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 8

ТВЕРЬ 2016

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

Рецензент сборника:
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование статей 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, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2
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 978-5-7609-1161-2
ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2016
© Тверской государственный университет, 2016

УДК 538.971, 53.097

ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В НАНОРАЗМЕРНОЙ 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 диффузии щелочного металла в полупроводниковой пленке $NaAu_y$ в условиях модуляции потока натрия напыляемого на поверхность пленки и его термической десорбции. Показано, что ионная эмиссия натрия в процессе поверхностной ионизации определяется совокупностью процессов адсорбции и диффузионного обмена натрием поверхности и объема пленки $NaAu_y$, а также диффузионными процессами внутри пленки.
Ключевые слова: адсорбция, щелочные металлы, золото, интерметаллические соединения, термическая десорбция атомов и ионов, поверхностная ионизация.

Соединения золота со щелочными металлами Cs, Na, K (в дальнейшем Me) представляют собой широкозонные полупроводники [1-8]. При этом связь золота со щелочными металлами имеет преимущественно ионный характер, где золото выступает в роли аниона [9]. Расчеты [10-13] показывают, что соединения Me_xAu_y представляют собой сложную суперпозицию электронной плотности, распределенной между остовами атомами золота и атомами щелочного металла (ЩМ). Наблюдается избыток электронной плотности вблизи Au, компенсируемый дефицитом электронной плотности около атома натрия. Избыточная электронная плотность на атоме золота зависит от стехиометрии соединения, она увеличивается с увеличением числа атомов ЩМ в соединении. Валентная зона полупроводника сформирована Au $5d$ и Au $6s$ состояниями. Эти расчеты подтверждают ионный характер связи в полупроводнике Me_xAu_y и указывают на значительную изменчивость электронных свойств пленки в зависимости от концентрации ЩМ в ней. Исследования [3-7] термической десорбции ионов при напылении на поверхность при температуре $T \sim 1000K$ пленки атомов ЩМ показали, что основным механизмом, определяющими ионизационные свойства пленки Me_xAu_y является классическая поверхностная ионизация (ПИ) [14]. Отличие ПИ щелочных металлов на пленке Me_xAu_y, от ПИ на металлах и их окислах связывалось с влиянием диффузионного обмена между поверхностью и объемом пленки. Исследования влияния электрического поля на эмиссию ионов ЩМ с поверхности эмиттера Me_xAu_y показали, что, возможно, отличия связаны не только с диффузионным обменом, но и с

возможностью нового механизма поверхностной ионизации частиц, а именно с ионизацией десорбирующихся частиц в процессе нейтрализации дырок [15], выходящих на поверхность из объема пленки под действием внешнего электрического поля. В работе [15] было показано, что нельзя описывать диффузионные процессы под действием внешнего электрического поля в слое Me_xAu_y только как движение ионов Me^+, но также необходимо учитывать движение дырок. Описание диффузионных процессов при изменении напряженности приложенного электрического поля должно учитывать перераспределение плотности положительных зарядов (ионов и дырок) и отрицательных зарядов. Это приводит к более адекватному описанию процессов на поверхности пленки и ее эмиссионных свойств.

Настоящая работа продолжает цикл работ по исследованию процессов протекающих в наноразмерных пленках полупроводника Me_xAu_y при высоких температурах [4-6, 15-19]. Основной задачей этой работы служит определение влияния возможных механизмов ионизации частиц при их термической десорбции в зависимости от внешних условий. В отличии от условий работы [15] напряженность электрического поля в опытах была постоянной, изменялся поток частиц напыляемых на поверхность – метод модуляции потока. Изменение концентрации *Me* на поверхности пленки Me_xAu_y приводит к изменению концентрации *Me* в приповерхностной области пленки, что в свою очередь может приводить к изменению электронной структуры полупроводника и, следовательно, к изменению эмиссионных и диффузионных характеристик пленки в целом.

