Письма в ЖТФ, том 21, вып. 24 26 декабря 1995 г.

11

НЕРАВНОВЕСНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ИОНИЗАЦИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Н.М.Блашенков, Г.Я.Лаврентьев

Модель неравновесной поверхностной ионизации [1], основывающаяся на существовании неравновесных колебательных состояний адсорбированных молекул, приводит к значительному увеличению тока десорбируемых возбужденных ионов.

В приводимом в [1] эксперименте возбуждение колебательных состояний молекул и радикалов достигалось за счет энергии гетерогенной экзотермической химической реакции разложения перекиси ацетона. Это весьма мощный источник возбуждения. При использовании обычных широкозонных источников накачки (лампы накаливания, разрядные лампы и т. д.) процессы релаксации колебательных возбуждений адсорбированных частиц могут оказаться превалирующими как из-за относительно малой мощности источников излучения, так и из-за большого времени жизни ионов молекул и радикалов на поверхности. Последняя причина может быть в значительной степени устранена при использовании в опытах умеренных электрических полей [2]. Это позволяет надеяться на проявление возбужденных состояний адсорбированных частиц в токе десорбируемых ионов. Однако влияние электрического поля на процесс ионизации возбужденных частиц может быть многосторонним, что делает желательным аналитическое рассмотрение задачи.

Выведем выражение для степени неравновесной поверхностной ионизации ($\alpha_н$) для колебательно-возбужденных частиц в ускоряющем ионы электрическом поле ($\mathcal{E}$). Будем следовать статистическому выводу $\alpha_н$, проведенному в [1], т. е. будем считать, что с эмиттера с температурой T, к которому приложено электрическое поле $\mathcal{E}$, слетают частицы с квазимаксвелловским распределением по скоростям, характеризуемым температурой $T_н > T$. Экспериментальная величина $\Delta T = T_н - T$ характеризует превышение эффективной температуры распределения десорбирующихся ионов по начальным скоростям поступательного движения над температурой поверхности. Будем также, как и в [1], считать, что зарядовое состояние слетающих частиц определяется температурой эмиттера T, а вероятность слета частиц температурой $T_н$.

При наличии ускоряющего ионы электрического поля работа десорбции ионов (λ_+) уменьшится на величину $\Delta\lambda(\mathcal{E}) = \lambda_+ - \lambda_+^{\mathcal{E}}$, где ($\lambda_+^{\mathcal{E}}$) — работа десорбции ионов в электрическом поле. Наряду с этим в поле $\mathcal{E}$ на расстоянии от поверхности x_k, на котором кончается электронный обмен между частицей и поверхностью, уровень отсчета потенциала вакуума изменится на величину $e\mathcal{E}x_\text{k}$ [3]. Соответственно этому сместится электронный уровень нейтральной частицы, что можно представить как увеличение эффективной работы выхода поверхности ($e\varphi$) на ту же величину $e\mathcal{E}x_k$.

Тогда величина $e(V' - \varphi)$, определяющая вероятность перехода электрона из адчастицы в эмиттер [3], запишется в виде $e(V' - \varphi - \mathcal{E}x_\text{k})$. Здесь V' — потенциал ионизации адсорбированной частицы при $\mathcal{E} = 0$ на критическом расстоянии (x_k) от поверхности. Итак, отношение вероятностей превращения адсорбированной частицы в ион или нейтраль [3] в электрическом поле запишется в виде

$$\frac{w'_+}{w'_0} = A \exp\left[\frac{e(\varphi - V' + \mathcal{E}x_\text{к})}{kT}\right] \tag{1}$$

где A — отношение статистических сумм ионного и нейтрального состояний.

Выражение для $\Delta\lambda$ можно получить при интегрировании разности сил, действующих на ион от критического расстояния x_k до $x = \infty$ при $\mathcal{E} = 0$ и до $x = x_0$ при $\mathcal{E} \neq 0$. Здесь x_0 — такое расстояние, при котором сила внешнего поля $e\mathcal{E}(x_0)$, действующая на ион, уравновешивается силой зеркального отображения ($e^2/4x_0^2$). В результате интегрирования получим [4]

$$\Delta\lambda = \frac{e^2}{4x_0} + e\mathcal{E}x_0 - e\mathcal{E}x_\text{к}.$$

Таким образом, работа удаления иона с поверхности в электрическом поле будет

$$\lambda_+^{\mathcal{E}} = \lambda_+ - \frac{e^2}{4x_0} - e\mathcal{E}x_0 + e\mathcal{E}x_\text{к}. \tag{2}$$

