

02;11;12

Термостимулированная десорбция ионизированных частиц с поверхности сплава Na/Au, активированного кислородом

© М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Lapushkin@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 8 декабря 2003 г.)

Обнаружена способность нагретой пленки поверхностного сплава Na/Au, выращенной на золотой подложке, эффективно термодесорбировать многоатомные положительные ионы, образующиеся при поступлении на поверхность органических молекул и кислорода. Масс-спектрометрически исследована ионизация молекул диэтиламина на этом термоэмиттере. Выявлены особенности гетерогенных процессов формирования многоатомных комплексов и термодесорбции кластерных ионов. Предложена модель, объясняющая эффективную термодесорбцию ионов с поверхности сплава, являющегося широкозонным полупроводником.

Поверхностные сплавы, образующиеся в процессе адсорбции атомов щелочных металлов (Cs, Rb, K, Na) на золоте, являются предметом многочисленных и разносторонних исследований в течение длительного времени. Показано, что свойства этих сплавов существенно отличаются от свойств других интерметаллических соединений. Так, сплав CsAu является электронным полупроводником с запрещенной зоной $\cong 2.6$ eV и имеет кристаллическую структуру, аналогичную CsCl [1].

Мы исследуем взаимодействие в вакуумных условиях атомов щелочных металлов с металлическим золотом, направляя на нагретую Au подложку в диапазоне температур $T = 700-1250$ K потоки щелочных атомов $\nu = 10^{11}-10^{13}$ cm⁻² · s⁻¹. Известно, что при $T \leq 300$ K для инициирования реконструкции поверхности металлического золота и формирования поверхностного сплава Alk/Au (Alk — атом щелочного металла) требуется первичное накопление адсорбата с поверхностной концентрацией Θ в пределах нескольких десятых монослоя [2]. При повышенных T подложки время жизни адатомов Alk на поверхности Au мало и обратный поток термодесорбции частиц с поверхности в вакуум существенно уменьшает равновесную величину Θ . Однако в наших опытах наблюдались формирование сплавов Alk_xAu_y на поверхности Au и ряд специфических эффектов, определяемых электронными свойствами и структурой этих сплавов. Так, наличие на поверхности золота сплава Alk_xAu_y существенно снижает скорость сублимации атомов Au, увеличивает коэффициент диффузии в сплаве атомов Al в сравнении с этими величинами для чистого металла [3,4]. Наблюдается фотостимуляция диффузии атомов Alk в сплаве [5-7]. В системах Na_xAu_y [4] и K_xAu_y [8] методами поверхностно-ионизационной масс-спектрометрии изучено формирование и разрушение поверхностных сплавов. Показано, что Na_xAu_y и K_xAu_y обладают свойствами широкозонных полупроводников с шириной запрещенной зоны 2.6–2.8 eV [7], близкой определенной для сплава CsAu.

Здесь мы приводим результаты экспериментов, показывающих, что на нагретой поверхности сплава Na/Au,

активированной кислородом, при поступлении на нее молекул аминов происходит термическая ионизация образующихся многоатомных частиц и десорбция положительных ионов. Эффективность ионообразования в этом случае приближается к получаемой для алкиламинов в поверхностно-ионизационной масс-спектрометрии при применении термоэмиттеров из окисленных тугоплавких металлов.

Опыты проводились в установке, описание которой дано ранее [4]. Методика очистки подложки, золотой ленты (99.99%) от первичных примесей и реконструкции ее поверхности, приводящей к получению однородной по термоэмиссионным свойствам структуры с работой выхода $\phi_{Au} = 4.7 \pm 0.1$ eV, изложена в [5]. Методика формирования поверхностного сплава Na_xAu_y на золоте приведена в [4,5]. В качестве пробного органического соединения был взят диэтиламин [(C₂H₅)₂NH]. Чистота исходного вещества была подтверждена масс-спектрометрически, сравнением полученных масс-спектров ионизации электронами со справочными данными масс-спектров молекул диэтиламина (ДЭА) [9]. Поверхностная ионизация ДЭА, равно как и других алкиламинов на эмиттерах из чистых и окисленных тугоплавких металлов, досконально изучена [10,11]. Масс-спектр поверхностной ионизации ДЭА состоит в основном из ионизированных продуктов реакций гетерогенного термораспада молекул (M) с отрывом водорода (M–H)⁺ или метильного радикала (M–CH₃)⁺. При понижении T наблюдаются протонированные ионы (M + H)⁺.

