

13

## Пороговые процессы эмиссии ионов натрия из поверхностного сплава NaAu

© М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин

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

Поступило в Редакцию 25 ноября 2014 г.

Представлены результаты исследования пороговых процессов десорбции  $\text{Na}^+$  из поверхностной полупроводниковой пленки  $\text{Na}_x\text{Au}_y$ , формирующейся на золотой подложке. Показано, что в отличие от классических представлений о пороговых процессах при поверхностной ионизации атомов щелочных металлов на нагретых металлических поверхностях наличие диффузионного обмена частицами между поверхностью и объемом пленки  $\text{Na}_x\text{Au}_y$  обеспечивает устойчивость эмиссии  $\text{Na}^+$  во времени в области пороговых температур. Предложен диффузионный механизм саморегуляции поверхностного покрытия щелочного металла на пленке  $\text{Na}_x\text{Au}_y$ .

Интерметаллические соединения золота со щелочными металлами имеют ряд уникальных свойств. Пленки и кластеры  $\text{Na}_x\text{Au}_y$ ,  $\text{K}_x\text{Au}_y$ ,  $\text{Cs}_x\text{Au}_y$  обладают полупроводниковыми свойствами, ширина их запрещенной зоны составляет 2.6–2.8 eV. Ранее было показано, что выращенные на поверхности золота полупроводниковые пленки являются полупроводниками  $n$ -типа. Физико-химические свойства соединений щелочных металлов с золотом зависят от стехиометрии сплава и изменяются под действием света, электронного облучения и внешнего электрического поля [1–6]. Возможность управления свойствами этих пленок позволяет рассматривать сплавы щелочных металлов с золотом в качестве перспективных материалов для нанотехнологий в химической и других отраслях промышленности.

В [1–6] было показано, что эмиссия ионов щелочного металла из полупроводниковой пленки  $\text{Na}_x\text{Au}_y$  на золоте определяется температурой эмиттера, потоком падающих атомов и процессами диффузии между пленкой сплава и ее поверхностью. Последние определяют существенные отличия кинетики изменения эмиссии ионов с поверхности пленки в нестационарных условиях в зависимости от известных законо-

мерностей в поверхностной ионизации [7,8], например, при модуляции прикладываемого к эмиттеру электрического поля. Температурные зависимости поверхностной ионизации (ПИ) атомов щелочных металлов на нагретых металлических поверхностях имеют особенность в виде пороговых процессов, результаты детальных исследований которых и их теоретическое обоснование можно найти в [8]. Было показано, что в области низких температур  $T$  за счет увеличения поверхностного покрытия атомов щелочного металла происходит уменьшение работы выхода эмиттера, что приводит к падению ионного тока и, как следствие, к дальнейшему росту поверхностного покрытия. Процесс заканчивается прекращением ионной эмиссии. Ионные токи в области пороговых температур нестабильные, температура порога зависит от интенсивности потока частиц, падающих на поверхность. ПИ атомов Na на нагретом золоте не показывает отклонений от теории [8]. Диффузионные процессы между поверхностью и объемом полупроводниковой пленки на золоте могут оказывать существенное влияние на эмиссию ионов в области пороговых температур.

В данной работе исследована эмиссия  $\text{Na}^+$  с полупроводниковой пленки  $\text{Na}_x\text{Au}_y$  в пороговой области  $T$  с целью определения влияния на нее диффузионных процессов.

В работе использовался секторный магнитный масс-спектрометр со сдвоенным источником ионов: источник с ионизацией электронным ударом и источник ионов, обеспечивающий сбор и фокусировку десорбирующихся с поверхности термоэмиттера ионов. Напыление атомов Na производили на поверхность массивного золота, выполненного в виде ленты с размерами  $0.05 \times 2.5 \times 50$  mm, вырезанной из золотой фольги чистотой 99.99. Нагрев ленты осуществлялся прямым накалом. Предварительно ленту прогревали 10 h в вакууме при  $T = 1100$  K и 30 h в атмосфере кислорода при давлении  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr. Эксперименты проводили при  $700 < T_{\text{ленты}} < 1200$  K в потоке натрия  $I = 10^{12} - 10^{14}$   $1/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ . Такая методика позволяет сформировать на поверхности золотой ленты ультратонкую пленку  $\text{Na}_x\text{Au}_y$  толщиной несколько десятков атомных слоев и более. Формирование пленки  $\text{Na}_x\text{Au}_y$  при высоких  $T$  приводит к образованию сплава со стехиометрией  $\text{NaAu}_2$  [9]. Полученная пленка обладает высокой термической стабильностью в течение десятков часов при  $T = 1250$  K при сохранении своих уникальных физико-химических свойств. Эксперименты проводились как при давлении  $p = 10^{-8}$  Torr, так и в атмосфере кислорода при давлении  $1 - 1.5 \cdot 10^{-6}$  Torr. К эмиттеру