Теперь для выявления связи между работами удаления частиц с поверхности при наличии поля ($\lambda_+^{\mathcal{E}}$ и $\lambda_0^{\mathcal{E}}$) и потенциалами ионизации (V и V') подставим выражение (2) в уравнение, полученное из кругового термодинамического цикла [5] ($eV' - eV + \lambda_+ - \lambda_0) = 0$, записанного при отсутствии поля

$$eV' + \lambda_+^{\mathcal{E}} + \frac{e^2}{4x_0} + e\mathcal{E}x_0 - e\mathcal{E}x_\text{к} - \lambda_0^{\mathcal{E}} - eV = 0. \tag{3}$$

Здесь $\lambda_0^{\mathcal{E}}$ — работа удаления нейтральной частицы при $\mathcal{E} \neq 0$, V — потенциал ионизации частицы. Используя (3) и равенство $e^2/4x_0 + e\mathcal{E}x_0 = e\sqrt{e\mathcal{E}}$, перепишем (1) в виде

$$\frac{w'_+}{w'_0} = A \exp\left[\frac{e(\varphi - V + \sqrt{e\mathcal{E}})}{kT} + \frac{\lambda_+^{\mathcal{E}} - \lambda_0^{\mathcal{E}}}{kT}\right]. \qquad (4)$$

Как уже упоминалось, вероятность электронного перехода определяется температурой подложки, а вероятность удаления частицы с поверхности — локальной температурой самой частицы $T_{\text{н}}$. Для максвелловского распределения, соответствующего температуре $T_{\text{н}}$, отношене вероятностей того, что кинетическая энергия нейтралей и ионов превышает соответственно значения $\lambda_+^{\mathcal{E}}$ и $\lambda_0^{\mathcal{E}}$, равно

$$\frac{w\lambda_+^{\mathcal{E}}}{w\lambda_0^{\mathcal{E}}} = \exp\left[\frac{\lambda_0^{\mathcal{E}} - \lambda_+^{\mathcal{E}}}{kT_{\text{н}}}\right].$$

Степень неравновесной поверхностной ионизации в электрическом поле, равная отношению произведения вероятностей, будет

$$\alpha_{\text{н}} = \frac{w'_+ \cdot w_{\lambda_+^{\mathcal{E}}}}{w'_0 \cdot w_{\lambda_0^{\mathcal{E}}}} =$$

$$= A \exp\left[\frac{e(\varphi - V + \sqrt{e\mathcal{E}})}{kT} - \frac{\lambda_+^{\mathcal{E}} - \lambda_0^{\mathcal{E}}}{kT}\left(1 - \frac{1}{1 + \Delta T/T}\right)\right]. \qquad (5)$$

Подставляя в (5) выражение для $\lambda_+^{\mathcal{E}} - \lambda_0^{\mathcal{E}}$ из (3) и используя тождество $V' - V = (V' - \varphi) - (V - \varphi)$, получим

$$\alpha_{\text{н}} = A \exp\left[\frac{e(\varphi + \sqrt{e\mathcal{E}} - V)}{kT}\left(1 - \frac{\Delta T}{T_{\text{н}}}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{e(\varphi + \mathcal{E}x_{\text{к}} - V')}{kT} \cdot \frac{\Delta T}{T_{\text{н}}}\right] \qquad (6)$$

или

$$\alpha_{\text{н}} = A \exp\left[\frac{e(\varphi + \sqrt{e\mathcal{E}} - V)}{kT_{\text{н}}}\right]\left[1 + \frac{\varphi + \mathcal{E}x_{\text{к}} - V'}{\varphi + \sqrt{e\mathcal{E}} - V} \cdot \frac{\Delta T}{T}\right]. \qquad (6а)$$

При $\mathcal{E} = 0$ уравнение (6а) должно перейти в выражение для $\alpha_{\text{н}}$, полученное в [1]. Однако, поскольку в отличие от данной статьи в [1] использовалось разложение по $\Delta T/T$, они несколько различаются. Приведенные здесь значения $\alpha_н$ и другие соотношения, использующие его, являются более точными.

