

# Модель отталкивательной десорбции ионов в поверхностной ионизации

© И.И. Пилюгин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: i.pilyugin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 4 июля 2023 г.  
В окончательной редакции 2 ноября 2023 г.  
Принято к публикации 16 ноября 2023 г.

Построена модель десорбции ионов с поверхности полупроводника  $\text{Na}_x\text{Au}_y$  в предположении отталкивания ионов от двойного электрического слоя зарядов плотности  $\rho$  на поверхности, образующегося при слабом тянущем электрическом поле  $E$ . Показано, что в образовании двойного электрического слоя зарядов на поверхности не принимают участия носители из объема полупроводника. Новая модель десорбции ионов подтверждается обнаруженной экспериментальной зависимостью выхода ионов от температуры.

**Ключевые слова:** поверхностная ионизация, двойной электрический слой на поверхности, модель десорбции ионов.

DOI: 10.61011/JTF.2024.01.56914.165-23

## Введение

В работе [1] описаны эксперименты по поверхностной ионизации (ПИ) органических молекул с большим потенциалом ионизации  $V \sim 10 \text{ eV}$  с поверхности полупроводника  $\text{Na}_x\text{Au}_y$ . Согласно представлениям „классической“ ПИ [2], вероятность такого процесса равна нулю, однако наблюдается выход ионов, сравнимый с выходом щелочных ионов.

К другим особенностям указанного процесса относятся:

- 1) симбатность выхода ионов органики и ионов  $\text{Na}^+$  [1];
- 2) эффект значительного уширения массовой линии  $\text{Na}^+$  в спектрах ПИ;
- 3) выход большого числа ионов при аномально низких температурах;
- 4) повышение температуры десорбирующихся ионов в сравнении с температурой образца.

Из частного сообщения одного из авторов эксперимента [3] следует, что наблюдается выход ионов при  $T = 300 \text{ K}$ . Конструкция экспериментальной установки не позволяет провести исследования выхода ионов при более низких температурах.

Следует отметить изменение спектров ПИ органических молекул с поверхности  $\text{Na}_x\text{Au}_y$  [4,5]. Спектры приближаются по сложности к спектрам ударной ионизации этих молекул электронами.

В работе предлагается модель десорбции ионов. Модель основана на представлениях о выталкивании положительных ионов положительным зарядом поверхности полупроводника, который создается двойным электрическим слоем (ДЭС), возникающим под действием слабого тянущего электрического поля  $E$ .

## 1. Модель десорбции

Рассмотрим поверхность полупроводника в тянущем электрическом поле, создающем ДЭС-диполей в плоскости, перпендикулярной действующему полю  $E$ . Среднее расстояние между диполями обозначим  $a_0$ . Вычислим зависимость напряженности поля диполей  $E(R)$  без учета напряженности тянущего поля в зависимости от расстояния  $R$  до заряженной плоскости ДЭС (рис. 1).

Рассмотрим заряженный ион, находящийся на расстоянии  $R$  от заряженной плоскости. На этот заряд действует поле диполей  $\vec{d} = e\vec{\Delta x}$ , находящихся в ДЭС, где  $e$  — заряд электрона,  $\vec{\Delta x}$  — расстояние между зарядами разного знака. Расстояние между ионом и действующим диполем обозначим  $r$ , угол между  $\vec{r}$  и  $\vec{R}$  обозначим  $\theta$ . Тогда напряженность поля, создаваемая зарядом в месте расположения иона равна:

$$\vec{E}_\theta = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{3\vec{r}(\vec{r}, \vec{d})}{r^5} - \frac{\vec{d}}{r^3} \right], \quad (1)$$

где  $\epsilon_0$  - электрическая постоянная.

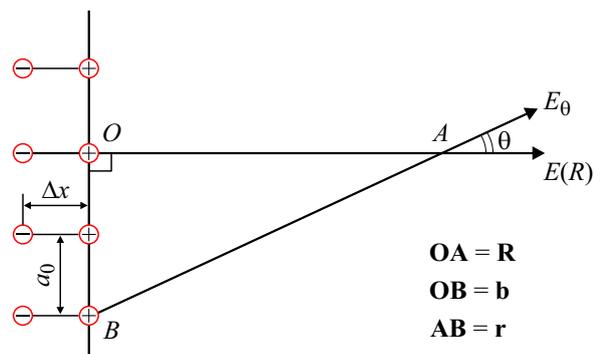


Рис. 1. К вычислению поля ДЭС ориентированных диполей.

