Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 7

ТВЕРЬ 2015

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензенты:
Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики Тверского государственного технического университета
А.Н. Болотов
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование осуществляется на основания Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – 588 с.

ISBN 978-5-7609-1071-4
Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
ISBN 978-5-7609-1071-4
ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2015
© Тверской государственный университет, 2015

УДК 538.971, 53.097

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПЛЕНКЕ $NaAu_y$

М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин
ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»
194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
Lapushkin@ms.ioffe.rssi.ru

Аннотация: Исследованы процессы, протекающие в полупроводниковой пленке $NaAu_y$ под действием внешнего электрического поля. Предложена модель, опирающаяся на свойства дырочной и электронной проводимости полупроводника.
Ключевые слова: адсорбция, щелочные металлы, золото, интерметаллические соединения, термическая десорбция атомов и ионов, поверхностная ионизация.

В середине прошлого века было обнаружено существование интерметаллических соединений золото-щелочной металл, которые как было показано позднее на примере $CsAu$ могут быть широкозонными полупроводниками. В отличии от большинства соединений золота в соединениях золото-щелочной металл золото выступает в роли аниона [1], тогда как в абсолютном большинстве соединений золото является катионом. Ряд соединений Me_xAu_y (Me – щелочной металл) могут быть ионными полупроводниками (кроме соединений лития). При этом современные расчеты [2-5] показывают, что соединения Me_xAu_y состоят не из ионов Me^+ и Au^-, а представляют собой сложную суперпозицию электронной плотности, распределенной между остовами атомами золота и атомами щелочного металла. Так, например расчеты электронной структуры $NaAu_5$ [4] и $NaAu$ [3] показывают, что происходит сложное перераспределение электронной плотности валентных электронов с их концентрацией в области связи между атомами Na и Au. Проведенные оценки показывают, что наблюдается избыток электронной плотности вблизи Au в области связи $\sim 0,6 \div 0,7e$ (e – заряд электрона), что означает дефицит электронной плотности около атома натрия, равный $0,6-0,7e$. Количество избыточной электронной плотности на атоме золота уменьшается с уменьшением числа атомов Na в соединении, так на один атом Au в соединении $NaAu_5$ приходится $0,14e$, в соединении $NaAu$ – $0,30e$. Валентная зона полупроводника сформирована Au $5d$ и Au $6s$ состояниями.

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 внешних воздействий, таких как внешнее электрическое поле, световое воздействие

и радиационное облучение на характер процессов происходящих внутри и на поверхности ультратонких пленок [7-13]. Основными механизмами, определяющими эмиссионные свойства полупроводниковой пленки в этих работах, считались ионная проводимость полупроводника и поверхностная ионизация (ПИ). Предполагалось, что одновременно с созданием полупроводниковой пленки при высоких температурах происходит частичное разрушение сплава, а именно распад Me_xAu_y с переходом электрона от щелочного металла к остовым атомам золота, образование ионов щелочного металла и локализация электрона на группе атомов золота. Ион щелочного металла и отрицательный заряд могут разнонаправлено независимо друг от друга диффундировать внутри пленки, определяя диффузионные процессы обмена частиц и зарядов между поверхностью и объемом пленки. Десорбция с поверхности частиц рассматривалась в рамках представлений ПИ, а именно слет ионов определялся концентрацией щелочного металла на поверхности и работой выхода поверхности [14]. В рамках этой модели рассматривалось влияние внешних факторов на концентрацию и распределение ионов в пленке, на диффузионные процессы. При этом поверхностная концентрация щелочного металла, в отличие от классических представлений ПИ, определялась не только балансом адсорбции и десорбции частиц с поверхности, но и обменом частицами между поверхностью и объемом пленки. Однако в рамках этой модели игнорировалась вероятность образования в полупроводниковой пленке проводимости другого типа, а именно проводимости, обеспеченной n и p носителями заряда. Действительно в полупроводнике при высоких температурах определяющей является проводимость собственных носителей заряда. В силу малой массы эти носители более подвержены таким внешним воздействиям, как внешнее электрическое поле, их создание может стимулировать освещение и электронное облучение. Таким образом нет никаких оснований не принимать в рассмотрение возможность влияния этого механизма на процессы, наблюдаемые для эмиттеров, покрытых полупроводниковой пленкой Me_xAu_y.

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. В настоящей работе исследовано влияние внешнего электрического поля на ток ионов натрия, десорбирующихся с поверхности пленки интерметаллида $NaAu_y$ при их термической десорбции, и предпринята попытка обоснования наблюдаемых процессов с

позиций механизма проводимости за счет образования пар n и p носителей.

