

13.2

## Влияние переноса заряда в $\text{NaAu}_y$ на эмиссию ионов

© М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин<sup>✉</sup>

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>✉</sup> E-mail: Lapushkin@ms.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 12 марта 2018 г.

Исследованы переходные процессы термической ионизации натрия на полупроводниковой пленке  $\text{NaAu}_y$  при изменении напряженности внешнего электрического поля  $E$ . Показано, что кинетика изменения ионного тока  $\text{Na}^+$  при изменении  $E$  определяется установлением распределения зарядов в пленке  $\text{NaAu}_y$ , а эффективность термической ионизации  $\text{Na}$  связана с концентрацией дырок вблизи границы раздела  $\text{NaAu}_y$ /вакуум.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.16.46472.17284

Интерметаллические соединения золото–щелочной металл являются широкозонными ионными полупроводниками, в которых золото выступает в роли аниона [1–3]. Валентная зона  $\text{NaAu}_y$  сформирована  $\text{Au } 5d$ - и  $\text{Au } 6s$ -состояниями, а за счет перераспределения электронной плотности между остовами атомов золота и щелочного металла происходит увеличение электронной плотности у атомов  $\text{Au}$  и уменьшение у атомов  $\text{Na}$  [4–9], при этом создаются соответствующие эффективные заряды атомов в решетке. Величина этих зарядов возрастает с увеличением концентрации натрия в сплаве  $\text{NaAu}_y$  [8]. Это определяет изменчивость электронного строения полупроводника  $\text{NaAu}_y$  в зависимости от концентрации в нем натрия. При напылении потока атомов натрия на нагретую до температур 600–1200 К пленку сплава  $\text{NaAu}_y$  на золоте концентрация натрия на поверхности определяется соотношением потоков натрия, адсорбирующегося, десорбирующегося и диффундирующего в глубь пленки [10]. Обмен натрием между поверхностью и объемом пленки изменяет концентрацию и распределение натрия в пленке в направлении от поверхности вглубь. Это делает электронное строение

полупроводника  $\text{NaAu}_y$ , и особенно его приповерхностной области, зависимым от адсорбционно-десорбционных условий.

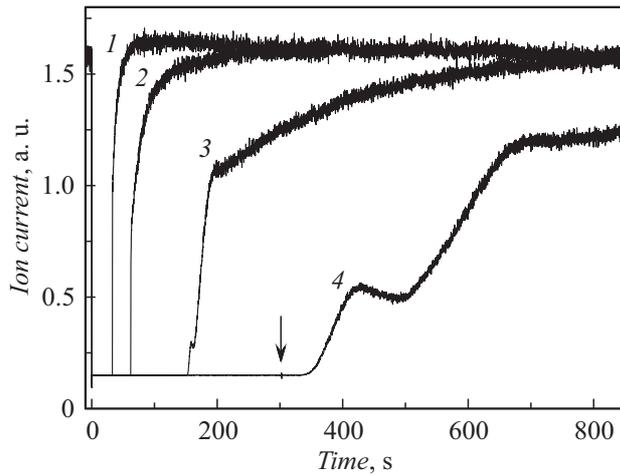
Приложение внешнего электрического поля, тянущего положительные ионы при напылении потока натрия на поверхность полупроводника  $\text{NaAu}_y$ , создает ток ионов натрия, а приложение запирающего ионы электрического поля прекращает этот ионный ток. Наличие и направленность внешнего электрического поля изменяют адсорбционно-десорбционные условия и, следовательно, электронное строение полупроводника [10]. Исследование кинетики изменения ионного тока натрия при изменении полярности внешнего электрического поля позволило предположить, что эффективность ионизации натрия определяется не только или не столько работой выхода пленки, но и электронным обменом между натрием и  $n$ - и  $p$ -носителями заряда полупроводника.

Для выяснения механизмов, определяющих эффективность ионизации на поверхности пленки  $\text{NaAu}_y$ , проведено исследование переходных процессов в эмиссионной системе  $\text{Na}-\text{NaAu}_y$  при изменении напряженности внешнего электрического поля в пределах, позволяющих сохранить адсорбционно-десорбционные условия неизменными.

Измерения выполнялись в статическом магнитном масс-спектрометре, в котором источником ионов служила золотая лента с чистотой 99.99%, покрытая пленкой  $\text{NaAu}_y$  толщиной в сотни атомных слоев. Детально методика формирования пленки со стехиометрией, близкой к  $\text{NaAu}_2$ , приведена в [11]. Образующаяся на золотой ленте пленка обладает высокой термической стабильностью в течение десятков часов при  $T = 1250 \text{ K}$ .