В нашем случае на поверхности чистого золота, нагретого до $T = 1000-1250$ K, ионизировались атомы щелочных металлов, при этом температурные зависимости токов положительных ионов совпадали с предсказываемыми зависимостями теорией поверхностной ионизации [12] в соответствии с отношением $(eU - \phi)/kT$, где eU — энергия ионизации частицы. Напуск кислорода до давления $P_{O_2} \leq 5 \cdot 10^{-6}$ Торр не сказывался заметно на величине и на температурных зависимостях токов, т.е. термоэмиссионные свойства Au эмиттера

сохранялись в атмосфере O_2 . Поступление молекул ДЭА ($P \sim 1-2 \cdot 10^{-7}$ Torr) на эмиттер в исследованном диапазоне T не приводило к появлению новых линий в масс-спектре поверхностной ионизации при достигнутой экспериментальной чувствительности, т.е. термическая ионизация ДЭА не наблюдалась. Продукты гетерогенной диссоциации молекул ДЭА на металлах имеют высокие энергии ионизации ($eU > 7$ eV) [10] в сравнении с ϕ металлов, и для получения измеримых ионных токов требуется повышение T эмиттера до величин, существенно превышающих температуру плавления Au.

О динамике формирования многослойной пленки поверхностного сплава судили по изменению сопротивления ленты R при $T = \text{const}$ и нанесении на поверхность атомов Na. Оценка толщины пленки NaAu позволяет заключить, что напылением можно формировать поверхностное покрытие $\sim 2-3$ нм.

При нагревании Au ленты с планкой сплава NaAu на поверхности в интервале температур $1000 \leq T \leq 1250$ К регистрируется термостимулированная десорбция ионов Na^+ , связанная с термодеструкцией сплава. При $T \leq 1100$ К ток собственной термоэмиссии Na^+ мал. Поток атомов Na, направленный из внешнего источника на покрытую сплавом поверхность эмиттера, приводит к существенно меньшему приросту тока Na^+ в сравнении с током, получаемым при тех же условиях (T эмиттера, ν атомов) с поверхности чистого золота. Этот факт мог бы служить указанием на то, что $\phi_{NaAu} \ll \phi_{Au}$ при условии, что поверхностная ионизация является единственным процессом ионообразования в рассматриваемом случае. Однако это утверждение противоречит произведенным нами в [3] измерениям изменений работы выхода Au в процессе формирования сплава NaAu. Выполненные в ходе вышеупомянутых экспериментов измерения ϕ методом контактной разности потенциалов [12] показали, что формирование сплава связано с постепенным ростом минимального значения работы выхода ϕ_{\min} на $\Delta\phi_{\min} \approx 0.4$ eV при достижении стабильного покрытия металла сплавом.

Напуск в камеру молекул ДЭА не приводил к появлению новых масс-линий в спектре термоионной эмиссии с поверхности NaAu.

Существенное изменение термоэмиссионных и каталитических свойств сплава вызывало поступление на его поверхность кислорода $P_{O_2} \sim 2-3 \cdot 10^{-6}$ Torr. На начальных стадиях формирования сплава совместное поступление на подложку атомов Na и молекул O_2 приводило первоначально к полному прекращению термоэмиссии Na^+ и затем к постепенному росту ионного тока до величин, намного больших (до 300 раз при $T = 1100$ К), чем были получены до экспозиции эмиттера в кислороде. В предположении того, что термическая десорбция ионов Na^+ определяется процессом поверхностной ионизации, наблюдаемое увеличение эмиссии ионов указывает на рост ϕ_{\max} на величину $\Delta\phi_{\max} \approx 0.5-0.6$ eV. Такое возрастание ϕ должно было бы привести к практически 100%-ной вероятности термодесорбции натрия в виде ионов Na^+ . Этот ток, однако,

был меньше получаемого первоначально при эмиссии ионов с чистого золота. В случае сформированного многослойного покрытия NaAu присутствие кислорода на поверхности вызывало уменьшение термоэмиссионного тока ионов Na^+ . По-видимому, в атмосфере O_2 происходит существенное изменение состава и структуры эмиттера, затрагивающее как его поверхность, так и приповерхностные слои (о разрушении поверхности сплавов AlkAu под действием кислорода известно [13]).

