе могут наблюдаться отклонения основных зависимостей, описывающих термоионную эмиссию, от полученных для процесса ПИ, что было рассмотрено аналитически еще в [3]. Практически такие адсорбционные системы могут быть созданы при использовании в качестве адсорбентов широкозонных полупроводников (диэлектриков), выдерживающих нагревание до температур, достаточных для испарения частиц при малых поверхностных

концентрациях адсорбата, не изменяющих термоэмиссионных свойств эмиттера. В наших исследованиях для реализации адсорбционной системы с затрудненным электронным обменом между адсорбатом и адсорбентом мы использовали в качестве эмиттера ионов золотые подложки с выращенными на их поверхности пленками сплава золота со щелочными металлами M ($M = \text{Cs}, \text{K}, \text{Na}$). Сплавы MAu обладают электронными свойствами широкозонных полупроводников. Ширина запрещенной зоны этих материалов достигает 2.6–2.8 eV [4,5].

Пленки сплавов, выращенные на золотой подложке, выдерживают длительный прогрев при $T = 1250$ К [6], например, пленки NaAu сохраняют свои физико-химические свойства десятки часов. При температурах $T > 600$ К эти пленочные системы могут эмиттировать ионы M^+ при поступлении атомов M из внешних источников, а также ионы щелочных металлов в процессе собственной термоионной эмиссии [6–9]. Величина термодесорбционного тока зависит от внешних воздействий на эмиттер и от его температуры. Например, облучение эмиттера фотонами с энергией квантов $h\nu > 2.4$ eV существенно изменяет интенсивность выхода ионов и характеристики термодесорбционного процесса [5,7,10].

Ниже приводятся результаты исследований особенностей термостимулированной десорбции ионов Na^+ и Cs^+ при поступлении атомов щелочных металлов на золотую подложку с выращенным на поверхности тонким слоем сплава NaAu и влияния слабых электрических полей на этот ионизационный процесс.

Методика экспериментов

Эксперименты проводились в магнитном секторном масс-спектрометре, предназначенном для изучения термостимулированной десорбции атомов и положительных ионов с поверхности [6–10]. Развертка масс-спектра осуществлялась изменением магнитного поля.

Потоки атомов щелочных металлов интенсивностью $\nu \leq 10^{13}$ $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ из испарителей направлялись на центральную часть эмиттера, золотую ленту (Au 99.99%)

с выращенным на поверхности слоем сплава. Методика формирования поверхностного сплава на золотой подложке приведена в [6]. К ленте прикладывалась разность потенциалов до $\Delta U = \pm 1800 \text{ V}$ относительно входного электрода фокусирующей системы ионного источника масс-спектрометра. Это позволило создавать у поверхности эмиттера напряженность электрического поля до $E \cong \pm 1.2 \cdot 10^3 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. Очистка поверхности производилась при прогреве подложки в кислороде ($P = 2 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$) в течение 2 h. Окна в камере источника ионов служили для определения температуры эмиттера ионов оптическим пирометром и для ввода световых пучков при исследовании фотостимулированных процессов на поверхности. Оценку T эмиттера в области $T < 700^\circ\text{C}$ проводили посредством экстраполяции, используя экспериментально найденную зависимость $T_p = a + b \cdot \ln(R)$, (где R — сопротивление ленты, зависящее от тока накала; a и b — коэффициенты).

Ниже приведены результаты изучения ряда характеристик и особенностей ионизационного процесса, выявленных при масс-спектрометрических исследованиях термостимулированной десорбции ионов Na^+ и Cs^+ с поверхности NaAu/Au .

На рис. 1 приведен вид масс-линий ионов Na^+ при разной толщине пленки поверхностного сплава. Видно, что ширина масс-линии существенно увеличивается с ростом слоя NaAu . Аналогичная зависимость изменения формы масс-линий ионов Cs^+ с ростом толщины пленки сплава получена при ионизации атомов Cs на этом эмиттере. К увеличению ширины масс-линий ионов Na^+ и Cs^+ приводит также напуск O_2 в камеру источника ионов (в пределах $5 \cdot 10^{-7} < P(\text{O}_2) < 5 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$), влияющий на состав слоя и на распределение потенциала по его поверхности.

