Министерство науки и высшего образования
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 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о 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, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

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 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 538.971, 53.097

НАРУШЕНИЕ ЭНЕРГОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕСОРБИРУЮЩИХСЯ ИОНОВ Na^+ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА NaAu_y

М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.352

Аннотация: Приведены результаты исследований энергетического распределения ионов, десорбирующихся при термической ионизации Na^+ на поверхности интерметаллического сплава NaAu_y , в зависимости от приложенного внешнего электрического поля. Зависимость энергетического распределения ионов Na^+ от внешнего электрического поля связана с изменением под его действием распределения положительных носителей заряда вблизи поверхности.

Ключевые слова: термическая ионизация, адсорбция, поверхностные состояния, интерметаллические сплавы.

1. Введение

Термическая ионизация (ТИ) адсорбируемых на поверхности нагретых твердых тел атомов и молекул происходит при их аккомодации к условиям поверхности [1, 2]. В работе [3] было обосновано соответствие энергораспределения ионов десорбирующихся с поверхности механизмом ТИ температуре твердого тела и термоэмиссионным постоянным поверхности. Это свойство позволило из анализа распределения ионов по кинетической энергии развить методы анализа поверхности [4, 5], процессов на поверхности [6, 7] и определения температуры поверхности [3, 4]. Энергетическое распределение десорбирующихся ионов в значительной степени определяет форму линии ионов в масс-спектре ТИ. Это позволяет проводить анализ спектра ТИ органических молекул разделяя образующиеся ионы на первичные (узкие симметричные линии), образуемые соединениями, ионизирующимися при десорбции с поверхности, вторичные (линии затянутые в область малых энергий), характеризующие частицы, происходящие в результате распада первичных ионов в области ускоряющего поля источника ионов масс спектрометра, осколочные (широкие несимметричные линии) отвечающие распадам первичных ионов на вторичные в безполевого пространства до входа в магнитное поле [1, 2]. Измерение энергетического распределения ионов, образованных механизмом ТИ, по кривым задержки показало, что оно подчиняется распределению Максвелла с температурой, отвечающей температуре твердого тела. Определение температуры из кривых задержки ионов дает результат, совпадающий с определениями температуры другими методами с точностью 10–15% [3]. При этом величина

температуры, определенная из энергетического распределения ионов образованных в результате ТИ, не зависит от напряженности внешнего электрического поля (E). Однако напряженности внешнего электрического поля может влиять на положение кривой задержки по шкале энергий на величину эффекта Шоттки, равную $2(eE)^{1/2}$ [2, 4]. В работе [4] было экспериментально показано отсутствие влияния внешнего электрического поля в диапазоне напряженности 700–5000 В/см на энергетическое распределение десорбирующихся ионов Cs^+ с кремния.

Исследование ТИ на поверхности сплава золота со щелочными металлами выявило ряд отклонений от равновесной теории ТИ. Сплав золота со щелочными металлами – полупроводник, электронное строение которого зависит от концентрации в сплаве щелочного металла [8-9]. В работе [10] было показано, что ионизация атомов Na на $NaAu_y$ определяется не только работой выхода поверхности в уравнении Саха-Ленгмюра, как в случае равновесной ТИ [1,2], сколько взаимодействием десорбирующихся атомов с поверхностными состояниями, образованными носителями заряда. При этом концентрация и распределение носителей заряда в $NaAu_y$ зависит от напряженности приложенного внешнего электрического поля. Отклонение от равновесной теории ТИ может проявляться в энергетическом распределении десорбирующихся с поверхности ионов и, следовательно, в форме масс-линии.

При изучении ТИ калия на поверхности интерметаллического сплава KAu_y обнаружено существенное уширение и структурирование пика K^+ в масс спектре [11], а именно по мере создания пленки KAu_y возникает уширение пика ионов в область меньших энергий с отличием начальной энергии K^+ на 2–5 эВ. Это уширение пика в область меньших энергий было объяснено образованием ионов внутри полупроводниковой пленки и потерей его энергии по мере движения иона к поверхности. В работе [12] показано, что форма масс-линии Na и Cs^+ при термостимулированной десорбции этих ионов с поверхности $NaAu_y$ зависит от толщины пленки сплава выращенной на золоте в процессе напыления на него потока натрия. При этом уширение пика происходит как в сторону меньшей, так и большей энергии на величины, неизмеримо превышающие тепловую энергию.

2. Постановка задачи

С целью определения механизма нарушения равновесного энергетического распределения, проявившееся в уширении масс-линий

ионов, десорбирующихся с поверхности $NaAu_y$, проведены исследования энергетического распределения десорбирующихся ионов по кинетическим энергиям от величины приложенного внешнего электрического поля.