Следствием изменения свойств поверхности сплава под влиянием кислорода стало превращение нагретой ленты в эффективный термоионизатор органических соединений, поступающих на поверхность из внешнего источника. Так, на поверхности эмиттера молекулы ДЭА претерпевали термокatalитические превращения, при этом часть продуктов гетерогенного катализа десорбировалась в виде ионов. Так же как и в случае поверхностной ионизации молекул ДЭА на окисленном вольфраме [14], в масс-спектре термической ионизации на сплаве имелись линии ионизированных радикалов, образующихся в результате потери первичной молекулой ($M = 73$ u) атома H ($m = 72$ u) и радикала CH_3 ($m = 58$ u). Однако в отличие от эмиттеров из окисленных тугоплавких металлов [15] исследуемый эмиттер эффективно ионизировал многочисленные продукты реакций ассоциации, протекающих на его поверхности. В реакциях ассоциации участвуют продукты распада первичных молекул ДЭА, присутствующие в поверхностном слое эмиттера атомы O, а также Na в ионизированном или нейтральном состоянии. Во-первых, регистрируется ток ионов с массой $m = 86$ u, образующихся в процессе замещения $H \rightarrow CH_3$ в радикале (M-H). Кроме того, регистрируются продукты ассоциации $[(C_2H_5)_2N(CH_2)_nNa]^+$, а также серии ионов $[C_2H_5(CH_2)_nNHONa]^+$ и $[C_2H_5(CH_2)_nNHNa]^+ \cdot H_2O$, где множитель n изменяется в пределах $1 \leq n \leq 8$. Токи ассоциативных ионов уменьшаются с увеличением множителя n . Термодесорбция ионизированных комплексов с поверхности сплава происходит и при высоких температурах $T > 1100$ К. В случае поверхностной ионизации на окисленных тугоплавких металлах ассоциативные ионы, продукты гетерогенных реакций протонирования молекул, наблюдают лишь при низких температурах эмиттера $550 < T < 900$ К.

Относительные интенсивности ионных токов и их температурные ходы существенно зависят от условий эксперимента (поступления на поверхность потоков O_2 и Na или их отсутствия). В таблице приведены основные линии в масс-спектре термической десорбции ионов, связанных с адсорбцией молекул ДЭА на активированной кислородом и нагретой до $T = 1100$ К поверхности сплава NaAu при различных экспериментальных условиях. Демонстрируется влияние на величины масс-линий последовательного изменения условий эксперимента: 1 — на поверхность активированного кислородом сплава поступают молекулы ДЭА ($P \sim 1 \cdot 10^{-7}$ Torr), приведенный масс-спектр получен после двухчасового напуска органических молекул; 2 — то же в потоке O_2

Масса u	Предполагаемый состав иона	Потоки на поверхность		
		ДЭА	ДЭА+O ₂	ЖЭА+O ₂ Na
58	CH ₂ =N ⁺ H-C ₂ H ₅	0.02	0.25	0.25
72	CH ₃ -CH=N ⁺ H-C ₂ H ₅	1.0	11.0	10.5
86	CH ₃ -CH=N ⁺ CH ₃ -C ₂ H ₅	0.1	1.1	1.10
97	[C ₂ H ₅ NHCH ₂ ONa] ⁺	0.07	0.9	0.95
99	[C ₂ H ₅ NHCH ₂ Na] ⁺ · H ₂ O	0.06	0.8	0.65
109	[(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ Na] ⁺	0.01	0.15	0.20
113	[C ₂ H ₅ NH(CH ₂) ₂ Na] ⁺ · H ₂ O	0.03	0.50	0.50
123	[(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₂ Na] ⁺	0.01	0.07	0.07
127	[C ₂ H ₅ NH(CH ₂) ₃ Na] ⁺ · H ₂ O	0.01	0.50	0.05
141	[(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₃ Na] ⁺	0.005	0.25	0.04

($P_{O_2} \sim 2 \cdot 10^{-6}$ Торр); 3 — на поверхность направлен поток атомов Na ($\nu \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