Эксперименты проводились при температуре ленты  $T = 1150 \text{ K}$  и напылении на поверхность эмиттера потока атомов натрия  $\nu = 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

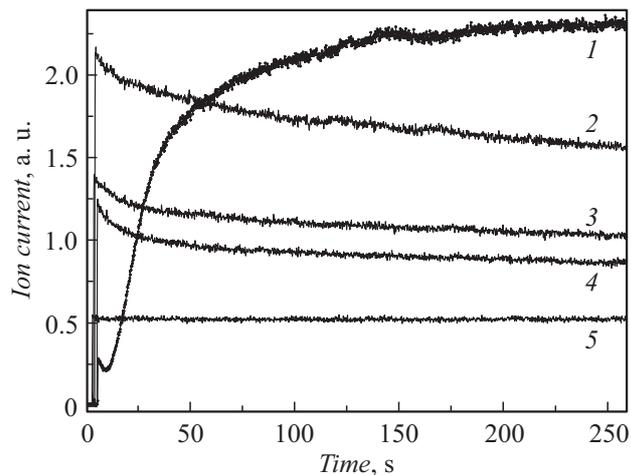
Включение электрического поля с напряженностью  $E_{d0}$  в диапазоне от 12.5 до 125 V/cm приводило к десорбции с поверхности пленки ионов натрия  $\text{Na}^+$ , которая регистрировалась масс-спектрометром. После включения  $E_{d0}$  ожидалось достижение постоянного значения ионного тока ( $I_{st}$ )  $\text{Na}$ , которое указывало на установление равновесия в адсорбционной системе  $\text{Na}-\text{NaAu}_y$ , а именно на установление равновесных концентраций натрия на поверхности и в приповерхностной области пленки  $\text{NaAu}_y$ , а также стационарных значений потоков натрия, десорбирующегося с поверхности и диффундирующего в объем



**Рис. 1.** Зависимость тока ионов  $\text{Na}^+$  при  $E_{d0} = 12.5 \text{ V/cm}$  от времени при увеличении вытягивающего напряжения до  $E_{d1} = 125 \text{ V/cm}$ . Время выдержки  $\Delta t = 30$  (1), 60 (2), 90 (3) и 300 s (4). Момент времени  $t = 0$  соответствует подаче  $E_{d1} = 125 \text{ V/cm}$ . Стрелкой показано время возврата значения вытягивающего напряжения к  $E_{d0} = 12.5 \text{ V/cm}$  при  $t = 300 \text{ s}$ .

при напылении на поверхность пленки потока атомов натрия. После установления  $I_{st}$  до 10 раз увеличивали напряженность электрического поля до значения  $E_{d1}$  в течение времени  $\Delta t$ , после чего напряженность электрического поля возвращали к исходному значению  $E_{d0}$ .

Для случая внешнего поля  $E_{d0} = 12.5 \text{ V/cm}$  на рис. 1 представлены зависимости  $I(t)$  после выдержки ленты в течение  $\Delta t = 30\text{--}300 \text{ s}$  при значении напряженности электрического поля  $E_{d1} = 125 \text{ V/cm}$ . При  $\Delta t < 150 \text{ s}$  возврат к  $E_{d0}$  приводил к мгновенному и резкому всплеску тока  $\text{Na}^+$ . Величина всплеска уменьшалась с ростом  $\Delta t$ . Достижение  $I_{st}$  происходило за время  $t \approx 800 \text{ s}$ . При  $\Delta t > 150 \text{ s}$  изменялась форма кривой, а также наблюдалась задержка ( $t_{delay}$ ) появления ионного тока после возврата к  $E_{d0}$ . Так, при  $\Delta t = 300 \text{ s}$  величина задержки  $t_{delay}$  составляла 40 s. Начиная с  $\Delta t = 90 \text{ s}$  на зависимости  $I(t)$  появлялся небольшой пик. Дальнейшее увеличение  $\Delta t$  приводило к четкому проявлению этого пика и возникновению новых пиков по