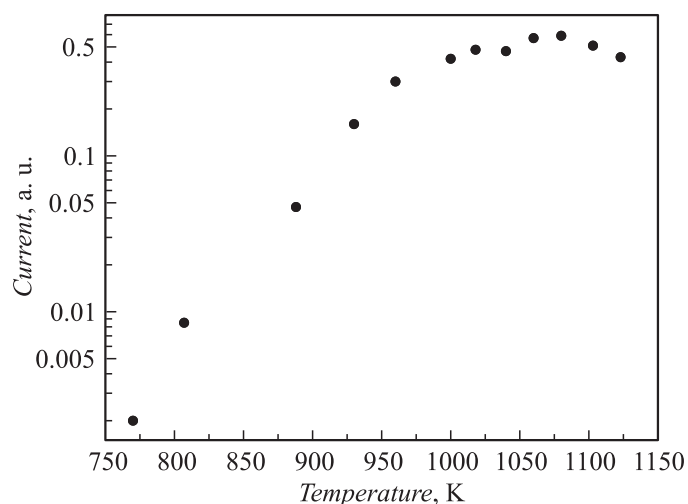
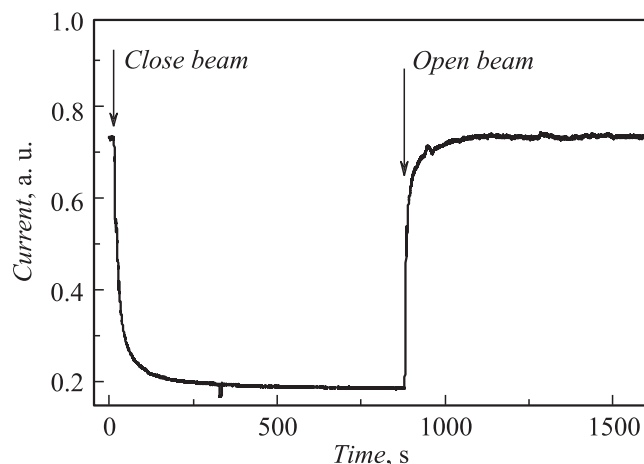


Рис. 1. Зависимость тока ионов натрия от температуры эмиттера.

можно было прикладывать вытягивающее ионы электрическое поле с напряженностью электрического поля до  $E < 1 \cdot 10^3$  V/cm. Модулирование потока Na на поверхность эмиттера можно было регулировать перекрытием пучка магнитно-управляемой защелкой.

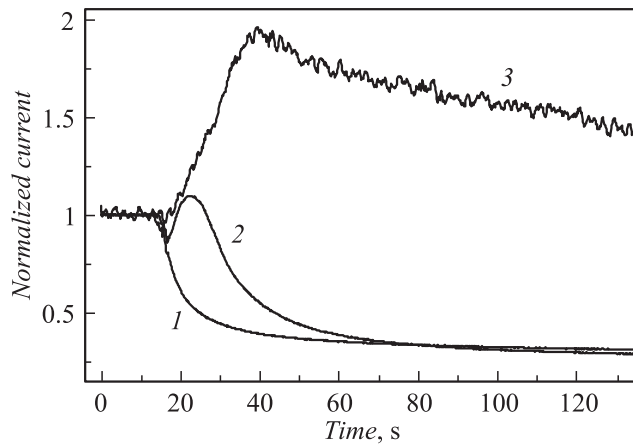
На рис. 1 представлены зависимости эмиссии  $\text{Na}^+$  с поверхности пленки  $\text{Na}_x\text{Au}_y$  от температуры эмиттера при постоянном потоке частиц на поверхность. Как видно из рисунка, эта зависимость подобна случаю „легкой“ ионизации атомов щелочных металлов [8]. Интенсивность тока ионов натрия  $I_0$  в падающей (пороговой) части температурной зависимости, в отличие от эмиссии ионов в пороговой области температур для металлических эмиттеров, стационарна во времени в течение многих часов. Для определения механизмов, определяющих формирование ионной эмиссии и ее температурной зависимости, проведены исследования в нестационарных условиях, а именно при модуляции потока Na на поверхность. На определенные промежутки времени  $\Delta t$  закрывался поток атомов Na. Время переключения потока частиц на поверхность составляло порядка 1–2 s, что несоизмеримо меньше характерных времен изменения ионного тока при включении



