

13.2

## Вольт-амперная характеристика термоионной эмиссии Na с поверхности $\text{Na}_x\text{Au}$

© М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин

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

Поступило в Редакцию 6 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 9 декабря 2022 г.

Принято к публикации 27 декабря 2022 г.

В высоковакуумном диоде исследована вольт-амперная характеристика термоионной эмиссии  $\text{Na}^+$  с поверхности интерметаллида  $\text{Na}_x\text{Au}$ . Обнаружен ее гистерезис, который связан с изменениями поверхности  $\text{Na}_x\text{Au}$ , вызванными действием внешнего электрического поля. В соответствии с эффектом Шоттки выполнен анализ вольт-амперной характеристики и оценена величина работы выхода поверхности  $\text{Na}_x\text{Au}$ . Предложен механизм термоионной эмиссии  $\text{Na}^+$  с поверхности  $\text{Na}_x\text{Au}$ .

**Ключевые слова:** интерметаллид, термическая ионизация, эффект Шоттки.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.05.54666.19356

Зависимость степени ионизации десорбирующихся с нагретых металлов частиц от температуры твердого тела  $\alpha(T)$  следует формуле Саха–Ленгмюра

$$\alpha(T) = v^+/v^0 = A \exp[(\varphi - \varepsilon_i + e(eE)^{1/2})/kT_{em}], \quad (1)$$

которая определена при условии термического и зарядового равновесия между адсорбированными частицами и твердым телом [1]. В (1)  $v^+$  и  $v^0$  — поток десорбирующихся частиц в заряженном и нейтральном состоянии соответственно,  $\varphi$  — работа выхода поверхности,  $\varepsilon_i$  — энергия ионизации частиц,  $T_{em}$  — температура твердого тела,  $E$  — напряженность электрического поля (ЭП),  $A$  — отношение полных статистических сумм для заряженного и нейтрального состояний десорбирующихся частиц,  $k$  — постоянная Больцмана. Экспериментальные исследования термической ионизации (ТИ) на эмиттерах из металлов (W, Mo, Pt, Ir, Re, Ni), а также из полупроводников (Si) и окислов W, Mo, Ni подтвердили выполнение для них термического равновесия десорбирующихся частиц с поверхностью и справедливость формулы Саха–Ленгмюра [1,2].

Термоионные эмиттеры из  $\text{Na}_x\text{Au}$  показали степень ионизации органических соединений, сравнимую с таковой для наиболее эффективных известных эмиттеров [3], что в соответствии с (1) возможно только при большой величине  $\varphi$  [2]. Ее оценка по ТИ молекул уротропина на  $\text{Na}_x\text{Au}$  дает рекордно высокие значения:  $\varphi \sim 7.6\text{--}7.9\text{ eV}$  [4]. Однако при ТИ уротропина тепловое равновесие между десорбирующимися частицами и эмиттером не выполняется, что делает невозможным применение (1). Большие значения  $\alpha$  для ТИ органических соединений на  $\text{Na}_x\text{Au}$  могут быть обусловлены неравновесными процессами вследствие реакций между коадсорбированными частицами [4]. Определение  $\varphi$  по ТИ атомов по формуле (1) затруднено из-за их растворения в  $\text{Na}_x\text{Au}$  [5]. Оценка  $\varphi$  методом контактной

