

УДК 538.971, 53.097

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПЛЕНКЕ NaAu_y НА ЕЕ ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА

М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин

ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН»

194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26

Lapushkin@ms.ioffe.rssi.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.245

Аннотация: Исследована зависимость тока ионов натрия во внешнем электрическом поле с поверхности золота, покрытого пленкой NaAu_y , от времени его экспозиции в электрическом поле большей напряженности. Предложена модель связывающая кинетику восстановления тока ионов после изменения напряженности электрического поля с перераспределением положительных и отрицательных зарядов в объеме NaAu_y под действием внешнего электрического заряда.

Ключевые слова: адсорбция, щелочные металлы, золото, интерметаллические соединения, термическая десорбция атомов и ионов, поверхностная ионизация.

Интерметаллические соединения золото-щелочной металл могут быть широкозонными ионными полупроводниками, в которых золото выступает в роли аниона [1]. В соответствии с расчетами [2-5] в соединениях Me_xAu_y валентная зона полупроводника сформирована $\text{Au } 5d$ и $\text{Au } 6s$ состояниями, а распределение электронной плотности между остовами атомов золота и щелочного металла имеет избыток электронной плотности у атомов золота и недостаток у атомов натрия. Зависимость электронного строения полупроводника от количества натрия в соединении обеспечивает изменчивость эмиссионных свойств эмиттеров ионов, изготовленных из интерметаллидов.

Настоящая работа продолжает цикл работ по исследованию процессов формирования ультратонких пленок полупроводника Me_xAu_y при высоких температурах [6-10], а также по изучению влияния на их каталитические и эмиссионные характеристики внешних воздействий, таких как напыление на поверхность атомов и молекул, внешнее электрическое поле, световое воздействие и радиационное облучение [7-13]. При термоэмиссии ионов поверхность и приповерхностная область полупроводника принимают участие в обмене зарядами и частицами, установлении локальных равновесий концентраций частиц и зарядов при заданных внешних условиях: поток частиц на поверхность и внешнее электрическое поле. В работах [7-10] было изучено влияние электрического поля на десорбцию ионов с поверхности пленки NaAu_y , которое объяснялось в рамках модели влияния электрического поля на диффузионные процессы ионов натрия в пленке. При напылении атомов Na на ленту при $T = 1000 - 1250$ К одновременно протекает ряд процессов:

образование интерметаллида $NaAu_y$ со стехиометрией близкой к $NaAu_y$, приводящее к увеличению электронной плотности около атомов Au , разрушение сплава с выходом натрия на поверхность и десорбция ионов Na^+ с локализацией электронов на золотой подрешетке $NaAu_y$. Ионы щелочного металла и отрицательные заряды, локализованные на атомах золота, могут разнонаправлено независимо друг от друга диффундировать внутри пленки, определяя диффузионные процессы обмена частиц и зарядов между поверхностью и объемом пленки. Соотношение скоростей генерации сплава и десорбции частиц, а также обмена ионами между поверхностью и объемом определяет локальные концентрационные и зарядовые равновесные состояния, которые отвечают эмиссионным характеристикам системы. Десорбция с поверхности частиц рассматривалась в рамках представлений поверхностной ионизации (ПИ), а именно слет ионов определялся концентрацией щелочного металла на поверхности и работой выхода поверхности [14]. Одновременно с этим были добавлены в модель влияние n и p носителей заряда, которые должны генерироваться в полупроводнике при высоких температурах, а также влияние на электронный обмен с адсорбированными частицами.

Работы проводили в статическом магнитном масс-спектрометре с разрешением 200 по основанию пика, в котором источником ионов служила золотая лента с чистотой 99,99, покрытая пленкой $NaAu_y$ толщиной сотни атомных слоев. Детально методика формирования пленки приведена в [7, 8]. Образованная на золотой ленте пленка обладает высокой термической стабильностью в течение десятков часов при $T=1250\text{ K}$. Опыты проводили в основном в атмосфере кислорода при давлении при $1\div 1,5\cdot 10^{-6}$ Торр с целью предотвращения накопления на поверхности эмиттера углеродных образований. Внешнее электрическое поле прикладывали к ленте путем подачи разницы потенциалов между лентой и первым электродом ионной фокусирующей линзы масс-спектрометра. Ионная фокусирующая система масс-спектрометра обеспечивала сбор десорбирующихся с поверхности ленты ионов при напряженностях электрического поля тянущего положительные ионы от 3 до 200 В/см. Эксперименты проводили при температуре ленты $T=1150\text{ K}$ в потоке натрия $\nu=10^{12}\text{ см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$. Измерялся поток ионов Na^+ , десорбирующихся с поверхности ленты.