**Рис. 2.** Зависимость ионного тока  $I(t)$  при температуре 1120 К. Стрелками указано время открытия и закрытия потока атомов натрия.

или выключении потока частиц. После уменьшения ионного тока до нуля или стационарного значения открывался поток атомов Na на поверхность.

На рис. 2 представлена зависимость тока  $\text{Na}^+$  от времени после закрытия потока атомов Na на поверхность при температуре 11 200 К. Четко видно, что после закрытия потока атомов Na происходит постепенное уменьшение тока  $\text{Na}^+$  практически до нуля, после открытия потока атомов Na на поверхность Au происходит постепенное восстановление тока  $\text{Na}^+$  до первоначального значения. Незначительное уменьшение температуры эмиттера приводит к изменению формы зависимости  $I(t)$  сразу после закрытия потока атомов Na. Так для  $T = 1080$  К (рис. 3, кривая 2) сначала происходит резкое линейное уменьшение тока  $I(t)$  на 15% от стационарного значения  $I_0$  до минимального значения  $I_{\min}$ , после чего происходит возрастание тока до максимального значения  $I_{\max}$ , причем  $I_{\max} > I_0$ , с последующим уменьшением тока практически до 0. Также увеличивается время выхода тока на стационарный (нулевой) уровень. С дальнейшим уменьшением температуры эмиттера происходят уменьшения отношения  $I_{\min}/I_0$  и возрастание отношения  $I_{\max}/I_0$ . При температуре 810 К время дости-



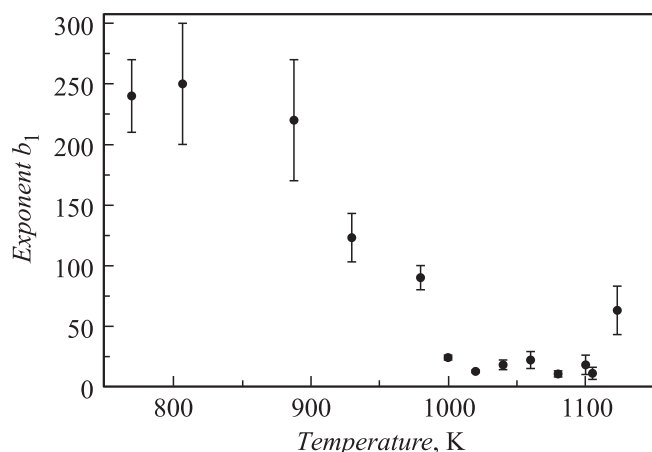
**Рис. 3.** Зависимости ионного тока после закрытия потока атомов натрия для трех температур: 1 — 1120, 2 — 1080, 3 — 810 К.

жения  $I_{\max}$  увеличивается до 20 s по сравнению с 9 s для температуры эмиттера 1080 К. Зависимость  $I(t)$  после закрытия потока атомов Na можно описать тремя экспонентами:

$$I(t) = a_0 \left( 1 - e^{-\frac{x-x_0}{b_0}} \right) + a_1 e^{-\frac{x-x_0}{b_1}} + a_2 e^{-\frac{x-x_0}{b_2}} + c, \quad (1)$$

где  $b_0$  — показатель возрастающей экспоненты,  $b_1$  и  $b_2$  — показатели спадающих экспонент,  $t_0$  — время закрытия потока атомов Na,  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  и  $c$  — константы. Отметим, что первое слагаемое учитывается при температурах, меньших  $T < 1100$  К.