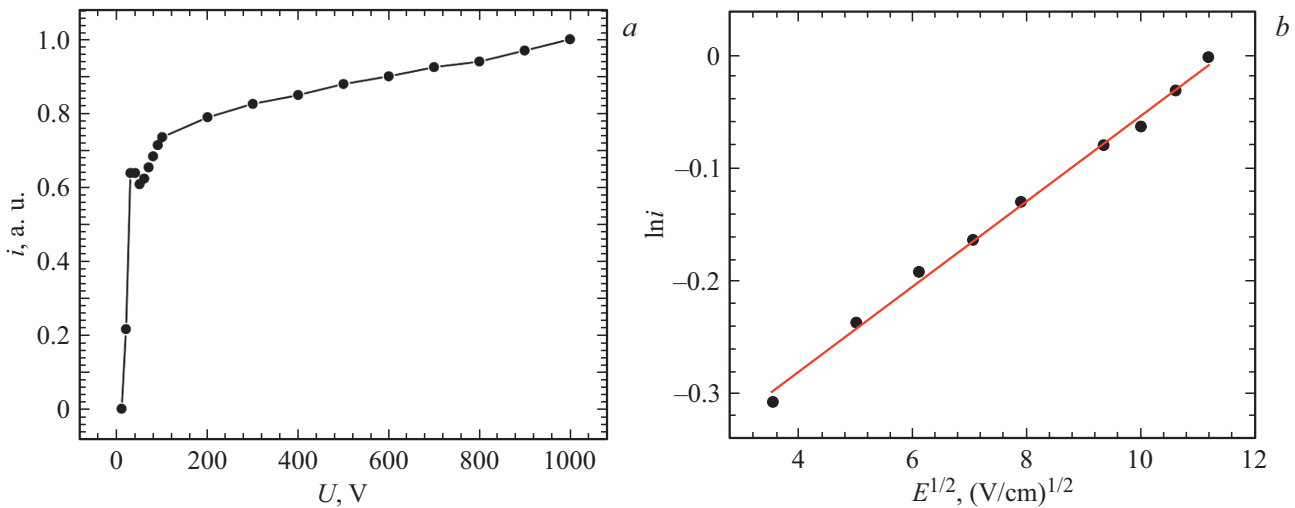
разницы потенциалов в процессе формирования покрытия  $\text{Na}_x\text{Au}$  дает значение  $\sim 5.1\text{ eV}$  [5], т.е. величина  $\varphi$   $\text{Na}_x\text{Au}$  недостаточна для эффективной ТИ органических соединений при рабочих температурах эмиттера из  $\text{Na}_x\text{Au}$   $T_{em} < 1200\text{ K}$  [2–4]. Отношение  $\alpha$  на  $\text{Na}_x\text{Au}$  при  $\varphi = 5.1\text{ eV}$  к  $\alpha$  на окисле W с  $\varphi = 6.8\text{ eV}$  [2] при  $T_{em} \sim 1000\text{ K}$ , согласно (1), должно быть много меньше  $10^{-8}$ , что противоречит результатам работ [3,4].

Исследование распределения десорбирующихся с поверхности  $\text{Na}_x\text{Au}$  ионов Na по начальной энергии показало, что оно отвечает распределению Максвелла, однако температура распределения ( $T_M$ ) существенно (до 2 раз) превышает  $T_{em}$  [6]. Величина  $T_M$  при  $T_{em} = \text{const}$  экспоненциально зависит от корня кубического из  $E$ , тогда как на ранее исследованных эмиттерах была установлена независимость  $T_M$  от  $E$  [1,2]. Из (1) следует зависимость  $\alpha(E)$  — так называемый эффект Шоттки [1,2,7,8]. В соответствии с ним ионный ток  $i$  при  $E < 10^7\text{ V/cm}$  и постоянном потоке частиц на поверхность определяется как

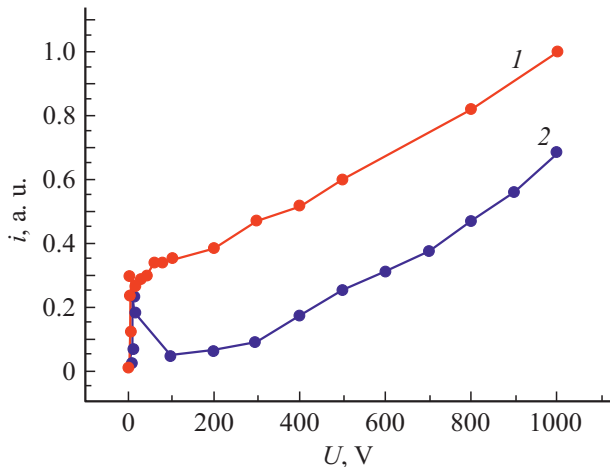
$$i = \text{const} \exp[(e(eE)^{1/2})/kT_{em}]. \quad (2)$$

Эффект Шоттки связан с работой внешнего ЭП при удалении заряда (иона) от поверхности [1,2,7,8]. Это позволяет исследовать особенности эмиссии ионов с поверхности  $\text{Na}_x\text{Au}$  без учета возможной неравновесности процессов, приводящих к десорбции ионов, и растворения частиц в эмиттере. Для  $\text{Na}_x\text{Au}$  эффект Шоттки ранее не исследовался, в связи с чем целью настоящей работы стало исследование вольт-амперных характеристик (ВАХ) эмиссии ионов Na с поверхности  $\text{Na}_x\text{Au}$ .

Измерения ВАХ проведены в высоковакуумном диоде, катодом которого служила лента из золота, покрытого слоем  $\text{Na}_x\text{Au}$  по методике [3–6], шириной 2.5 mm, а анодом — металлическая пластина шириной 20 mm на



**Рис. 1.** *a* — вольт-амперная характеристика тока ионов Na с поверхности  $\text{Na}_x\text{Au}$ ; *b* — зависимость тока ионов Na от напряженности электрического поля у поверхности  $\text{Na}_x\text{Au}$  при  $U > 100 \text{ V}$ .



**Рис. 2.** Вольт-амперная характеристика тока ионов Na с поверхности  $\text{Na}_x\text{Au}$  при увеличении (1) и снижении (2) напряжения.