При включении электрического поля тянущего положительные ионы регистрировали десорбирующиеся с ленты ионы натрия. Установление постоянного значения ионного тока I натрия свидетельствовало о достижении концентрационного и зарядового равновесия эмиссионной системой. Форма и положение масс линии натрия оставалась неизменной

во всех экспериментах. После установления постоянного значения ионного тока натрия I_{st} до 10 раз увеличивали напряженность электрического поля на время Δt , после чего напряженность электрического поля возвращали к исходному значению.

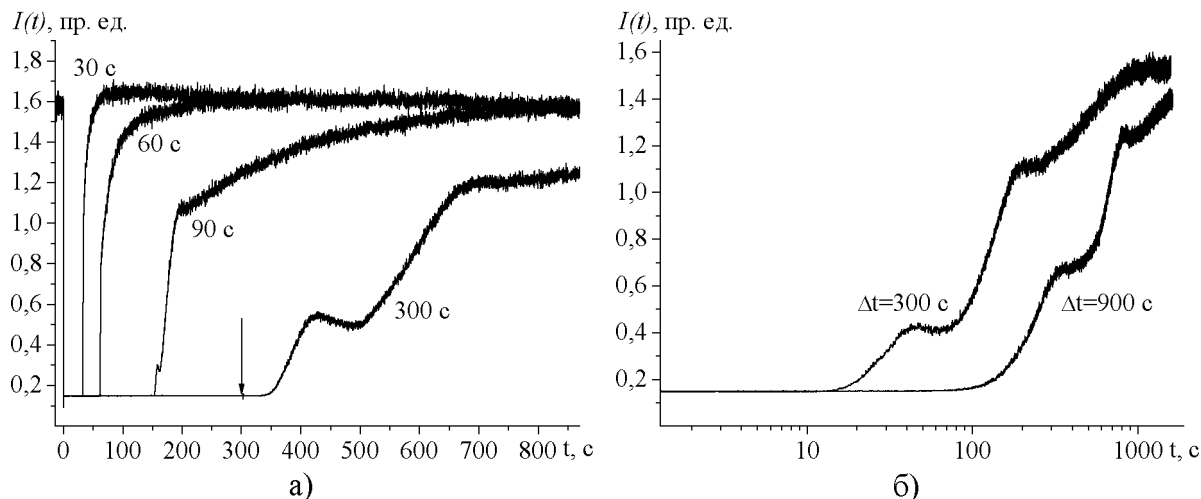


Рис. 1 а) Зависимость тока ионов Na^+ при $E_{d_0} = 12,5$ В/см от времени при увеличении вытягивающего напряжения до $E_{d_1} = 125$ В/см на время задержки Δt . Момент времени $t = 0$ с соответствует подаче $E_{d_1} = 125$ В/см. Стрелкой показано время возврата значения вытягивающего напряжения к $E_{d_0} = 12,5$ В/см при $t = 300$ с. б) Зависимость тока ионов Na^+ при $E_{d_0} = 12,5$ В/см от времени после выдержки ленты с приложенным вытягивающим напряжением $E_{d_1} = 125$ В/см на время задержки Δt . Момент времени $t = 0$ с соответствует подаче $E_{d_0} = 12,5$ В/см.