Наблюдается запаздывание во времени изменений ионных токов термостимулированной десорбции Na^+ и Cs^+ при изменении плотности потока атомов щелочных металлов ν , поступающего на поверхность ленты из источника атомов. Выключение потока Na ($\Delta t = 0.1 \text{ s}$) вызывает постепенное уменьшение ионного тока. Так, при температуре $T = 1130\text{--}1150 \text{ K}$ прерывание потока Na на $\Delta t = 600 \text{ s}$ приводит к снижению тока Na^+ в ~ 100 раз, до величин, на порядок превышающих уровень шума приемника ионов масс-спектрометра. Среднее время жизни адатомов натрия на поверхности при этих T составляет $\tau_d \approx 0.1 \text{ s}$. В случае ПИ атомов на Au эмиттере, не покрытом пленкой сплава, на снижение ионного тока до нижнего предела регистрации приемным устройством требовалось бы существенно меньшее время. Подтверждаются выводы, содержащиеся в работе [6], о важной роли, которую выполняет диффузия атомов и ионов щелочного металла в процессах формирования и разрушения пленки сплава, а также в процессе термической десорбции этих частиц с поверхности. В [6] также определена энергия активации диффузии натрия в сплаве NaAu , составляющая $\sim 3.20 \text{ eV}$. Это значение существенно ниже величины 5.1 eV активации диффузии Na в металлическом золоте.

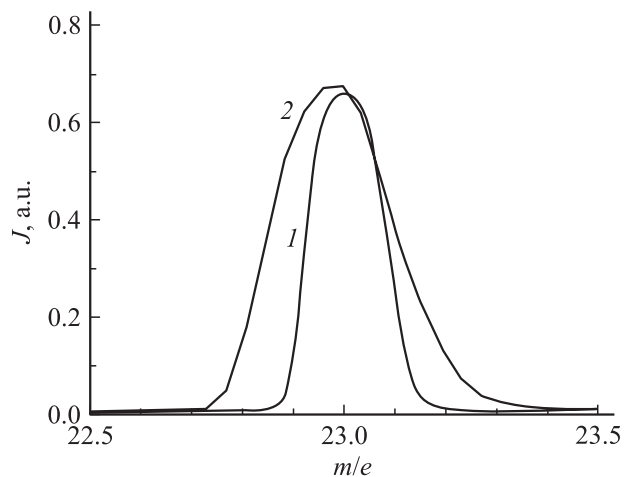


Рис. 1. Форма масс-линии ионов натрия в спектре термостимулированной десорбции с поверхности NaAu/Au . 1 — тонкая пленка, 2 — толстая пленка.

Приведенные факты указывают на различие между ПИ атомов щелочных металлов на нагретых металлических эмиттерах и термической десорбцией ионов этих элементов с металлов, имеющих неметаллическое пленочное покрытие. В связи с этим был осуществлен ряд экспериментов с целью выяснения процесса перехода атомов в ионизированное состояние, а также воздействия на ионизационный процесс и транспорт частиц температуры эмиттера и приложенного к нему электрического поля.

Получены зависимости токов термодесорбции ионов Na^+ от времени t_d воздействия вытягивающего ионы электрического поля $E(d)$, запирающего их в интервале Δt_r поля $E(r)$, а также влияние на эмиссию ионов временного выключения приложенного к эмиттеру напряжения, $E = 0$.

На рис. 2 представлена серия зависимостей тока термической десорбции ионов Na^+ $I(t_d)$ с золотой ленты, покрытой тонкой (2–3 монослоя) пленкой сплава NaAu в потоке атомов Na на эмиттер. Все кривые $I(t_d)$ получены после выдержки ленты при $E = 0$ в интервале $\Delta t = 400 \text{ s}$. Проявляются следующие особенности ионной десорбции: а) общий вид зависимости $I(t_d)$ изменяется с изменением T ; б) величина начального тока $I(0)$ в момент включения ускоряющего ионы напряжения минимальная в том случае, когда T эмиттера наивысшая, и проходит через максимальное значение при понижении T ; в) во всем диапазоне T наблюдается растянутый во времени выход зависимости $I(t_d)$ на стационарный ток эмиссии, наименьшая величина тока насыщения регистрируется при самой высокой T ; г) форма начальных участков кривых $I(t_d)$ зависит от T . В диапазоне $900 \leq T \leq 1020 \text{ K}$ на этих участках зависимостей $I(t_d)$ фиксируется пиковое изменение величины ионного тока.