Для того чтобы получить выражения для тока ионов, рассмотрим 2 случая.

1. Ионизация трудноионизируемых частиц $e(V - \varphi - \sqrt{e\mathcal{E}}) \gg$ кГ. В этом случае $\alpha \ll 1$, поэтому $j_н \simeq e\nu\alpha_н$. При этом в выражении (6а) последним слагаемым в квадратных скобках можно пренебречь, поскольку $(\varphi + \mathcal{E}x_к - V')/(\varphi + \sqrt{e\mathcal{E}} - V) < 1$ [1,3], см. также (3), и $(\Delta T/T) < 1$. Тогда

$$j_н \simeq e\nu A \exp \frac{e(\varphi + \sqrt{e\mathcal{E}} - V)}{kT_н},$$

где ν — поток частиц на поверхность. Отношение тока неравновесной ионизации к равновесному току

$$\frac{j_н}{j_p} \simeq \exp\left[\frac{e(\varphi + \sqrt{e\mathcal{E}} - V)}{kT}\left(-\frac{\Delta T}{T_н}\right)\right]$$

показывает, что при колебательном возбуждении адсорбированных трудноионизируемых частиц ионный ток с поверхности увеличивается (знак (-) в круглых скобках меняет знак показателя экспоненты на положительный).

2. Ионизация легкоионизируемых частиц $V \leqslant \varphi + \sqrt{e\mathcal{E}}$. В этом случае ток определяется коэффициентом поверхностной ионизации $\beta_н$ [3]

$$j_н = e\nu_+ = e\nu\beta_н = \frac{e\nu}{1 + 1/\alpha_н}.$$

Подставляя сюда (6), получим

$$j_н = \frac{e\nu}{1+(1/A)\exp\left\{e(V-\varphi-\sqrt{e\mathcal{E}})/kT_н+[e(V'-\varphi-\mathcal{E}x_к)\Delta T]/TT_нk\right\}}. \tag{7}$$

Из (7) видно, что при $\Delta T \neq 0$ ток $j_н$ слабо уменьшается относительно равновесного тока при данном поле.

Интересно сравнить величину $\alpha_н$ с равновесным значением степени поверхностной (α_p) ионизации при температуре эмиттера $T_н$. Для этого составим отношение $\alpha_н$ и $\alpha_p^{T_н}$, используя (6) и значение

$$\alpha_p^{T_н} = A \exp\left[\frac{e(\varphi + \sqrt{e\mathcal{E}} - V)}{kT_н}\right],$$

$$\frac{\alpha_{\text{н}}}{\alpha_p^{T_{\text{н}}}} = \exp\frac{e(\varphi + \mathcal{E}x_k - V')}{kT_{\text{н}}}\frac{\Delta T}{T}. \tag{8}$$

Из этого соотношения видно, что ток неравновесной поверхностной ионизции может быть как больше равновесного тока при температуре эмиттера $T_{\text{н}}$ в случае $V' < \varphi + \mathcal{E}x_{\text{к}}$ и $V > \varphi + \sqrt{e\mathcal{E}}$, так и меньше, если $V' > \varphi + \mathcal{E}x_{\text{к}}$ и $V > \varphi + \sqrt{e\mathcal{E}}$.

Интересным и важным оказывается тот факт, что уравнение (8) дает принципиальную возможность определять квантовые характеристики процесса поверхностной ионизации при измерении абсолютных значений плотности ионного тока. При $\mathcal{E} = 0$ и $\Delta T \neq 0$ можно определить V', а при $\mathcal{E} \neq 0$ и $\Delta T \neq 0$ можно измерить $x_{\text{к}}$.

Авторы приносят искренную благодарность Н.Д. Потехиной за полезные обсуждения.

Список литературы

[1] *Блашенков Н.М., Лаврентьев Г.Я.* // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 14. с. 1359–1363. В. 115.

[2] *Блашенков Н.М., Лаврентьев Г.Я.* // ЖТФ. 1990. Т. 60. В. 2. С. 154–158.

[3] *Зандберг Э.Я., Ионов Н.И.* Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 432 с.

[4] *Блашенков Н.М., Лаврентьев Г.Я.* // ЖТФ. 1991. Т. 61. В. 1. С. 155–160.

[5] *Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В.* Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. 564 с.

Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе РАН
С.-Петербург

Поступило в Редакцию
5 сентября 1995 г.