Напыление атомов *Na* производили на поверхность золотой ленты с чистотой $99{,}99$. Предварительно ленту прогревали 10 часов в вакууме при $T = 1100K$ и не менее 30 часов в атмосфере кислорода при давлении $2 \cdot 10^6$ Торр. Эксперименты проводили при $700 < T_{tape} < 1200K$ в потоке натрия $I = 10^{12} \div 10^{14}$ атом/сек·см^2. Такая методика позволяет сформировать на поверхности золотой ленты наноразмерную пленку $NaAu_y$ толщиной несколько десятков атомных слоев и более. На начальных стадиях формирования слоя предполагается, что образуется соединение с дефицитом *Na* ($y > 2$). Это подтверждается фазовой диаграммой [20], из которой следует, что при $T \sim 1000K$ 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 $T = 1250K$ при сохранении своих уникальных физико-химических свойств. К эмиттеру можно было прикладывать электрическое поле с напряженностью электрического поля $E < 1 \cdot 10^3$ В/см. Направление вектора электрического поля обеспечивало режим вытягивания

положительных ионов. Поток атомов Na на поверхность мог управляться магнитоуправляемой защелкой.

Для определения влияния потока атомов Na на эмиссионные свойства ультратонкой пленки $NaAu_y$ на поверхности золотой ленты, покрытой наноразмерной плёнкой интерметаллида $NaAu_y$, на нее направлялся поток атомов Na не более $\nu = 10^{12}$ атом/сек·см^2, который перекрывался на времена до 1000 с в тянущем электрическом поле напряжённостью $E = 125$ В/см и измерялся поток ионов Na^+ при температурах в диапазоне от 940 до $1150K$. На рис. 1 представлена характерная временная зависимость ионного тока натрия при $T = 1110K$. В момент времени $t = 20$ с поток атомов Na на поверхность был перекрыт и при этом происходит резкий спад ток до времени $t \sim 65$ с, после чего ток продолжает спадать достаточно медленно. В момент времени $t = 670$ с поток атомов Na на поверхность был открыт и при этом происходит резкий рост тока до времени $t \sim 685$ с, после чего ток продолжает расти достаточно медленно.

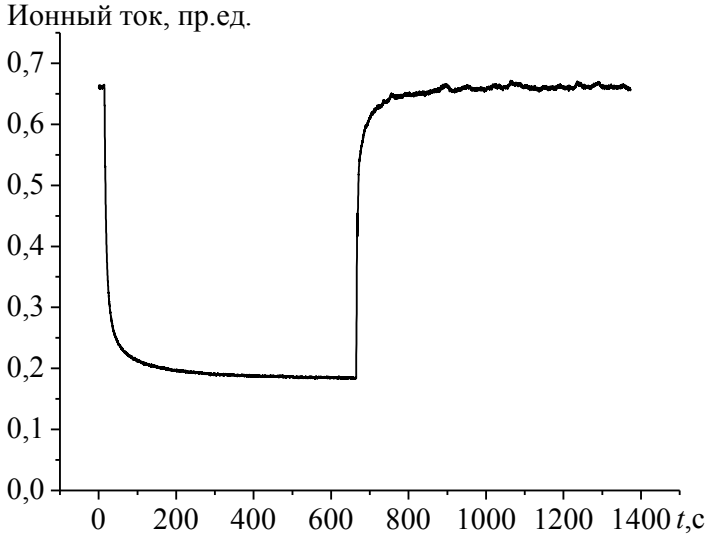

Рис. 1. Зависимость тока ионов Na^+ от времени при включении и выключении потока атомов Na на поверхность $NaAu_y$ при $T = 1110K$.

Изменение ионного тока $I(t)$ от времени можно формально описать как сумму четырех экспонент: по две на возрастающий и спадающий участки тока

$$I(t) = \begin{cases} \left[I_1 e^{-\frac{t-t_0}{\tau_1}} + I_1 e^{-\frac{t-t_0}{\tau_2}} \right] + I_0, & t < t_1, \\ \left[I_2 \left(1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau_3}} \right) + I_4 \left(1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau_4}} \right) \right] + I_0, & t > t_1, \end{cases} \quad (1)$$