Исследовали влияние электрического поля на вид кривых $I(t_d)$. Экспериментальная процедура заключалась в прекращении отбора тока выключением на определенные промежутки времени Δt вытягивающего ионы

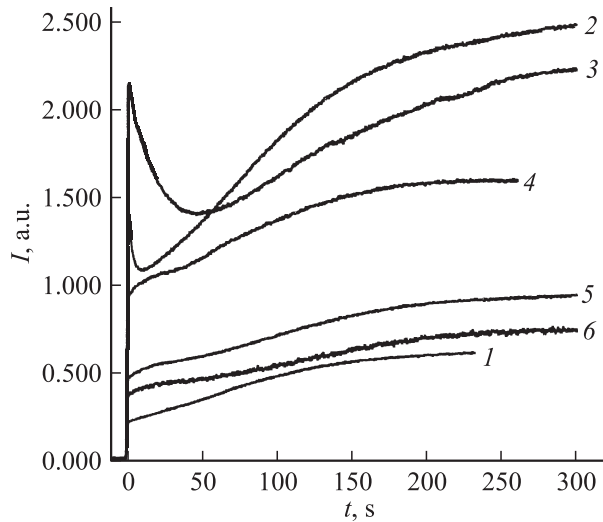


Рис. 2. Зависимость $I(t_d)$ тока термической десорбции ионов натрия для разных температур эмиттера NaAu/Au . 1 — 1070, 2 — 1020, 3 — 970, 4 — 900, 5 — 860, 6 — 800 К.

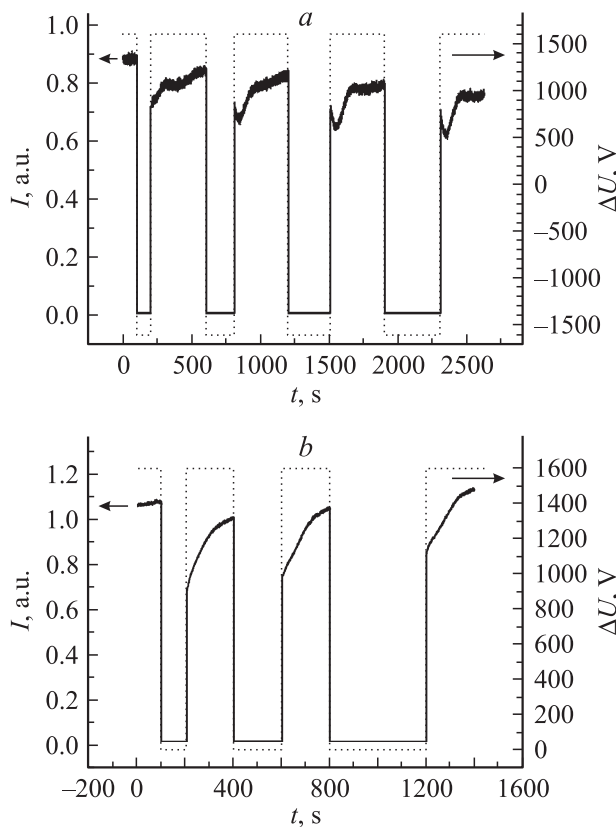


Рис. 3. *a* — зависимость $I(t_d)$ ионов натрия после выключения вытягивающего ионы напряжения в течение интервала Δt_0 : 100, 200, 400 с; *b* — зависимость $I(t_d)$ ионов натрия после выдержки в запирающем ионы напряжении в течение интервала Δt_r : 100, 200, 400 с. Зависимость изменения во времени приложенного напряжения — пунктир.