расстоянии 8 mm от ленты, покрытая слоем напыленного золота. Давление в диоде было  $< 1 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}$ . На ленту, нагретую до 1000 K, напыляли поток атомов Na с плотностью  $10^{12} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Для очистки поверхности от органических загрязнений напускали кислород до давления  $1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$  [3–5]. Измеряли ток ионов Na в диоде в зависимости от напряжения между электродами.

На рис. 1, *a* показан пример ВАХ, измеренной по току  $\text{Na}^+$   $i$  при увеличении напряжения  $U$  между электродами от 0 до 1000 V, что соответствовало изменению напряженности ЭП у поверхности от 0 до 125 V/cm. Вид зависимости соответствует таковому для металлов с неоднородной поверхностью и уравнению (1) при  $\epsilon_i > \phi$  [1]. На рис. 1, *b* показана зависимость  $\ln i$  тока ионов  $\text{Na}^+$  от  $E^{1/2}$  в диоде при  $U > 100 \text{ V}$  ( $E > 12.5 \text{ V/cm}$ ). Она соответствует уравнению (2) — нормальный эффект Шоттки [1].

При  $U < 100 \text{ V}$  ток ионов Na меньше, чем следует из уравнения (2), — аномальный эффект Шоттки [1]. Напряженность  $E_0$ , при которой эффект Шоттки переходит из аномального в нормальный, для металлов составляет  $E_0 = 10^3 - 10^4 \text{ V/cm}$ , а для полупроводников  $E_0 = 10 - 10^2 \text{ V/cm}$  [1,7,8]. Этот переход связан с влиянием контактного поля пятен поверхности с разными значениями  $\phi$  на результирующее ЭП у поверхности эмиттера [1,7,8]. Из рис. 1 видно, что  $E_0 \sim 10 \text{ V/cm}$ . Это значение  $E_0$  соответствует эмиттерам из полупроводников [7]. Соответствие вида ВАХ таковой для ранее изученных эмиттеров с  $\phi < \epsilon_i$  [1] позволяет предполагать, что для  $\text{Na}_x\text{Au}$  выполняется то же условие, а именно  $\phi < \epsilon_i = 5.14 \text{ eV}$ . Эта оценка согласуется с оценкой  $\phi$ , выполненной методом контактной разницы потенциалов в процессе формирования покрытия  $\text{Na}_x\text{Au}$ .

На рис. 2 показана ВАХ тока ионов Na в диоде при увеличении напряжения ( $i_1$ ) и снижении напряжения ( $i_2$ ) после экспозиции эмиттера при напряженности  $E = 125 \text{ V/cm}$  в течение нескольких часов. Видно, что ток  $i_1$  превышает  $i_2$ , и зависимость  $i(U)$  образует гистерезис. При снижении  $U$  ниже 100 V отношение токов ионов Na  $i_1/i_2$  уменьшается, однако восстановление начального значения тока ионов Na происходит после экспозиции эмиттера при  $E = 0 \text{ V/cm}$ .

В процессе экспозиции в поле с  $E = 125 \text{ V/cm}$  в слое  $\text{Na}_x\text{Au}$  происходит выход катионов  $\text{Na}^+$  [9] и, возможно, дырок к поверхности, в результате чего на поверхности создается положительно заряженный слой. Это приводит к понижению  $\phi$  поверхности [1] и, следовательно, к снижению тока ионов Na, как это видно из рис. 2. При экспозиции эмиттера при  $E = 0 \text{ V/cm}$  первоначальное распределение зарядов восстанавливается. Вследствие этого ВАХ эмиссии ионов натрия с  $\text{Na}_x\text{Au}$  имеет выраженный гистерезис.

Расчеты электронной структуры  $\text{Na}_x\text{Au}$  [10–15] показывают, что атомы Au выступают в роли анионов, а Na — в роли катионов. Избыток электронной плотности вблизи Au и дефицит вблизи Na зависит от концентрации атомов Na в интерметаллиде. Внешнее ЭП, тянущее от поверхности положительные ионы, увеличивает концентрацию катионов  $\text{Na}^+$  в поверхностном слое  $\text{Na}_x\text{Au}$ , что приводит к увеличению заряда катиона  $\text{Na}^+$  в поверхностном слое [9]. Атомы натрия адсорбируются на  $\text{Na}_x\text{Au}$  в нейтральном состоянии, что подтверждается их малым временем жизни на поверхности [9]. Взаимодействие натрия с катионом натрия поверхности  $\text{Na}_x\text{Au}$  может приводить к переходу электрона с атома Na на катион Na с последующей его перезарядкой при нейтрализации дыркой или уходом электрона в  $\text{Na}_x\text{Au}$ . Наличие нескольких ионов Na, расположенных близко друг к другу, приводит к их отталкиванию друг от друга. В зависимости от положения атома натрия на поверхности по отношению к катионам и анионам поверхности образующийся ион Na либо десорбируется с поверхности, либо диффундирует в  $\text{Na}_x\text{Au}$ , соединяясь с анионом. В случае десорбции переход адсорбированного атома в ион и его переход на кривую отталкивания приводит к нарушению теплового равновесия между десорбирующимися ионами и эмиттером, вследствие чего  $T_M \gg T_{em}$ . Происходящее при росте  $E$  увеличение концентрации катионов Na на поверхности  $\text{Na}_x\text{Au}$  и, следовательно, увеличение их заряда приводит к возрастанию силы отталкивания иона Na от катиона Na поверхности. Это объясняет зависимость  $T_M(E)$ .