где t_0 – момент перекрытия потока атомов Na на поверхность, t_1 – момент открытия потока атомов Na на поверхность, τ_i $(\tau_i = 1 \div 4)$ – показатели экспонент, имеющие размерность времени, I_0, I_1, I_2, I_3, I_4 – константы. Результаты обработки экспериментальных данных представлены на рис. 2. Рассмотрим спадающий участок ионного тока. При низких температурах $(T = 940K)$ зависимость ионного тока определяется одной экспонентой, причем показатель экспоненты уменьшается. Вторая («медленная») экспонента появляется при $T > 970K$ и ее можно считать практически неизменной. Незначительный рост показателя первой экспоненты происходит при $T > 1100K$. Рассмотрим возрастающий участок ионного тока. При низких температурах зависимость ионного тока определяется одной экспонентой, причем показатель экспоненты уменьшается почти также как и для спадающего участка, но во всем диапазоне температур. Вторая («медленная») экспонента появляется при $T > 1050K$ и она незначительно возрастает.

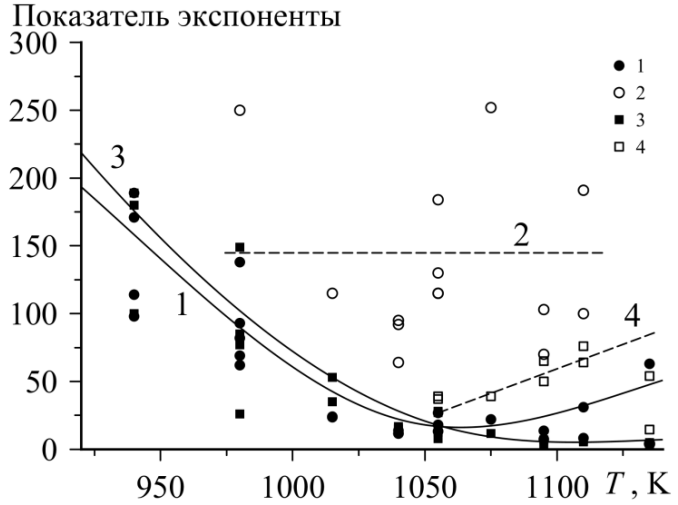

Рис. 2. Изменение показателей возрастающей и спадающих экспонент от температуры $NaAu_y$. ○ – соответствует росту тока, □ – спаду тока (сплошные символы – первая экспонента, контурные символы – вторая экспонента).

Для объяснения наблюдаемых зависимостей рассмотрим происходящие при этом процессы. В предварительно созданном полупроводниковом слое $NaAu_y$ на Au при температурах $T = 940 \div 1150K$ происходит образование пар дырок и электронов. В стационарных условиях в отсутствии внешнего электрического поля наблюдается равновесное распределение положительных зарядов $\rho_+(z)$ дырок и ионов натрия, z – координата по нормали от поверхности вглубь слоя, и, компенсирующее положительный заряд, распределение электронов $\rho_-(z)$ в

слое $NaAu_y$. Включение тянущего поля приводит к движению положительных зарядов (дырок и ионов Na) 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 потока атомов Na на поверхность приводит к увеличению его концентрации на поверхности пленки. Это вызывает уход Na вглубь пленки (в приповерхностную область), повышая концентрацию Na в соединении $NaAu_y$. Результатом длительного напыления потока Na в присутствии электрического поля является установление равновесного распределения потоков (десорбционного и диффузионного), равновесного распределения зарядов и к равновесному значению работы выходы φ пленки. Перекрытие потока Na приводит к:

1. Уменьшению концентрации Na на поверхности, в основном, за счет десорбции Na, выходу Na из объема пленки на поверхность, увеличению φ слоя. Часть адсорбированных атомов Na слетает в виде Na^+ за счет ионизации атомов Na на поверхности. Это отражает первая спадающая экспонента.

2. Выходу ионов из слоя $NaAu_y$. Однако, с увеличением числа вылетевших Na^+ из слоя $NaAu_y$ происходит уменьшение числа Na^+ в слое и, следовательно, к перераспределению $\rho_+(z)$ и $\rho_-(z)$, что приводит к уменьшению $\rho_+(z)$ вблизи поверхности, вплоть до нового стационарного состояния. Этот процесс отражает вторая спадающая экспонента. На этой стадии поток слетающих Na^+ полностью определяется диффузионным потоком Na^+, в том числе стимулированным внешним электрическим полем.