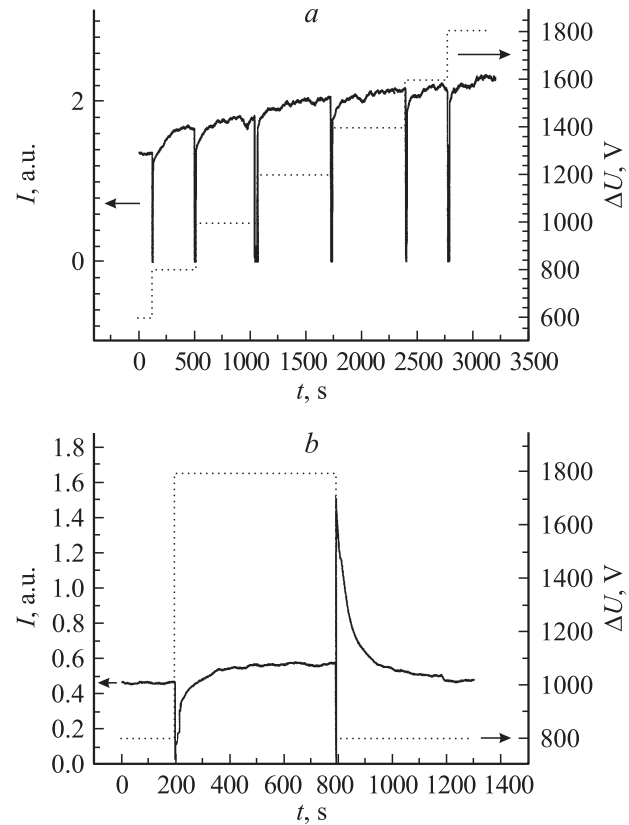


Рис. 4. Зависимость тока ионов натрия от величины вытягивающего напряжения ΔU . Зависимость изменения во времени приложенного напряжения — пунктир. *a* — ступенчатое увеличение ΔU (шаг 200 В); *b* — ΔU увеличено на 1000 В на $\Delta t = 600$ с.

напряжения. В результате этого ионы задерживались на поверхности, десорбционный поток состоял лишь из атомов Na , вследствие чего повышалась концентрация щелочного металла на эмиттере. Использовали два способа задержки ионов, результат применения которых приведен на рис. 3: *a*) вытягивающее ионы напряжение выключалось на время Δt_0 и поверхность могли покинуть ионы, обладающие достаточной энергией для преодоления десорбционного барьера; *b*) на эмиттер в интервалах Δt_r подавали запирающее ионы напряжение, $E(r) \approx 1.2 \cdot 10^3 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. Сопоставление результатов указывает на влияние даже слабого электрического поля на концентрацию ионов в приповерхностной области пленки сплава, так как вид зависимости $I(t_d)$ существенно образом зависит от напряженности приложенного к эмиттеру поля E .

Влияние величины и направления вектора напряженности поля у поверхности также показывают приведенные на рис. 4 зависимости $I(t_d)$. В случае рис. 4, *a* отбор тока ионов производился включением вытягивающего ионы напряжения, которое ступенчато повышалось на $\Delta U = 200 \text{ V}$ после достижения $I(t_d)$ величины тока насыщения. В экспериментах (рис. 4, *b*) отбор тока Na^+ первоначально проводился напряжением $\Delta U_1 = 800 \text{ V}$,

затем вытягивающее ионы напряжение повышалось до $\Delta U_2 = 1800$ V, после выдержки при токе насыщения в течение $t_d = 400$ s, понижалось до $\Delta U_1 = 800$ V. Видно (рис. 4, *a*), что повышение ΔU вызывает растянутое во времени увеличение I термостимулированной десорбции ионов Na^+ до величины, соответствующей стационарному току насыщения для приложенного ΔU . С другой стороны (рис. 4, *b*), понижение напряжения на 800 V ($\Delta U_2 \rightarrow \Delta U_1$) приводит к пиковому увеличению I с последующим постепенным его снижением до величины, совпадающей с первоначальным значением I насыщения для ΔU_1 .

Предложенная методика была использована в исследованиях влияния слабых электрических полей на термическую ионизацию атомов Cs на этом эмиттере. Результаты исследований в основном совпадают с приведенными выше данными опытов, полученными при ионизации атомов Na.

Обсуждение результатов экспериментов

Увеличение ширины масс-линий в спектре термической десорбции ионов Na^+ и Cs^+ с ростом толщины слоя NaAu (рис. 1) наблюдалось ранее при термической десорбции ионов K^+ на начальных стадиях формирования поверхностного сплава KAu на золотой подложке [9]. Заметное расширение масс-линий показывает, что ионы на входе в фокусирующую систему масс-спектрометра имеют разную энергию, проходя поданную извне ускоряющую разность потенциалов ΔU . При термической стимуляции десорбции распределение частиц по начальным скоростям имеет малый разброс [2]. Можно предположить, что увеличенная ширина масс-линии вызвана разбросом величин поверхностного потенциала по рабочей площади эмиттера, с которой стартуют ионы. Заметим, что, так же как сплав KAu [9], пленка сплава NaAu проявляет диэлектрические свойства [6] во всем рабочем диапазоне температур эмиттера.