Видно, что поступление кислорода на поверхность увеличивает интенсивности всех масс-линий. По-видимому, присутствие O₂ приводит к очистке поверхности от углеродного покрытия, понижающего ϕ эмиттера и уменьшающего его каталитическую активность. В том случае, если бы поверхностная ионизация была единственным процессом, приводящим к эмиссии ионов, рост тока, согласно теории [12], соответствовал бы увеличению ϕ поверхности сплава на $\sim 0.2 \text{ eV}$. Однако термодесорбция ионизированных кластеров при высоких T указывает на радикальное различие между упомянутыми ранее поверхностно-ионизационными эмиттерами и исследуемым в настоящей работе. Участие в формировании ассоциативных продуктов атомов Na, а также молекул H₂O дает основание заключить, что процессы кластерообразования и ионизации связана с наличием на поверхности эмиттера активных центров, ответственных и за образование, и за эмиссию многоатомных ионов. Заметим, что при $T < 1050 \text{ K}$ эмиссия ионов Na⁺ практически не регистрируется, в то время как атомы натрия входят в состав поверхностного слоя и присутствуют в кластерных ионах, ток которых регистрируется при $T < 800 \text{ K}$. Поступление на поверхность атомного потока Na оказывает малое в сравнении с кислородом влияние на интенсивность выхода ионизированных кластеров. По-видимому, плотность потока Na не меняет существенно концентрацию щелочного металла в поверхностном слое сплава. Кроме того, следует учесть, что пленке сплава, проявляющей свойства широкозонного полупроводника, происходит процесс термической ионизации атомов щелочного металла на границе раздела сплав-металлическое золото с последующим выходом ионов на поверхность [8]. Возможно, что ионы, выходящие на поверхность пленки из толщи слоя, являются активными заряженными центрами и участвуют в процессах электронного обмена с поступающими в зону их действия частицами. Результаты электронных переходов проявляются в образовании радикалов, кластеров и их ионизации.

Отметим, что эффективность ионизации радикалов M-H и M-CH₃ в исследуемой нами ионизационной

системе близка к полученной для этих же продуктов распада молекул ДЭА на эффективных поверхностно-ионизационных эмиттерах из окисленного вольфрама [10,11]. Однако максимальная эффективность ионообразования у этих эмиттеров реализуется в разных диапазонах температур: эмиттер на основе Alk/Au сплава имеет наибольшую эффективность при $T > 1000 \text{ K}$, а эмиттеры из окисленных тугоплавких металлов — в диапазоне $650 < T < 750 \text{ K}$.

Таким образом, на основе широкозонного полупроводника, сплава Alk/Au, создан эффективный термоэмиттер органических ионов. К его особенностям относится способность к образованию кластеров из продуктов разложения исходных молекул с участием атомов щелочных металлов; при этом процесс кластеризации происходит при высоких температурах.

Гетерогенные процессы, приводящие к генерации кластеров и термоэмиссии ионов, требуют дальнейшего изучения, так как от них зависит селективность ионизации индивидуальных органических соединений.

Работа поддержана Российской программой „Поверхностные атомные структуры“ (проект ГК № 1152).

Список литературы

- [1] Spicer W.E., Sommer A.H., White J.G. // Phys. Rev. 1959. Vol. 115. N 1. P. 57–62.
- [2] Skottke-Klein M.S., Boettcher A., Imbeek R. // Thin Solid Films. 1991. Vol. 203. P. 131–145.
- [3] Knat'ko M.V., Paleev V.I., Zandberg E.Ya. // Phys. Low-Dim. Struct. 1996. N 7/8. P. 27–32.
- [4] Knat'ko M.V., Paleev V.I., Lapushkin M.N. // Phys. Low-Dim. Struct. 1998. N 5/6. P. 85–92.
- [5] Зандберг Э.Я., Пелехатый И.Д., Суцких М.М. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 19. С. 15–20.
- [6] Кнат'ко М.В., Палеев В.И., Лапушкин М.Н. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 10. С. 104–107.
- [7] Кнат'ко М.В., Лапушкин М.Н., Палеев В.И. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 10. С. 108–111.
- [8] Knat'ko M.V., Lapushkin M.N., Paleev V.I. // Phys. Low-Dim. Struct. 1999. N 9/10. P. 85–94.
- [9] Каталог сокращенных масс-спектров. Новосибирск: Наука, 1981. С. 17.
- [10] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1425–1445.
- [11] Rasulev U.Kh., Zandberg E.Ya. // Progr. Surf. Sci. 1988. Vol. 28. N 3/4. P. 181–412.
- [12] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 432 с.
- [13] Chaturvedi S., Rodriguez J.A. // Surf. Sci. 1988. Vol. 401. N 2. P. 282–295.
- [14] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х., Шарпудинов М.Р. // Теорет. эксп. химия. 1971. Т. 7. Вып. 3. С. 363–369.
- [15] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х., Халиков Ш.М. // ЖТФ. 1976. Т. 46. Вып. 4. С. 832–838.