Напыление атомов Na производили на поверхность золотой ленты с чистотой $99{,}99$. Предварительно ленту прогревали 10 часов в вакууме при $T = 1100$ К и не менее 30 часов в атмосфере кислорода при давлении $2 \cdot 10^{-6}$ Торр. Эксперименты проводили при температуре ленты в пределах $700 < T_t < 1200$ К в потоке натрия $I = 10^{12} \div 10^{14}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$. Такая методика позволяет сформировать на поверхности золотой ленты ультратонкую пленку $NaAu_y$ толщиной несколько десятков атомных слоев и более. Предполагается, что формирования слоя находится на начальных стадиях, при которых $y > 2$ и может принимать не целые значения. Такое написание формулы соединения отражает тот факт, что у нас образуется соединение с дефицитом натрия. Это подтверждается фазовой диаграммой [15], из которой следует, что при $T \sim 1000$ К невозможно получить соединения в твердой фазе с большим содержанием Na, чем в $NaAu_2$. Полученная пленка обладает высокой термической стабильностью в течение десятков часов при $T = 1250$ К при сохранении своих уникальных физико-химических свойств. 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. К эмиттеру можно было прикладывать электрическое поле с напряженностью электрического поля $E < 1000$ В/см. Направление вектора электрического поля могло меняться на 180°, обеспечивая либо режим вытягивания положительных ионов, образующихся на поверхности эмиттера, (тянущее поле), либо «запирания» их на поверхности, т.е. препятствуя десорбции положительных ионов с поверхности (запирающее поле).

Для определения влияния электрического поля на эмиссионные свойства ультратонкой пленки $NaAu_y$ на поверхности золотой ленты, покрытой плёнкой сплава $NaAu_y$, на нее направлялся поток атомов Na не более $\nu = 10^{12}$ атом/см^2 в тянущем и запирающем электрическом поле напряжённостью $E_d = 125$ В/см и измерялся поток ионов Na^+ при $T = 1150$ К.

Включение тянущего электрического поля приводит появлению тока эмиссии положительных ионов натрия $I(t)$. После достижения ионным током стационарного значения I_{st} в момент времени $t = 10$ с включали задерживающее поле, что приводило к прекращению ионного тока. После выдержки системы в запирающем поле в течение времени $\Delta t = 2 \div 1024$ с при продолжении напыления потока атомов натрия на поверхность включалось тянущее поле. Включение тянущего поля после экспозиции в

запирающем поле за время Δt приводило к резкому всплеску тока Na^+. Так, например, включение тянущего поля при $t = 710$ с приводит к возрастанию ионного тока до значений в 2 раза превышающих I_{st}. Кинетика достижения максимального значения тока определялась постоянной времени регистрирующей аппаратуры. С момента достижения максимального значения тока наблюдался его спад до минимума, а затем постепенный рост до I_{st}. Величина всплеска ионного тока, глубина минимума и время достижения I_{st} зависели от Δt и E_d.

Рассмотрим происходящие при этом процессы. В предварительно созданном полупроводниковом слое $NaAu_y$ на Au при больших температурах $T = 1150$ К можно с большой долей уверенности считать, что 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 $\rho_-(z)$ на границе раздела металл/полупроводник и изгибу зон на границах полупроводникового слоя. Дошедшая до границы раздела $NaAu_y$ / вакуум дырка может принимать участие в поверхностной ионизации десорбирующегося натрия, за счет повышения эффективности его ионизации при нейтрализации дырки валентным электроном атома Na и образовании иона Na^+.

Включение запирающего поля приводит к перераспределению пространственного распределения $\rho_+(z)$ и $\rho_-(z)$ в слое $NaAu_y$ под действием внешнего электрического поля. Дырки будут концентрироваться в области границы раздела металл / $NaAu_y$, а электроны в области границы раздела $NaAu_y$ / вакуум. Кроме того, включение запирающего поля приводит к росту концентрации натрия на поверхности слоя. Увеличение концентрации натрия на поверхности при запирающем слое обусловлено, во-первых, за счет прекращения десорбции ионов Na^+, а, во-вторых, за счет образования дополнительных локальных адсорбционных центров в виде локализованных на поверхности электронов. Это увеличение концентрации натрия на поверхности может происходить до достижения нового равновесного покрытия.