Отсутствие туннельного перехода электронов между металлической подложкой и адсорбированными атомами щелочных элементов подтверждают экспериментальные данные, приведенные на рис. 2. Наименьшая плотность ионного тока получена, когда эмиттер был нагрет до самой высокой T (кривая 1). При ПИ атомов на металлическом золоте, имеющем работу выхода электронов $\phi = 4.7 \pm 0.1$ eV [7], в диапазоне $1000 < T < 1200$ K наблюдается рост эмиссии Na^+ с увеличением T эмиттера [11] в согласии с теорией этого процесса. Приведенные на рис. 2 экспериментальные данные указывают на то, что в исследуемом диапазоне T адсорбированные на пленке сплава атомы Na имеют малое время жизни на поверхности τ_d в сравнении с требуемым для туннельного перехода электрона τ_{ch} и десорбируются в атомном состоянии. Малая величина τ_d приводит к низкой концентрации адатомов Na на поверхности и к уменьшению диффузионного потока атомов в глубину

пленки сплава. В исследуемой системе превратиться в ионы могут лишь частицы, которые проникают во внутренние слои пленки. Их концентрация растет с понижением T , на что указывает возрастание ионной эмиссии (кривые 2 и 3). Переход через максимальные величины ионного тока насыщения при понижении T ленты свидетельствует о сложном характере наблюдаемого эмиссионного процесса, определяемого совокупностью процессов диффузии внедрившихся в слой атомов к центрам ионизации, перехода частиц в ионизированное состояние и диффузионного выхода ионов на поверхность с последующей десорбцией.

Возможными процессами потери электрона атомом щелочного металла могут быть следующие: переход электрона на свободный атом золота, не входящий в структуру сплава ($\text{M} + \text{Au} \rightarrow \text{M}^+ + \text{Au}^-$); ионизация атомов примеси с переходом электрона в зону проводимости диэлектрической структуры кристаллов MAu; ионизация атомов M, достигших границы пленки сплава с металлической подложкой путем туннелирования электронов в металл в процессе, аналогичном ПИ с уходом ионов от границы раздела в диэлектрик. Последний процесс представляется нам наиболее вероятным, исходя из приведенных выше экспериментальных данных о зависимости $I(t_d)$.

Опыты показали, что в присутствии на поверхности металла тонкой диэлектрической пленки создаются условия, при которых слабое электрическое поле проникает в слой сплава и оказывает заметное воздействие на характеристики термической ионизации. Послойное распределение ионов Na^+ в пленке сплава зависит от величины и направления вектора напряженности поля. Так, в случае $E = 0$ распределение Na^+ в сплаве отличается от концентраций заряженных частиц, устанавливающихся при приложении к ленте поля $E(d)$ и $E(r)$. Как показывают экспериментальные данные, приведенные на рис. 3 и 4, изменением величины и направления E можно вызвать изменения в ходе зависимости $I(t_d)$.

При заданной величине запирающего эмиссию ионов поля $E(r) \leq 1 \cdot 10^3$ V · cm⁻¹ подбором интервала Δt_r (величина которого зависит также от T) можно добиться существенного снижения количества ионов, локализованных на поверхности. В этом случае (рис. 3, *b*) электрическое поле вызывает перераспределение концентрации ионов Na^+ по толщине пленки сплава. В момент включения вытягивающего ионы напряжения измеряемый ток эмиссии ниже тока насыщения, получаемого в условиях стационарной десорбции ионов, и требуется длительное время ($t \approx 100$ – 200 s) на восстановление диффузионного потока ионов к поверхности.

Иной вид зависимости $I(t_d)$ получается в случае, когда выключается ΔU , и нагретый до $900 < T < 1020$ K эмиттер находится некоторое время Δt_0 в условиях $E = 0$. Такая ситуация представлена на рис. 2 (кривые 2–4) и 3, *a*. Видно, что кривые $I(t_d)$ имеют выраженный пик эмиссии Na^+ в начальный момент включения вытягивающего ионы напряжения, причем высота пика зависит