На рис. 1 а представлены зависимости I в вытягивающем поле $E_{d_0} = 12,5$ В/см от времени после выдержки ленты в течение $\Delta t = 30 - 300$ с при значении напряженности электрического поля $E_{d_1} = 125$ В/см. Возвращение исходного значения напряженности электрического поля $E_{d_0} = 12,5$ В/см приводило к появлению тока эмиссии положительных ионов натрия $I(t)$. При $\Delta t < 150$ с возврат к E_{d_0} приводил к мгновенному и резкому всплеску тока Na^+ . Величина всплеска уменьшалась с ростом Δt . Достижение I_{st} происходило за время $t \approx 800$ с. При $\Delta t > 150$ с изменялась форма кривой, а также наблюдалась задержка появления ионного тока после возврата напряженности электрического поля в начальное значение. Начиная с $\Delta t = 150$ с в зависимости $I(t)$ появлялся небольшой пик. Дальнейшее увеличение Δt приводило к четкому проявлению этого пика и появлению новых пиков по мере достижения $I(t)$ стационарного значения. Также с увеличением Δt время достижения стационарного значения тока

увеличивалось. С увеличением Δt увеличивалось время задержки появления ионного тока, достигая при $\Delta t = 900$ с $t_{delay} = 100$ с (см. рис. 1 б).

Время задержки зависело не только от Δt , но и от разницы между E_{d_0} и E_{d_1} . На рис. 2 представлены зависимости ионного тока от времени при $\Delta t = 900$ с и различных значениях вытягивающего тока в диапазоне $E_{d_0} = 38 - 77$ В/см. Видно, что при $E_{d_0} = 63 - 77$ В/см ионный ток сразу появляется после снятия $E_{d_1} = 125$ В/см. Задержка t_{delay} появляется при напряжении $E_{d_1} > 53$ В/см и равна 1 с, дальнейшее уменьшение вытягивающего напряжения приводит увеличению t_{delay} , а при уменьшении величины E_{d_0} до 12,5 см/В (см. рис. 1 б) она становится уже значительной (100 с). Также происходит изменение формы кривой. Первый четко выраженный максимум появляется $E_{d_0} = 38$ В/см.

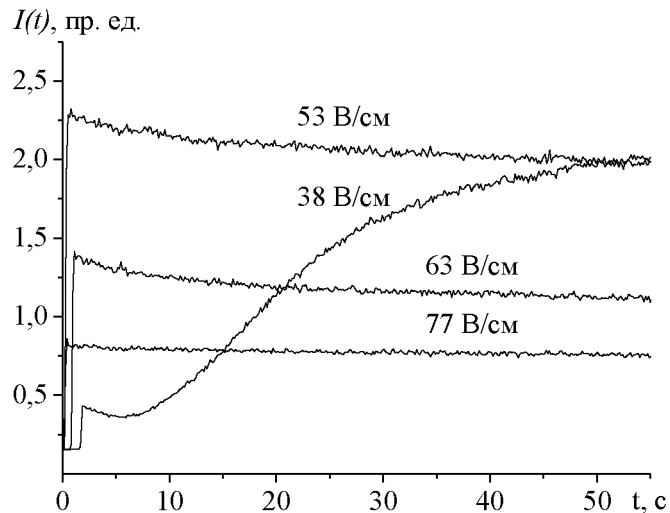


Рис. 2. Зависимость тока ионов Na^+ для различных значений E_{d_0} при $\Delta t = 900$ с и $E_{d_1} = 125$ В/см. Момент времени $t = 0$ с соответствует включению E_{d_0} .

Прекращение десорбции ионов натрия с поверхности на время t_{delay} не связано с изменением параметров эмиссионной системы, определяющих эффективность ионизации при ПИ: температура ленты, поток частиц на поверхность и работа выхода поверхности ленты в процессе эксперимента не изменялись. Прекращение десорбции ионов натрия, при сохранении величин определяющих эффективность классической ПИ, может свидетельствовать о том, что десорбция ионов определяется не механизмом ПИ. Одним из каналов, приводящих к ионизации адсорбированных атомов Na^+ , может быть взаимодействие адсорбированных атомов с центрами на поверхности, на которых

локализованы дырки. После рекомбинации дырки и валентного электрона атома иона натрия десорбируется с поверхности. Энергия рекомбинации частично расходуется на преодоление барьера десорбции иона. Концентрация локализованных на поверхности полупроводника дырок определяет эффективность ионизации. Расход дырок в процессе ионизации натрия восполняется выходом дырок из объема на поверхность. Таким образом, обмен зарядами между поверхностью и объемом полупроводника определяет концентрацию дырок на поверхности и, следовательно, ионный ток с поверхности.