Число зарядов, находящихся на расстоянии  $b$  в плоскости поверхности при достаточно больших  $\theta$ , вычисляется

$$N(\theta) \approx \frac{2\pi b}{a_0} = \frac{2\pi}{a_0} R \operatorname{tg}(\theta) = \frac{2\pi R}{a_0} \frac{\sin(\theta)}{\cos(\theta)}. \quad (2)$$

Вычислим модуль вектора  $\vec{E}_0$ , действующий вдоль перпендикулярной оси к поверхности

$$\begin{aligned} E_0 = E_\theta \cos(\theta) &= \frac{d}{4\pi\epsilon_0} \frac{\cos^5(\theta)}{R^3} \left[ \frac{3\vec{r}}{|r|} - \frac{\vec{d}}{|d|} \right] = \\ &= \frac{d}{4\pi\epsilon_0} \frac{\cos^5 \theta}{R^3} \vec{e}_d (3 \cos \theta + 3 \sin \theta - 1). \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\vec{e}_d$  — единичный вектор в направлении оси диполя.

Тогда проекция напряженности поля, действующая из угла  $\theta$  на направление  $R$ , равна

$$\begin{aligned} E_R = E_0 N(\theta) &= \frac{d \vec{e}_d \cos^4 \theta \sin \theta}{2\epsilon_0 R^2 a_0} \times \\ &\times (3 \cos(\theta) + 3 \sin(\theta) - 1). \end{aligned} \quad (4)$$

Напряженность поля, действующая на ион, вычисляется интегрированием  $E_R$  по углу  $\theta$  от  $-\pi/2$  до  $+\pi/2$ :

$$E(R) = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} E_R \frac{d\theta}{\pi} = \frac{d \cdot 0.5890486}{2\pi\epsilon_0 R^2 a_0}. \quad (5)$$

Отсюда получаем формулу зависимости потенциала от расстояния  $R$ :

$$\begin{aligned} \Delta V(R) &= - \int_{R_0}^{R_\infty} E(R) dR = \\ &= \frac{d \cdot 0.5890486}{2\pi\epsilon_0 a_0} \left[ \frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_0} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

## 2. Оценка величины $a_0$

Из формул (5) и (6) следует, что ДЭС в модели описывается величиной  $\beta = \Delta x / a_0$ , т.е. отношением толщины ДЭС к среднему расстоянию между ориентированными диполями. Из экспериментальных данных [1] мы знаем, что  $\Delta V$  оценивается величиной  $\sim 10$  В. Тогда из формулы (6) следует

$$\beta = \frac{2\pi\epsilon_0 R_0 \Delta V}{0.5890486 \cdot e}. \quad (7)$$

Полагая, что  $R_0 \approx 5 \text{ \AA}$  и  $\Delta x \approx 5 \text{ \AA}$  и ионы отталкиваются от эффективных зарядов поверхности, получаем, что среднее расстояние между диполями составляет  $\approx 15 \text{ \AA}$ . Это косвенно подтверждается тем, что в экспериментах [4,5] наблюдается спектр ПИ, приближающийся по сложности к спектру ударной ионизации электронами.

## 3. Независимое подтверждение существования двойного электрического слоя на поверхности полупроводника

$\text{Na}_x\text{Au}_y$  является собственным полупроводником, что следует из способа его получения напылением в высоком вакууме атомов Na на поверхность золота. Ширина запрещенной зоны полупроводника составляет  $E_g \sim 2.3 \text{ eV}$  с работой выхода  $\phi \sim 4.8 \text{ eV}$ , совпадающей с работой выхода золота. Вычислим плотность числа носителей заряда в объеме полупроводника при температуре  $T = 1100 \text{ K}$  по формуле:

$$p = 2 \cdot \left( \frac{m_e k T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp \left( - \frac{E_g}{2kT} \right), \quad (8)$$

где  $m_e$  — масса электрона,  $k$  — постоянная Больцмана. Предположим, что расстояние между зарядами противоположного знака составляет  $\Delta x \sim 5 \text{ \AA}$  и  $a_0 \sim 50 \text{ \AA}$ . Тогда в объеме  $V_a = a_0^2 \cdot L$ , где  $L \sim 100 \text{ \AA}$  (толщина полупроводника), содержится не более  $2 \cdot 10^{-4}$  носителей заряда. Следовательно, объем полупроводника не участвует в создании ДЭС на поверхности.

Атомы Na легко ионизируются на поверхности полупроводника  $\text{AuNa}$  так как  $V - \phi = 5.14 - 4.8 \text{ eV} = 0.34 \text{ eV} > kT \approx 0.1 \text{ eV}$ , где  $V$  — потенциал ионизации атомов Na.