Подача вытягивающего поля после запирающего приводит к открытию канала десорбции ионов натрия и к ликвидации дополнительных

адсорбционных центров, за счет оттягивания электронов их образующих или к их нейтрализации дырками в тянущем ионы поле. Это приводит к формированию вспышки ионного тока сразу после включения вытягивающего напряжения. Падение ионного тока обеспечено уменьшением концентрации натрия на поверхности. Последующий постепенный рост ионного тока до стационарного значения *I(t)* связан с постепенным нарастанием концентрации дырок около границы раздела $NaAu_y$ / вакуум и, следовательно, увеличением эффективности ионизации десорбирующегося натрия. Электроны постепенно концентрируются на границе металл / $NaAu_y$.

Изменение ионного тока $I(t)$ при подаче вытягивающего поля (в момент $t = 710$ с на рис. 1) можно описать двумя экспонентами: возрастающей и спадающей. Возрастающая экспонента отражает процессы восстановления распределения положительных зарядов $\rho_+(z)$ искаженного подачей запирающего поля.

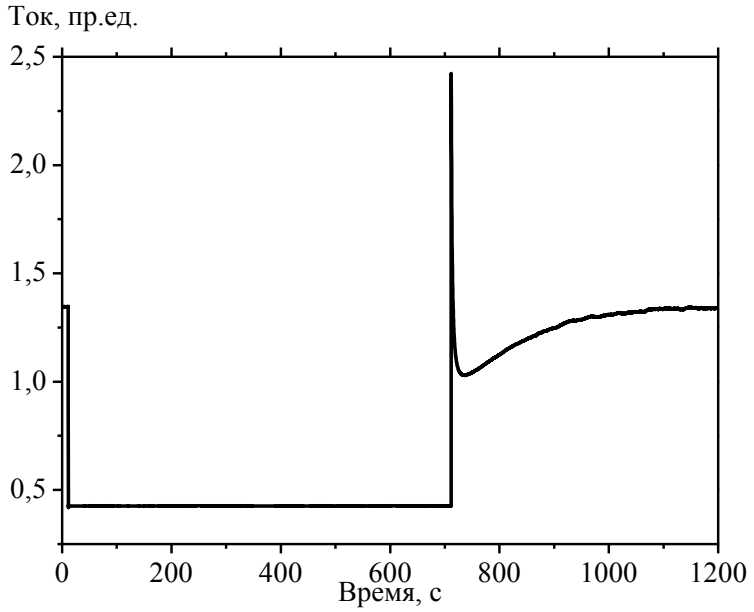

Рис. 1. Зависимость тока ионов Na^+ от времени при включении запирающего поля на 700 с.

Спадающая же экспонента отражает сумму процессов: уменьшение концентрации натрия на поверхности, за счет включения канала десорбции ионов; увеличение эффективности ионизации натрия за счет всплывания дырок на поверхность; увеличение работы выхода φ при уменьшении концентрации частиц на поверхности. Последнее обусловлено тем, что для металлов и полупроводников наблюдается линейная зависимость

изменения работы выхода φ от покрытия поверхности щелочным металлом [16]. В нашем случае зависимость $\varphi(t)$ отражает временную зависимость φ от концентрации адсорбата, изменяющуюся со временем. Количество адсорбированных атомов натрия $N(t)$ на поверхности после подачи вытягивающего поля определяется суммой накопленных за время действия запирающего поля атомов N_0, дополнительным количеством адсорбирующихся атомов за счет потока атомов натрия на поверхность $a(t)$ и слетающим атомами и ионами $n(t)$ за время t за счет механизма ПИ:

$$n(t)=\int_0^t\left[\left(N_0+a(t)\right)(1-\beta_0)e^{-\frac{\varphi(t)-V}{kT}}\right]\beta_+dt, \qquad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, V – потенциал ионизации атома Na, β_+,β_0 – вероятность слета ионов и атомов, соответственно. Тогда для $N(t)$ можно записать:

$$N(t)=\left(N_0+a(t)\right)(1-\beta_0)-\int_0^t\left[\left(N_0+a(t)\right)(1-\beta_0)e^{-\frac{\varphi(t)-V}{kT}}\right]\beta_+dt. \qquad (2)$$

Тогда для числа слетающих ионов образовавшихся в процессе ПИ можно написать следующее уравнение:

$$I(t)=\left[\left(N_0+a(t)\right)(1-\beta_0)-\int_0^t\left[\left(N_0+a(t)\right)(1-\beta_0)e^{-\frac{\varphi(t)-V}{kT}}\right]\beta_+dt\right]\beta_+e^{-\frac{\varphi(t)-V}{kT}}. \qquad (3)$$

При написании уравнения считалось, что теплоты слета ионов и атомов с поверхности не изменялись во времени.