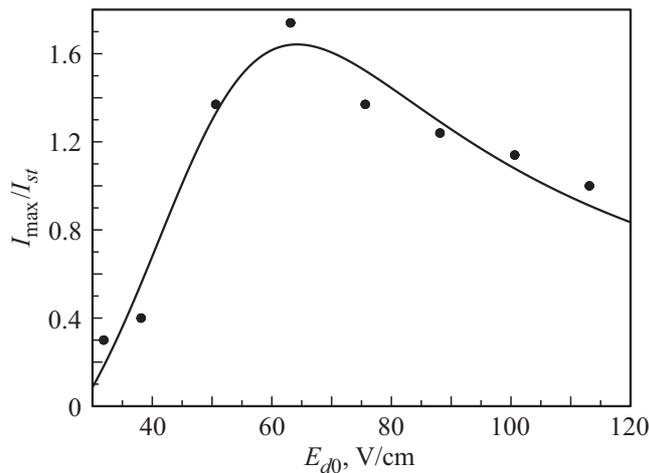


**Рис. 2.** Зависимость тока ионов  $\text{Na}^+$  от времени после выдержки ленты с приложенным вытягивающим напряжением  $E_{d1} = 125 \text{ V/cm}$  в течение времени задержки  $\Delta t = 900 \text{ s}$ .  $E_{d0} = 38$  (1), 51 (2), 63 (3), 75 (4) и 113  $\text{V/cm}$  (5). Момент времени  $t = 0$  соответствует подаче  $E_{d0}$ .

мере достижения  $I(t)$  стационарного значения. Также по мере роста  $\Delta t$  увеличивались время задержки появления ионного тока, которое достигало  $t_{delay} = 100 \text{ s}$  при  $\Delta t = 900 \text{ s}$ , и время достижения  $I_{st}$ .

Время задержки зависит не только от  $\Delta t$ , но и от разницы между  $E_{d0}$  и  $E_{d1}$ . На рис. 2 представлены зависимости ионного тока от времени при  $\Delta t = 900 \text{ s}$  и различных значениях  $E_{d0} = 38\text{--}113 \text{ V/cm}$ . Видно, что при  $E_{d0} = 63\text{--}113 \text{ V/cm}$  ионный ток сразу возникает после снятия  $E_{d1} = 125 \text{ V/cm}$ . Задержка  $t_{delay}$  появляется при напряжении  $E_{d0} < 51 \text{ V/cm}$  и составляет 1 s, дальнейшее уменьшение  $E_{d0}$  приводит к увеличению значения  $t_{delay}$ , которое достигает 100 s при  $E_{d0} = 12.5 \text{ V/cm}$ . Также происходит изменение формы кривой. Первый четко выраженный максимум наблюдается при  $E_{d0} = 38 \text{ V/cm}$ .

Как видно из рис. 2, зависимости  $I(t)$  можно охарактеризовать величиной максимального всплеска  $I_{max}$  относительно стационарного значения  $I_{st}$ .



**Рис. 3.** Зависимость величины максимального всплеска, нормированного на стационарное значение ионного тока, от величины  $E_{d0}$ .

На рис. 3 представлена зависимость  $I_{\max}/I_{st}$  от величины  $E_{d0}$  при фиксированных значениях  $\Delta t$  и  $E_{d1}$ . Видно, что величина  $I_{\max}/I_{st}$  возрастает по мере уменьшения  $E_{d0}$ , достигая максимального значения при 63 V/cm, при дальнейшем уменьшении  $E_{d0}$  значения  $I_{\max}/I_{st}$  уменьшаются. Понижение значений  $I_{\max}/I_{st}$  коррелирует с появлением задержки ионного тока.

Наблюдение стационарного ионного тока при внешнем электрическом поле  $E_{d0}$ , тянущем положительные ионы, в диапазоне от 3 до 200 V/cm показывает, что величина поля достаточна для десорбции ионов с поверхности. В условиях рассматриваемого эксперимента в соответствии с теорией термической ионизации [12] изменение напряженности электрического поля в указанном диапазоне без изменения его полярности не может заметно влиять на адсорбционно-десорбционные условия и, следовательно, на эффективность ионизации атомов натрия. Также внешнее электрическое поле в этом диапазоне напряженности не может оказывать заметного влияния на движение частично ионизированных атомов в решетке NaAu<sub>y</sub> и изменять диффузионный обмен натрием между поверхностью и объемом пленки.

При этом слабое электрическое поле может оказывать существенное влияние на распределение зарядов в пленке: положительных зарядов  $\rho_+(z)$  дырок и отрицательных зарядов  $\rho_-(z)$  электронов, где  $z$  — координата по нормали от поверхности в глубь слоя. Поэтому наблюдаемые временные зависимости ионного тока натрия при изменении напряженности электрического поля мы связываем с изменением под действием поля распределения зарядов и с определяющим эффективностью ионизации электронным обменом между адсорбированными частицами и зарядами в пленке.