В работе [6] на рис. 1 приведен график зависимости выхода ионов  $\text{Na}^+$  с поверхности полупроводника  $\text{Na}_x\text{Au}_y$  для различных температур. Он качественно отличается от типичных графиков ПИ [2]. Методом оптимизации параметров кривой мы получили кривую зависимости выхода ионов с поверхности от температуры:

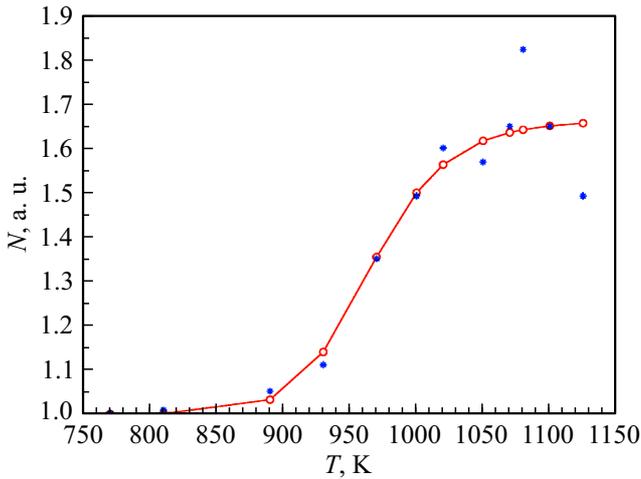
$$\frac{I}{I_0} = \frac{B}{1 + A^{-1} \cdot \exp \left( \frac{V - \phi}{kT} \right)^2} + 1. \quad (9)$$

где  $I/I_0$  — выход ионов в относительных единицах при следующих значениях параметров:  $B = 0.664$ ,  $A^{-1} = 5.725 \cdot 10^{-8}$  (рис. 2). Сравним функцию (9) с кривой Саха-Ленгмюра, описывающей выход ионов „классической“, ПИ. Отличие от Саха-Ленгмюра:

а) экспоненциальный фактор является квадратичной функцией от  $(V - \phi)/kT$ ,

б) значение параметра  $A$ , отвечающее отношению числа ионизированных состояний системы к нейтральным, крайне велико.

Анализ показывает, что функции (9) соответствует ионизация сразу двух атомов Na на поверхности. Значение  $A$  отвечает модели отталкивательной десорбции, разработанной и описанной в разд. 1 настоящей работы. Кривая выхода ионов не противоречит модели отталкивания иона  $\text{Na}^+$  от ДЭС ориентированных диполей.



**Рис. 2.** Зависимость выхода ионов  $\text{Na}^+$  с поверхности  $\text{Na}_x\text{Au}_y$  от температуры подложки. Подгоночная кривая обозначена непрерывной красной линией. Экспериментальные точки закрашены синим.

#### 4. Модель возникновения ДЭС у поверхности

Предположим, что под воздействием внешнего электрического поля  $E$  активно идет процесс переноса заряда с атомов Na на атомы Au. Можно ввести безразмерный параметр

$$\left(\frac{\hbar c}{k_B T}\right) \left(\frac{eE}{k_B T}\right) \quad (10)$$

для описания этого процесса. Вычислим по формуле (10) значение  $E_2$ , при котором параметр равен единице при температуре эксперимента  $T = 1100 \text{ K}$ , и сравним с экспериментальными данными рис. 3 [7]. В результате получается  $E_2 \approx 8000 \text{ V/m}$ . При этом значении поля завершается процесс перестройки поверхности полупроводника и появляется первое уширение спектральной линии  $\text{Na}^+$ .

Предположим, что атомы Na на поверхности  $\text{Na}_x\text{Au}_y$  могут находиться в трех устойчивых положениях:

- 1) атом Na находится на поверхности полупроводника над атомом Au,
- 2) атом Na составляет верхний слой поверхности полупроводника, соединяется с четырьмя атомами Au в верхнем слое и одним атомом Au второго слоя,
- 3) атом Na находится во втором слое поверхности полупроводника, а атом Au из первого слоя над ним отсутствует.

Десорбция атомов Na из этих трех мест расположения на поверхности приводит к уширению спектральной линии Na из-за существенного различия в энергии связи Na с поверхностью в указанных трех случаях.

Если считать, что все атомы Na на поверхности участвуют в переносе заряда, то среднее значение расстояния между диполями на поверхности  $a_0 \approx 2a$ , где

$a$  — межатомное расстояние между плоскостями кристаллической решетки, характеризует процесс переноса заряда. У поверхности полупроводника образуется ДЭС диполей толщиной  $a$  под действием слабого тянущего поля  $E$  и температуры  $T$ , что хорошо согласуется с моделью десорбции из разд. 1. Перенос заряда во внутренние атомные плоскости полупроводника происходит при увеличении поля  $E$ , и параметр  $d$  в модели десорбции растет.