Рассмотрим происходящие при этом процессы. В предварительно созданном полупроводниковом слое $NaAu_y$ на Au при больших температурах $T = 1150\text{ К}$ происходит образование дырок и электронов. При этом концентрация дырок и электронов одинакова. В стационарных условиях наблюдается равновесное распределение положительных зарядов $\rho_+(z)$ дырок, z – координата по нормали от поверхности вглубь слоя, и электронов $\rho_-(z)$ в слое $NaAu_y$. Включение тянущего поля приводит к движению дырок и электронов под действием внешнего электрического поля в полупроводнике, приводя к увеличению $\rho_+(z)$ вблизи поверхности, а $\rho_-(z)$ в объеме полупроводника. Дошедшая до границы раздела $NaAu_y$ /вакуум дырка может принимать участие в ионизации адсорбированного натрия. Установление стационарного значения ионного тока означает, установление равновесных распределений $\rho_+(z)$ и $\rho_-(z)$ с учетом расхода дырок в процессе ионизации натрия.

Увеличение напряженности вытягивающего поля приводит к изменению пространственных распределений $\rho_+(z)$ и $\rho_-(z)$. Концентрация положительного заряда $\rho_+(z)$ будет увеличиваться области границы раздела $NaAu_y$ /вакуум, а концентрация отрицательного заряда $\rho_-(z)$ будет сдвигаться в область границы раздела металл/ $NaAu_y$. При малых временах Δt экспозиции полупроводника в поле большей напряженности перераспределение зарядов незначительно и не успевает стать равновесным. По мере увеличения Δt происходит увеличение концентрации дырок у поверхности и сдвиг друг относительно друга $\rho_+(z)$ и $\rho_-(z)$. Это продолжается до достижения нового равновесного распределения для $E_{d_1} = 125\text{ В/см}$. Движение дырок к поверхности для компенсации расхода дырок на ионизацию натрия происходит в поле, образуемого $\rho_+(z)$ и $\rho_-(z)$, и E_{d_1} .

При восстановлении E_{d_0} продолжается десорбция Na^+ за счет

ионизации атомов Na на дырках ранее вышедших на поверхность. Это регистрируется в виде начального резкого роста ионного тока в масс-спектрометре сразу после восстановления вытягивающего поля до E_{d_0} при небольших значениях Δt . Однако, восполнение концентрации дырок на поверхности затруднено тормозящим действием поля, образуемого $\rho_+(z)$ и $\rho_-(z)$. Последующий постепенный рост ионного тока до стационарного значения $I(t)$ связан с восстановлением стационарных распределений $\rho_+(z)$ и $\rho_-(z)$, соответствующего E_{d_0} и, соответственно, восстановлением равновесного потока дырок к поверхности под действием результирующего поля.

В случае же больших времен задержки Δt $\rho_+(z)$ при уменьшении напряженности электрического поля уменьшается за счет расхода дырок на ионизацию, $\rho_+(z)$ меняется, медленно создавая поле препятствующее выходу дырок на поверхность. Выход дырок на поверхность и, следовательно, ионный ток натрия не наблюдаются до тех пор, пока суперпозиция полей, создаваемых $\rho_+(z)$, $\rho_-(z)$ и внешним полем E_{d_0} не приведет к возможности движения дырок к поверхности.

Образование пиков на зависимости $I(t)$ при больших Δt может быть связано как с кинетикой восстановления равновесного распределения зарядов, так и с кинетикой восстановления равновесной концентрации натрия на поверхности. Прекращение ионизации натрия при прекращении выхода дырок на поверхность приводит к увеличению концентрации натрия в условиях его постоянного напыления. За время t_{delay} происходит накопление натрия на поверхности, подобно тому, как это происходит при приложении задерживающего ионы электрического поля. Включение ионизации по истечении t_{delay} увеличивает суммарную десорбцию частиц (нейтрального и ионизированного натрия) с поверхности, что приводит к восстановлению поверхностной концентрации натрия. Произведение функций концентрации частиц и концентрации дырок на поверхность по мере восстановления распределения зарядов может образовывать локальные максимумы, зависящие от t_{delay} .