Площадь «вспышки» $S(\Delta t)$ ограничена участком роста ионного тока и спадающей экспоненциальной зависимостью, которая пропорциональна количеству атомов Na, накопленного за время подачи запирающего напряжения. По площади вспышки можно оценить количество вылетевших ионов за время вспышки и соответственно оценить количество слетевших ионов натрия. Площадь под кривой $I(t_d)$ от $t_d=710$ до $t_d=t_{st}=1140$ с обозначим как площадь «вспышки» $S(\Delta t)$. Тогда для времени задержки $\Delta t=700$ с за время вспышки с поверхности вылетает порядка $8\cdot10^{12}$ ионов/см^2, что приводит к формальному покрытию ионов $\sim0,015$ монослоя (монослой атомов натрия составляет величину $5\cdot10^{14}$ атомов/см^2). При этом за первую секунду вспышки слетает до 10% процентов всех десорбирующихся ионов. Зависимость площади «вспышки» от времени Δt действия запирающего поля E_d приведена на рис. 2.

Видно, что максимальное количество накопленного атомов Na на

поверхности при величине запирающего поля $V = 125$ В наблюдается при $\Delta t = 75$ с. Падение $S(\Delta t)$ после максимума связано с большим покрытием Na на поверхности при этих временах запирания. То есть, начиная с этого покрытия дальнейшее его увеличение, приводит к уменьшению работы выхода поверхности и, следовательно, к уменьшению вероятности ионизации атомов Na на поверхности $NaAu_y$. Уравнение (3) достаточно хорошо описывает наблюдаемые в эксперименте процессы. Отметим также, что на все вышеуказанные процессы могут также влиять: диффузия Na вглубь пленки с его включением в сплав $NaAu_y$; образование и диффузия ионов Na^+.

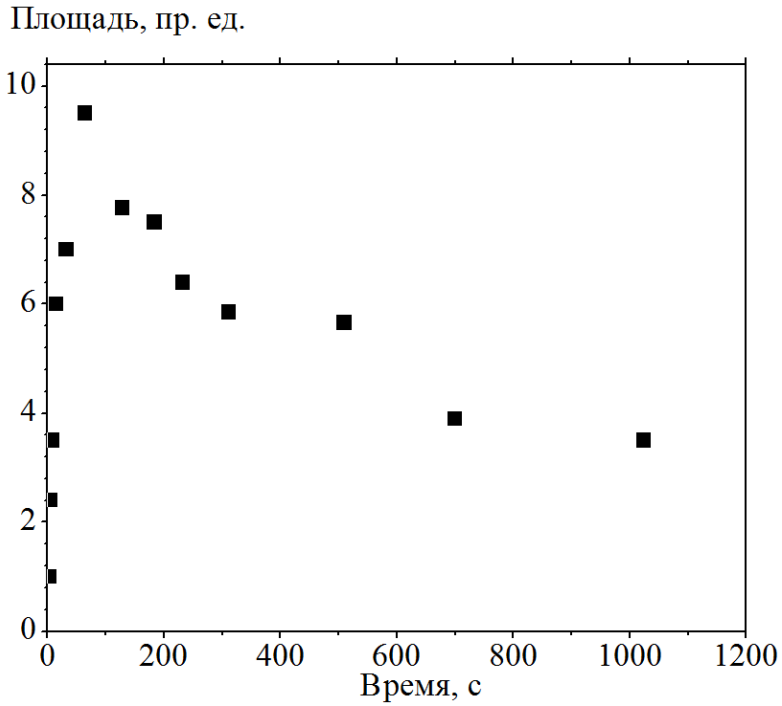

Рис. 2. Зависимость площади вспышки от времени запирания.

Предложена новая модель процессов, происходящих в тонких пленках $NaAu_y$, выращенных на поверхности Au, под действием внешнего электрического поля. Показана роль собственных носителей заряда в пленке $NaAu_y$ на процессы отклика пленки на воздействие внешнего электрического поля и роль дырок на процесс ионизации атомов Na на поверхности $NaAu_y$.

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, M. N. Secuk, B. Erdinc, H. Akkus // 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, O. Deniz, H. Walen, C.D. Yuen, W. Huang, D.L. Schlagel, M. Wallingford, P.A. Thiel // 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* / .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. **Зандберг, Э.Я.** Поверхностная ионизация / Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. – М.: Наука, 1969. – 432 с

15. **Pelton, A.D.** The $Au-Li$ (Gold-Lithium) system / A.D. Pelton // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1986. – V. 7. – I. 3. – P. 228-231.

16. Фоменко, В.С. Эмиссионные свойства металлов материалов / В.С. Фоменко. – Киев: Наукова Думка, 1981. – 340 с.