Тянувшие положительные заряды внешнее электрическое поле вызывает движение дырок и электронов, что приводит к увеличению  $\rho_+(z)$  вблизи поверхности и  $\rho_-(z)$  в объеме полупроводника. Находящаяся вблизи границы раздела  $\text{NaAu}_y/\text{вакуум}$  дырка может нейтрализоваться за счет получения электрона от десорбирующегося с поверхности атома  $\text{Na}$  с образованием  $\text{Na}^+$ , ионный ток которых регистрируется. Стационарное значение ионного тока означает установление равновесных распределений  $\rho_+(z)$  и  $\rho_-(z)$  с учетом расхода дырок в процессе ионизации  $\text{Na}$ . Увеличение  $E$  от  $E_{d0}$  до  $E_{d1}$  вызывает изменение пространственного распределения  $\rho_+(z)$  и  $\rho_-(z)$ . При небольших значениях  $\Delta t$  начальное изменение распределения отражает рост количества дырок вблизи границы раздела, тогда как при  $\Delta t > 150$  s распределение зарядов при  $E_{d1}$  стремится к равновесному и резкое уменьшение напряженности электрического поля приводит к взаимодействию неравновесных распределений положительных и отрицательных зарядов, что приводит к оттягиванию дырок в глубь слоя до установления равновесного распределения зарядов при  $E_{d0}$ . Наблюдающаяся кинетика роста ионного тока при  $\Delta t > 150$  s и  $E_{d0} < 53$  V/cm отражает восстановление равновесного распределения зарядов. При  $E_{d0} < 53$  V/cm и выбранном значении  $E_{d1} = 125$  V/cm изменения равновесных распределений заряда несущественны.

Образование пиков на зависимости  $I(t)$  при больших  $\Delta t$  связано не только с кинетикой восстановления равновесного распределения  $\rho_+(z)$  и  $\rho_-(z)$ , но и с накоплением  $\text{Na}$  на поверхности за время  $t_{\text{delay}}$  за счет прекращения канала слета  $\text{Na}^+$ . Особенности кинетики восстановления  $\rho_+(z)$  и  $\rho_-(z)$  и адатомов  $\text{Na}$  могут образовывать локальные максимумы, зависящие от  $t_{\text{delay}}$ .

Таким образом, изменение эффективности ионизации  $\text{Na}$  при его десорбции с нагретой поверхности при изменении напряженности

внешнего электрического поля не наблюдалось ранее при термической ионизации атомов на поверхности металлов и окислов и не соответствует теории этого процесса [12]. Особенность ионизации Na на поверхности NaAu<sub>y</sub> свидетельствует об электронном обмене десорбирующихся атомов с *n*- и *p*-носителями заряда в полупроводниковой пленке, изменение электрического поля может оказывать существенное влияние на распределение зарядов в пленке. Распределение зарядов в пленке и кинетика установления их равновесного распределения обуславливают эффективность ионизации натрия.

## Список литературы

- [1] Raubenheimer H.G., Schmidbaur H. // J. Chem. Educ. 2014. V. 91. N 12. P. 2024–2036.
- [2] Jansen M. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. N 9. P. 1826–1835.
- [3] Ellis J.E. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. N 8. P. 3167–3186.
- [4] Aycibin M., Dogan E.K., Gulebaglan S.E., Secuk M.N., Erdinc B., Akkus H. // Comput. Condens. Matter. 2014. V. 1. P. 32–37.
- [5] Grosch G.H., Range K.-J. // J. Alloys Compd. 1996. V. 233. N 1-2. P. 30–38.
- [6] Grosch G.H., Range K.-J. // J. Alloys Compd. 1996. V. 233. N 1-2. P. 39–43.
- [7] Kwolek E.J., Widmer R., Gröning O., Deniz O., Walen H., Yuen C.D., Huang W., Schlagel D.L., Wallingford M., Thiel P.A. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. N 3. P. 1159–1164.
- [8] Kwolek E.J., Widmer R., Gröning O., Deniz O., Walen H., Yuen C.D., Huang W., Schlagel D.L., Wallingford M., Brundle C.R., Thiel P.A. // Surf. Sci. 2016. V. 650. P. 167–176.
- [9] Sarmiento-Perez R., Cerqueir T.F.T., Valencia-Jaime I., Amsler M., Goedecker S., Botti S., Marques M.A.L., Romero A.H. // New J. Phys. 2013. V. 15. P. 115007.
- [10] Кнатько М.В., Лапушкин М.Н. // ЖТФ. 2013. Т. 83. В. 6. С. 51–59.
- [11] Knatko M.V., Paleev V.I., Lapushkin M.N. // Phys. Low-Dim. Struct. 1998. N 5/6. P. 85–92.
- [12] Rasulev U.Kh., Zandberg E.Ya. // Prog. Surf. Sci. 1988. V. 28. N 3-4. P. 181–412.