

13.2

Влияние переноса заряда в NaAu_y на эмиссию ионов

© 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 12 марта 2018 г.

Исследованы переходные процессы термической ионизации натрия на полупроводниковой пленке NaAu_y при изменении напряженности внешнего электрического поля E . Показано, что кинетика изменения ионного тока Na^+ при изменении E определяется установлением распределения зарядов в пленке NaAu_y , а эффективность термической ионизации Na связана с концентрацией дырок вблизи границы раздела 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 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 Au и уменьшение у атомов Na [4–9], при этом создаются соответствующие эффективные заряды атомов в решетке. Величина этих зарядов возрастает с увеличением концентрации натрия в сплаве NaAu_y [8]. Это определяет изменчивость электронного строения полупроводника NaAu_y в зависимости от концентрации в нем натрия. При напылении потока атомов натрия на нагретую до температур 600–1200 К пленку сплава 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 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 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 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 NaAu_y толщиной в сотни атомных слоев. Детально методика формирования пленки со стехиометрией, близкой к 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 Na^+ , которая регистрировалась масс-спектрометром. После включения E_{d0} ожидалось достижение постоянного значения ионного тока (I_{st}) 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 NaAu_y , а также стационарных значений потоков натрия, десорбирующегося с поверхности и диффундирующего в объем

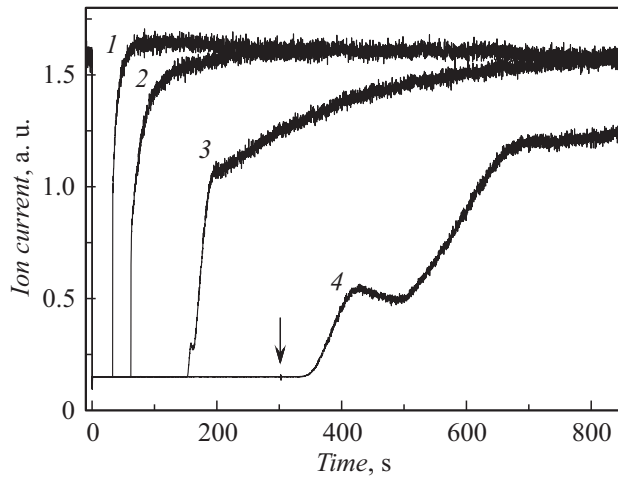


Рис. 1. Зависимость тока ионов Na^+ при $E_{d0} = 12.5 \text{ V/cm}$ от времени при увеличении вытягивающего напряжения до $E_{d1} = 125 \text{ V/cm}$. Время выдержки $\Delta t = 30$ (1), 60 (2), 90 (3) и 300 s (4). Момент времени $t = 0$ соответствует подаче $E_{d1} = 125 \text{ V/cm}$. Стрелкой показано 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 Δt , 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 Na^+ . Величина всплеска уменьшалась с ростом Δt . 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 Δt приводило к четкому проявлению этого пика и возникновению новых пиков по

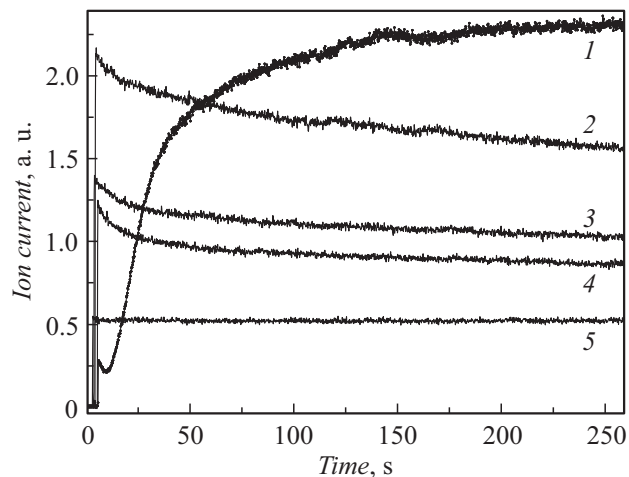


Рис. 2. Зависимость тока ионов Na^+ от времени после выдержки ленты с приложенным вытягивающим напряжением $E_{d1} = 125 \text{ V/cm}$ в течение времени задержки $\Delta t = 900 \text{ s}$. $E_{d0} = 38$ (1), 51 (2), 63 (3), 75 (4) и 113 V/cm (5). Момент времени $t = 0$ соответствует подаче E_{d0} .

мере достижения $I(t)$ стационарного значения. Также по мере роста Δt 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 Δt , 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} .

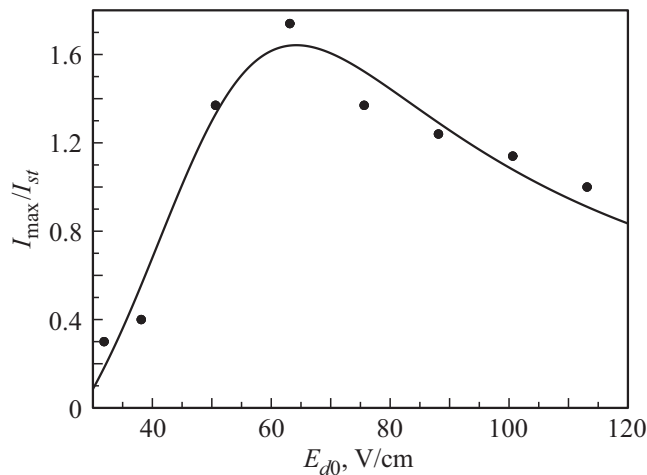


Рис. 3. Зависимость величины максимального всплеска, нормированного на стационарное значение ионного тока, от величины E_{d0} .

На рис. 3 представлена зависимость I_{\max}/I_{st} от величины E_{d0} при фиксированных значениях Δt 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_y 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 Na с образованием 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 Na . Увеличение E от E_{d0} до E_{d1} вызывает изменение пространственного распределения $\rho_+(z)$ и $\rho_-(z)$. При небольших значениях Δt 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 Δt связано не только с кинетикой восстановления равновесного распределения $\rho_+(z)$ и $\rho_-(z)$, но и с накоплением Na на поверхности за время t_{delay} за счет прекращения канала слета Na^+ . Особенности кинетики восстановления $\rho_+(z)$ и $\rho_-(z)$ и адатомов Na могут образовывать локальные максимумы, зависящие от t_{delay} .

Таким образом, изменение эффективности ионизации 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_y 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.