Показано, что ионизация натрия на поверхности полупроводника $NaAu_y$ происходит не механизмом поверхностной ионизации. Предложен механизм ионизации атомов натрия путем их взаимодействия с дырками, локализованными на поверхности. Установлено, что перераспределение зарядов $\rho_+(z)$ и $\rho_-(z)$ при изменении внешнего электрического поля влияет на концентрацию дырок на поверхности и, следовательно, на ионный ток.

Библиографический список:

1. **Jansen, M.** The chemistry of gold as an anion / M. Jansen // Chemical Society Reviews. 2008. – V. 37. – I. 9. – P. 1826-1835.
2. **Aycibin, M.** Physical properties of $RbAu$ compound / M. Aycibin, E.K. Dogan, S.E. Gulebaglan et al. // Computational Condensed Matter. – 2014. – V. 1. – P. 32-37.
3. **Grosch, G.H.** Chemical trends in gold alkali alloys: A density functional theory study on stability and charge transfer Part I: Gold alkali alloys of the formula MAu / G.H. Grosch, K.-J. Range // Journal of Alloys and Compounds. – 1996. – V. 233. – I. 1-2. – P. 30-38.
4. **Grosch, G.H.** Chemical trends in gold alkali alloys: A DFT- study on stability and charge transfer Part I: Gold alkali alloys of the formula MAu_5 / G.H. Grosch, K.-J. Range // Journal of Alloys and Compounds. – 1996. – V. 233. – I. 1-2. – P. 39-43.
5. **Kwolek, E.J.** The (111) Surface of $NaAu_2$: structure, composition, and stability / E.J. Kwolek, R. Widmer, O. Gröning et al. // Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 54. – I. 3. – P. 1159-1164.
6. **Зандберг, Э.Я.** Фотостимуляция диффузии атомов щелочных металлов в приповерхностных слоях золота / Э.Я. Зандберг, М.В. Кнатько, В.И. Палеев, И.Д. Пелехатый, М.М. Сущих // Письма в журнал технической физики. – 1995. – Т. 21. – Вып. 19. – С. 15-20.
7. **Кнатько, М.В.** Управление термической ионизацией с помощью электропереноса катионов щелочных металлов / М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев // Письма в Журнал технической физики. – 2005. – Т. 31. – Вып. 8. – С. 19-23.
8. **Кнатько, М.В.** Особенности термостимулированной десорбции ионов Na^+ и Cs^+ с пленки сплава $NaAu$ на Au / М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев // Журнал технической физики. – 2005. – Т. 74. – Вып. 4. – С. 109-113.
9. **Кнатько, М.В.** Влияние электрического поля на эмиссию ионов Na из поверхностного сплава $NaAu$ / М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т. 77. – №. 3. – С. 379-382.
10. **Кнатько, М.В.** Пороговые процессы эмиссии ионов натрия из поверхностного сплава $NaAu$ / М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин // Письма в Журнал технической физики. – 2015. – Т. 41. – Вып. 8. – С. 43-49.
11. **Агеев, В.Н.** Начальные стадии взаимодействия натрия и цезия с золотом / В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – Вып. 12. – С. 2217-2222.
12. **Ageev, V.N.** Electron-stimulated desorption of cesium atoms from cesium layers adsorbed on gold-covered tungsten / V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, N.D. Potekhina // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2010. – V. 22. – I. 8. – P. 084005-1-084005-9.
13. **Агеев, В.Н.** Использование электронно-стимулированной десорбции в изучении адсорбированных слоев / В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83. – Вып. 6. – С. 85-91.
14. **Кнатько, М.В.** Диффузионные процессы, протекающие в наноразмерной пленке $NaAu_y$ / М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – Вып. 8. – С. 164-171.