Вольт-амперная характеристика эмиссии ионов натрия с  $\text{Na}_x\text{Au}$  имеет выраженный гистерезис, связанный с изменением под действием ЭП концентрации катионов Na на поверхности. Соответствие ВАХ ионной эмиссии  $\text{Na}^+$  с  $\text{Na}_x\text{Au}$  наблюдаемым ВАХ для металлов и полупроводников дает возможность полагать, что работа выхода поверхности заведомо меньше 5.14 eV. Десорбция ионов с  $\text{Na}_x\text{Au}$  обусловлена переходом адсорбированных частиц в ионное состояние и кулоновским отталкиванием одноименных зарядов: ионов  $\text{Na}^+$  и катионов поверхности  $\text{Na}_x\text{Au}$ , заряд которых зависит от напряженности внешнего ЭП. Это приводит к нетепловому распределению десорбирующихся ионов по начальной энергии  $T_M \gg T_{em}$  и зависимости этого распределения от напряженности ЭП —  $T_M(E)$ . Этот механизм ТИ на  $\text{Na}_x\text{Au}$  не может определяться формулой Саха–Ленгмюра и представлениями, развитыми для эмиттеров из металлов и окислов.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов, *Поверхностная ионизация* (Наука, М., 1969), с. 42–185. [E.Ya. Zandberg, N.I. Ionov, *Surface ionization* (Jerusalem, 1971)].
- [2] U.Kh. Rasulev, E.Ya. Zandberg, *Prog. Surf. Sci.*, **28** (3-4), 181 (1988). DOI: 10.1016/0079-6816(88)90003-2
- [3] M.V. Knatko, M.N. Lapushkin, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **35** (17), e9144 (2021). DOI: 10.1002/rcm.9144
- [4] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, *ЖТФ*, **92** (3), 481 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.03.52144.236-21 [M.V. Knatko, M.N. Lapushkin, *Tech. Phys.*, **92** (3), 397 (2022). DOI: 10.21883/TP.2022.03.53271.236-21].
- [5] M.V. Knatko, V.I. Paleev, E.Ya. Zandberg, *Phys. Low-Dim. Struct.*, N 7/8, 27 (1996).
- [6] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, *Физ.-хим. аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, № 10, 352 (2018). DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.352
- [7] Л.Н. Добрецов, М.В. Гомоюнова, *Эмиссионная электроника* (Наука, М., 1966), с. 154–160, 180–195.
- [8] L.K. Hansen, *J. Appl. Phys.*, **37** (12), 4498 (1966). DOI: 10.1063/1.1708068
- [9] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев, *ЖТФ*, **75** (4), 109 (2005). [M.V. Knat'ko, M.N. Lapushkin, V.I. Paleev, *Tech. Phys.*, **50** (4), 498 (2005). DOI: 10.1134/1.1901791].
- [10] G.H. Grosch, K.-J. Range, *J. Alloys Compd.*, **233** (1), 30 (1996). DOI: 10.1016/0925-8388(96)80030-2
- [11] G.H. Grosch, K.-J. Range, *J. Alloys Compd.*, **233** (1), 39 (1996). DOI: 10.1016/0925-8388(96)80031-4
- [12] C. Xiao, L.L. Wang, R.V. Maligal-Ganesh, V. Smetana, H. Walen, P.A. Thiel, G.J. Miller, D.D. Johnson, W. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (26), 9592 (2013). DOI: 10.1021/ja403175c
- [13] C. Koenig, N.E. Christensen, J. Kollar, *Phys. Rev. B*, **29** (12), 6481 (1984). DOI: 10.1103/PhysRevB.29.6481
- [14] R.E. Watson, M. Weinert, *Phys. Rev. B*, **49** (11), 7148 (1994). DOI: 10.1103/PhysRevB.49.7148
- [15] X. Du, H. Lou, J. Wang, G. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23** (11), 6455 (2021). DOI: 10.1039/D0CP06191C