При этом, чем выше температура, тем быстрее достигается новое равновесное состояние $\rho_+(z)$ и $\rho_-(z)$ в слое $NaAu_y$. За время $500-1000$ с происходит установление равновесного состояния $\rho_+(z)$ и $\rho_-(z)$ в слое $NaAu_y$. При этом на поверхности слоя, скорее всего, устанавливается минимальное покрытие Na и φ слоя является максимальной.

Открытие потока атомов Na на пленку $NaAu_y$ приводит к:

1. Резкому росту тока Na^+, который связан с тем, что φ слоя максимальна и, следовательно, достигается максимальная вероятность

ионизации падающих атомов Na на поверхность по механизму классической ПИ. Это отражает первая возрастающая экспонента.

2. Постепенному накоплению атомов Na на поверхности, что приводит к уменьшению вероятности ионизации падающих атомов Na на поверхность по механизму классической ПИ, восстановлению диффузии атомов Na вглубь слоя. Постепенный переход к равновесному состоянию отражает вторая экспонента.

При увеличении потока Na на поверхность до пороговой области ПИ [14] зависимость $I(t)$ при перекрытии потока изменятся. На рис. 3 приведены $I(t)$ для разных T. Так, если при $T = 1110K$ $I(t)$ не изменилась по сравнению с показанной на рис. 1, то при понижении T до $1040K$ происходит ее существенное изменение. Первичное падение ионного тока и образование локального максимума можно связать с тем, что наблюдается конкуренция двух процессов: уменьшения поверхностной концентрации Na за счет его термической десорбции после перекрытия потока и стимулированного этим повышения φ слоя и, следовательно, повышения эффективности ионизации Na. При дальнейшем понижении T до $980K$ величина ионного тока существенно понижается и изменяется форма зависимости. При этом, перекрытие потока Na не приводит к заметному изменению ионного тока длительное время (в течении 20 сек). Учитывая, что перекрытие потока Na вызывает изменение поверхностной концентрации Na и работы выхода, можно предположить, что лимитирующим механизмом ионообразования служит механизм отличный от ПИ. В случае ПИ ЩМ на металлах и их окислах в пороговой области T не наблюдается стационарных условий. Уменьшение работы выхода с увеличением покрытия приводит к падению ионного тока и к дальнейшему росту покрытия, которое влечет дальнейшее уменьшение φ слоя и т.д. до полного прекращения ионизации десорбирующихся частиц (порог) [14]. Постоянство ионного тока после перекрытия потока Na может свидетельствовать о том, что при $T = 980K$ покрытие поверхности Na велико, а φ слоя мала настолько, что механизм ПИ практически не реализуется. Ионизация частиц в этом случае происходит за счет нейтрализации дырки валентным электроном десорбирующегося атома Na. В условиях значительного покрытия поверхности Na количество образующихся ионов определяется скоростью выхода дырок к границе раздела $NaAu_y$/вакуум, которая при постоянной T постоянна. При достаточном уменьшении покрытия поверхности Na φ слоя начинает увеличиваться и ионизация частиц механизмом ПИ включается, что находит отражение в появлении пика ионного тока на 40-й сек.

Дальнейшее падение ионного тока связано с дальнейшим уменьшением концентрации натрия на поверхности.