Видно из рис. 4, что показатель первой спадающей экспоненты  $b_1$  остается постоянным при температурах от 770 до 880 К. При увеличении до  $T = 1020$  К значение  $b_1$  уменьшается на порядок. При дальнейшем увеличении  $T$  значение показателя  $b_1$  остается постоянным и начинает снова возрастать при  $T > 1120$  К. Показатель второй спадающей экспоненты  $b_2$  остается постоянным  $150 \pm 30$  для всех температур. Показатель возрастающей экспоненты  $b_0$  линейно убывает от  $b_0 = 12 \pm 2$  при  $T = 770$  К до значения  $b_0 = 5.5 \pm 0.5$  при  $T = 1050$  К. Эксперименты показывают, что прекращение потока атомов Na на по-



**Рис. 4.** Значение показателя степени первой спадающей экспоненты  $b_1$  для различных температур.

верхность золота с формирующимся полупроводниковым слоем  $\text{Na}_x\text{Au}_y$  может приводить к изменениям распределения  $\text{Na}^+$  как на поверхности слоя  $\text{Na}_x\text{Au}_y$ , так и в приповерхностной области слоя, что находит свое отражение в наблюдаемых временных зависимостях ионного тока.

Наблюдаемые эффекты не может объяснить классическая модель [8] формирования порогов при ПИ атомов щелочных металлов. Уменьшение температуры эмиттера в случае наличия на поверхности пленки  $\text{Na}_x\text{Au}_y$  приводит к увеличению концентрации частиц на поверхности пленки, что в свою очередь приводит к увеличению потока частиц, диффундирующих с поверхности в глубь пленки. Это не позволяет достичь на поверхности покрытий, значительно изменяющих эффективность ионизации, т. е. в области пороговых температур диффузия частиц в глубь пленки не дает развиваться пороговому механизму. Наблюдается как бы предпороговое равновесие. Значительные времена достижения равновесия определяются запасанием атомов и ионов на поверхности, потоками  $\text{Na}^+$  из слоя  $\text{Na}_x\text{Au}_y$  и в обратную сторону. При высоких температурах экспоненциальное уменьшение  $I(t)$  после закрытия потока атомов Na на поверхность может быть объяснено диффузией  $\text{Na}^+$  из формирующегося слоя  $\text{Na}_x\text{Au}_y$ . Рост  $I(t)$  можно связать со слетом

$\text{Na}^+$ , накопленных на поверхности формирующегося слоя  $\text{Na}_x\text{Au}_y$ . Аналогичные эффекты наблюдаются и при больших температурах: определяющую роль играет поток  $\text{Na}^+$  из приповерхностного слоя. Количество накопленного на поверхности Na играет второстепенную роль.

Таким образом, показано, что перекрывание потока атомов Na на поверхность Au с формирующимся полупроводниковым слоем  $\text{Na}_x\text{Au}_y$  может приводить к изменению распределения Na между поверхностью и объемом слоя  $\text{Na}_x\text{Au}_y$ , что, в свою очередь, может изменять эффективность ионизации десорбирующихся частиц.

## Список литературы

- [1] Кнатько М.В., Палеев В.И., Лапушкин М.Н. // ЖТФ. 1998. Т. 68. В. 10. С. 104–107.
- [2] Кнатько М.В., Лапушкин М.Н., Палеев В.И. // ЖТФ. 1998. Т. 68. В. 10. С. 108–111.
- [3] Knat'ko M.V., Paleev V.I., Lapushkin M.N. // Phys. Low-Dim. Struct. 1998. V. 5–6. P. 85–92.
- [4] Кнатько М.В., Лапушкин М.Н., Палеев В.И. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 4. С. 19–23.
- [5] Кнатько М.В., Лапушкин М.Н. // ЖТФ. 2013. Т. 83. В. 6. С. 51–59.
- [6] Кнатько М.В., Лапушкин М.Н. // Известия РАН. Сер. Физ. 2013. Т. 77. № 3. С. 379–381.
- [7] Назаров Э.Г., Расулев У.Х. Нестационарные процессы поверхностной ионизации. Ташкент: Фан, 1991. 204 с.
- [8] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 432 с.
- [9] Xiao C., Wang Lin-Lin, Maligal-Ganesh R.V., Smetana V., Walen H., Thiel P.A., Miller G.J., Johnson D.D., Huang W. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. N 26. P. 9592–9595.