Попробуем прояснить физический смысл введенного безразмерного параметра (формула (10)). Выразим  $\hbar c$  через постоянную тонкой структуры  $\alpha$ . Умножим и разделим на  $\Delta x$  — расстояние между зарядами разного знака двойного электрического слоя. Тогда легко получим выражение

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hbar c}{k_B T}\right) \left(\frac{eE}{k_B T}\right) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{eE}{(k_B T)^2} \cdot \frac{1}{\alpha} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\Delta x} \\ &\times \frac{e\Delta x E}{(k_B T)^2} \cdot \frac{1}{\alpha} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\Delta x} \cdot \frac{d \cdot E}{(k_B T)^2} \cdot \frac{1}{\alpha}, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $d$  — дипольный момент. Отсюда видно, что введенный параметр характеризует двойной электрический слой на поверхности, индуцированный приложенным электрическим полем.

Из формулы (11) видно, что ДЭС играет роль точечного заряда, действующего на второй заряд.

И, наконец, рассмотрим связь коэффициента подвижности заряда с коэффициентом диффузии заряда

$$\mu = \frac{eD}{k_B T}. \quad (12)$$

Тогда

$$\mu E = \frac{eE}{k_B T} \cdot D = v = \frac{a}{\Delta t}. \quad (13)$$

Можно оценить значение  $D$  из измерений:  $\Delta t = 16 \text{ s}$  при  $E = 2500 \text{ V/m}$  на рис. 6 из работы [1], где  $a \approx 5 \text{ \AA}$ . Получаем  $D \approx 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$  при  $T = 1100 \text{ K}$ .

#### 5. Повышение температуры десорбировавшихся ионов

В рамках разработанной модели десорбции можно оценить температуру десорбировавшихся ионов. Для этого рассмотрим десорбирующийся ион на поверхности полупроводника. Гамильтониан этого иона имеет вид

$$H = \frac{mv^2}{2} + q\Delta V(R). \quad (14)$$

Отсюда легко вычисляется скорость иона вдали от поверхности:

$$v = v_0 + \sqrt{\frac{2}{m} \int_0^\infty dx \sqrt{q\Delta V(x)}}, \quad (15)$$

где для  $\Delta V(R)$  взято выражение (6). Подставляя значения параметров, оцениваем температуру ионов в  $T \sim 2000 - 3000$  К.

## 6. Обсуждение результатов

На основе модели объясняется симбатность выхода ионов органики и ионов Na, поскольку в модели десорбция зависит только лишь от соотношения значений потенциала поверхности и потенциала ионизации молекулы. Богатство спектра ПИ органики тоже описывается нашей моделью, так как порог десорбции ионов достаточно высок и десорбируются все ионы с потенциалом ионизации ниже порога.

Создание ДЭС на поверхности является хорошо изученным явлением [8,9]. Удивительным является изменение полярности ДЭС на поверхности под действием слабого тянущего поля  $E$ . Можно выдвинуть гипотезу о том, почему это происходит. Дело в том, что Na и Au сильно различаются по своей электроотрицательности. Au обладает самой большой электроотрицательностью из металлов — 2.84. Na, как и другие щелочные металлы, обладает небольшой электроотрицательностью  $\sim 0.7$ , поэтому он с легкостью отдает валентный электрон Au. В итоге на поверхности образуется ДЭС аномальной полярности. Заметим, что для реализации эффекта потребовалось создать условия сверхглубокого вакуума.

## Заключение и выводы

Разработанная модель отталкивательной десорбции ионов в ПИ предполагает создание ДЭС ориентированных диполей на поверхности специально созданного полупроводника. Работы по ПИ сложных органических соединений с поверхности  $Na_xAu_y$ , предпринятые в последнее время [4,5], утверждают актуальность исследований в данной области поверхностных явлений. В дальнейшем желательно определить свойства ДЭС: зависимость от температуры поверхности и величины тянущего поля и проверить соответствие формулы (10) эксперименту.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин. ЖТФ, **83** (6), 51 (2013).
- [2] Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. *Поверхностная ионизация* (Наука М., 1969) 432 с.
- [3] М.В. Кнатько. *Частное сообщение* (2022)
- [4] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин. ЖТФ, **92** (3), 481 (2022).
- [5] M.V. Knat'ko, M.N. Lapushkin. *Rapid Commun. Mass Spectrom*, **35** (17), e9144 (2021).

- [6] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин. Письма в ЖТФ, **41** (8), 43 (2015).
- [7] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин. Письма в ЖТФ, **44** (16), 20 (2018).
- [8] Я.И. Френкель. Журн. Рус. физ.-хим. общества. Часть физическая, **49**, 100, (1917).
- [9] Я.И. Френкель. Журн. Рус. физ.-хим. общества. Часть физическая, **50**, 5 (1918).