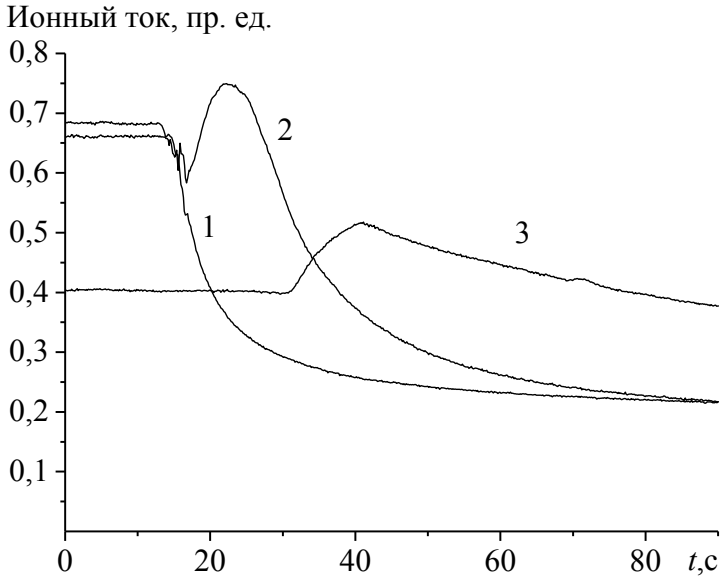

Рис. 3. Временные зависимости ионного тока натрия после перекрытия потока атомов Na на поверхность для трех температур: 1 – $1110K$, 2 – $1040K$, 3 – $980K$.

Таким образом, в данной работе нами были исследованы адсорбционно-десорбционные процессы на поверхности полупроводниковой пленки $NaAu_y$ при включении и выключении потока Na при приложенном внешнем электрическом поле. Показана роль диффузионных процессов в образовании эмиссии ионов. Выделены вклады в ионный ток от тока Na^+ механизмов ПИ и ионизации Na при нейтрализации дырок выходящих к границе раздела $NaAu_y$/вакуум.

Библиографический список:

1. **Spicer, W.E.** Studies of the semiconducting properties of the compound *CsAu* / W.E. Spicer, A.H. Sommer, J.G. White // Physical Review. – 1959. – V. 115. – I. 1. – P. 57-62.

2. **Skottke-Klein, M.M.** Preparation and characterization of thin *CsAu* films / M.M. Skottke-Klein, A. Böttcher, R. Imbeck, S. Kennou, A. Morgante, G. Ertl // Thin Solid Films. 1991. – V. 203. – I. 1. – P. 131-145.

3. **Кнатько, М.В.** Начальные стадии формирования поверхностного сплава *CsAu* / М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев // Письма в Журнал технической физики. – 1998. – Т. 24. – Вып. 10. – С. 48-54.

4. **Кнатько, М.В.** Фотостимуляция диффузии атомов *Na* в сплаве *NaAu*. I. Кинетические характеристики / М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев // Журнал технической физики. – 1998. – Т. 68. – Вып. 10. – С. 104-107.

5. **Кнатько, М.В.** Фотостимуляция диффузии атомов *Na* в сплаве *NaAu*. II. Спектральные и поляризационные зависимости / М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин,

В.И. Палеев // Журнал технической физики. – 1998. – Т. 68. – Вып. 10. – С. 108-111.
6. **Knat'ko, M.V.** Interaction of potassium atoms with heated gold substrate: Surface ionization mass spectrometry studies / M.V. Knat'ko, M.L. Lapushkin, V.I. Paleev // Physics of Low-Dimensional Structures. – 1999. – V. 9/10. – P. 85-94.
7. **Knat'ko, M.V.** Adsorption of cesium atoms on gold: Threshold photoemission spectroscopy studies / M.V. Knat'ko, M.L. Lapushkin, V.I. Paleev // Physics of Low-Dimensional Structures. – 2001. – № 9/10. – P. 57-66.
8. **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.
9. **Jansen, M.** The chemistry of gold as an anion / M. Jansen // Chemical Society Reviews. 2008. – V. 37. – I. 9. – P. 1826-1835.
10. **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.
11. **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.
12. **Koenig, C.C.** Electronic properties of alkali-gold compounds / C.C. Koenig, N.E. Christensen, J. Kollar // Physical Review B. – 1984. – V. 29. – I. 12. – P. 6481-6490.
13. **Erdinc, B**. First-principles investigation of structural, electronic, optical and dynamical properties in $CsAu$ / B. Erdinc, F. Soyalp, H. Akkus // Central European Journal of Physics. – 2011. – V. 9. – I. 5. – P. 1315-1320.
14. **Зандберг, Э.Я.** Поверхностная ионизация / Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. – М.: Наука, 1969. – 432 с
15. **Кнатько, М.В.** Влияние электрического поля на процессы, протекающие в полупроводниковой пленке Na_xAu_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, 2015. –Вып. 7. – С. 284-291.
16. **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.
17. **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.
18. **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
19. **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.
20. **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.