от T и от Δt_0 , определяющих градиент концентрации атомов и ионов щелочных металлов по толщине пленки сплава и скорость диффузионного обмена частицами между поверхностью и приповерхностными слоями. Так, в условиях эксперимента, результаты которого показаны на рис. 3, *a*, выключение ΔU на $\Delta t_0 \leq 100$ s не приводит к появлению пика у зависимости $I(t_d)$, а в случае $\Delta t_0 \geq 100$ s изменение интенсивности пика следует за увеличением величины Δt_0 . Можно считать, что величина пика определяется концентрацией ионной компоненты в адслое натрия на поверхности эмиттера, термической десорбции которой препятствует отсутствие вытягивающего ионы поля. Его включение на некоторое время снижает концентрацию ионов на поверхностном слое, поскольку скорость выхода ионов из глубинных слоев на поверхность за счет диффузии ниже скорости их десорбции. Кроме того, включение вытягивающего ионы напряжения вызывает поляризацию диэлектрической пленки на металлической подложке, вследствие чего на диэлектрике возникает положительно заряженный слой, граничащий с вакуумом. Следствием этого может быть увеличение десорбционного потока Na^+ в момент изменения напряженности поля $E = 0 \rightarrow E(d)$ из-за уменьшения связи ионов в адслое с эмиттером вследствие кулоновского отталкивания между ними и положительно заряженным слоем диэлектрика. Достижение стационарности $I(t_d)$ указывает на стабилизацию поля, создаваемого ионами адслоя, распределенными по толщине пленки зарядами и поляризацией пленки.

По-видимому, поляризация диэлектрической пленки в электрическом поле играет роль в динамике эмиссионных процессов, показанных на рис. 4. Так, увеличение поля $E(d)$ (рис. 4, *a*) приводит к увеличению положительной заряженности верхнего слоя сплава, что на некоторое время снижает выход на поверхность ионов Na^+ . Постепенный рост $I(t_d)$ происходит по мере изменения концентрации подвижных ионов в пленке и влияния поля на скорость их диффузии. Резкое снижение $E(d)$, как показывает рис. 4, *b*, приводит к „избытку“ положительного заряда на пленке вблизи границы с вакуумом и стимулирует пиковый выброс ионов, локализованных в адслое и приграничной области.

Заключение

Таким образом, имеются существенные различия между термодинамически равновесным процессом ПИ атомов на металлах, связанным с туннельным переходом электронов между твердым телом и частицами при их десорбции, и термической десорбцией ионов с металлических подложек, покрытых диэлектрической пленкой. В последнем случае выход ионов определяется последовательностью процессов диффузии адсорбированных атомов в глубинные слои покрытия, их ионизации с уходом электронов в металл, диффузии ионов к поверхности и термодесорбции.

Заметим, что в адсорбционной системе $\text{M}/\text{NaAu}/\text{Au}$ реализуется возможность изменять концентрацию ионов

щелочных металлов на поверхности с помощью слабых электрических полей, как показано в настоящей работе, или световым облучением [5,7,10]. Адсорбированные на исследуемой поверхности частицы щелочных элементов представляют активные центры в термостимулированных гетерогенных реакциях с участием органических молекул [12]. Направленное изменение концентрации активных центров может иметь значение для моделирования управления гетерогенными химическими реакциями.

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

Список литературы

- [1] Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. 564 с.
- [2] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 432 с.
- [3] Моргулис Н.Д. // ЖТФ. 1948. Т. 18. Вып. 5. С. 567–572.
- [4] Spicer W.E., Sommer A.H., White J.C. // Phys. Rev. 1959. Vol. 115. N 1. P. 57–62.
- [5] Кнат'ко М.В., Лапушкин М.Н., Палеев В.И. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 10. С. 108–111.
- [6] Knat'ko M.V., Paleev V.I., Lapushkin M.N. // Phys. Low-Dim. Struct. 1998. N 5/6. P. 85–92.
- [7] Зандберг Э.Я., Кнат'ко М.В., Палеев В.И. и др. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 19. С. 15–20.
- [8] Knat'ko M.V., Paleev V.I., Zandberg E.Ya. // Phys. Low-Dim. Struct. 1996. N 7/8. P. 27–32.
- [9] Knat'ko M.V., Lapushkin M.N., Paleev V.I. // Phys. Low-Dim. Struct. 1999. N 9/10. P. 85–94.
- [10] Кнат'ко М.В., Палеев В.И., Лапушкин М.Н. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 10. С. 104–107.
- [11] Zandberg E., Knat'ko M., Paleev V., Sushchikh M.M. // Phys. Low-Dim. Struct. 1994. N 7. P. 79–86.
- [12] Кнат'ко М.В., Лапушкин М.Н., Палеев В.И. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 7. С. 99–101.