Работа выполнена в высоковакуумном секторном магнитном масс-спектрометре с разрешением 200 по основанию пика. Развертка масс спектра могла производиться как изменением магнитного поля, так и изменением ускоряющего напряжения. Напряженность приложенного к эмиттеру ионов электрического поля могла изменяться в пределах от 3 до 200 В/см. Источник ионов представлял собой сдвоенную систему электродов для сбора ионов, получаемых при ТИ и ионизации электронным ударом. При исследовании ТИ электроды источника ионов электронного удара служили для энергетического распределения десорбирующихся ионов по кинетическим энергиям, так же как в [13]. Эмиттером ионов служила золотая лента чистотой 99,99 покрытая слоем $NaAu_y$, приготовленном как в [12]. Нагревание эмиттера осуществляли пропусканием через ленту постоянного электрического тока. Эксперименты проводили при температуры ленты 900–1000 К. Опыты проводили при напылении потока Na в диапазоне от 0 до $\nu = 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ из испарителя Кнудсена, снабженного прерывателем потока.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведен характерный вид экспериментальной кривой задержки ионного тока ионов натрия с поверхности $NaAu_y$, указанная измерена при $E = 50 \text{ В/см}$ и температуре эмиттера 1000 К. По своей форме она близка к классическим кривым задержки ионного тока щелочных металлов [3]. Согласно [3, 4] в случае, когда слетающие ионы имеют максвелловское распределение по кинетическим энергиям и находятся в термическом равновесии с поверхностью, тогда наклон кривой задержки обратно пропорционален температуре. Кривые задержки ионов при разных величинах приложенного напряжения показывают разные наклоны. Так, например, наклон кривой задержки при напряженности внешнего электрического поля $E = 12,5 \text{ В/см}$ соответствует температуре поверхности $(1000 \pm 100) \text{ К}$. Эта температура соответствует условиям эксперимента и можно считать, что при этой напряженности электрического поля термостимулированная десорбция ионов натрия с поверхности $NaAu_y$ соответствует равновесной ТИ и описывается формулой Саха-Ленгмюра. Однако увеличение напряженности внешнего электрического поля приводит к уменьшению наклона в кривой задержки. Так температура, определенная по кривой задержки при напряженности внешнего электрического поля $E = 80 \text{ В/см}$, соответствует температуре $(1600 \pm 100) \text{ К}$.

Эта температура не соответствует условиям эксперимента и термостимулированную десорбцию ионов с поверхности $NaAu_y$ при этой напряженности приложенного внешнего электрического поля нельзя считать равновесной ТИ. Надо отметить, что определенная таким образом температура на 250 К выше температуры плавления золота, при том, что температура плавления сплавов золота-натрий немного меньше, чем температура плавления золота [14]. Дальнейшее увеличение напряженности электрического поля до $E=125$ В/см приводит к дальнейшему уменьшению наклона в кривой задержки. Температура, определенная по кривой задержки при $E=125$ В/см, соответствует уже величине (1900 ± 100) К. Кривые задержки, измеренные для разных участков масс линии, в пределах погрешности дают одинаковые наклоны.

Рис. 1. Кривая задержки ионного тока Na при $T=1000$ К при $E=50$ В/см.

По методу регистрации кривой задержки после превышения задерживающим потенциалом суммы ускоряющего напряжения и разницы потенциалов эмиттера и анализирующего электрода прибором регистрируется распределение энергии десорбирующихся с поверхности ионов [3]. При равновесной ТИ это распределение отражает статистическое распределение по скоростям частиц термически десорбируемых с нагретой поверхности. Нарушение этого распределения в сторону повышения температуры распределения может свидетельствовать о появлении в механизме десорбции частиц с поверхности

отталкивающего потенциала, который дополнительно ускоряет слетающие частицы способствуя появлению в распределении частиц со «сверхтепловыми» скоростями. Чем больше таких частиц в распределении, тем выше температура, определенная по кривым задержки. Количество «сверхтепловых» частиц растет с увеличением внешнего электрического поля. В [10] было показано, что с увеличением напряженности внешнего электрического поля происходит перераспределение носителей заряда $\rho_+(z)$ и $\rho_-(z)$ с выходом к поверхности преимущественно дырок. Ионизация десорбирующихся атомов натрия может происходить за счет нейтрализации дырок вблизи поверхности. При этом, если концентрация дырок или скорость их выхода к поверхности достаточно велики, то возникает взаимодействие дырки, удерживаемой внешним полем, и иона, что обеспечивает появление отталкивающего потенциала. Эта модель может быть уточнена и рассчитана на следующих этапах работы.

Библиографический список:

1. **Rasulev, U.Kh.** Surface ionization of organic compounds and its application / U.Kh. Rasulev, E.Ya. Zandberg // *Progress in Surface Science*. – 1988. – V.28. – I. 3-4. – P. 181-412.
2. **Зандберг, Э.Я.** Поверхностная ионизация / Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. – М.: Наука, 1969. – 432 с.
3. **Зандберг, Э.Я.** Определение термоэмиссионных постоянных из кривых распределения по энергиям термоэлектронов и положительных ионов / Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов, В.И., Палеев, А.Я. Тонтегоде // *Журнал технической физики*. – 1962. – Т. 32. – Вып. 4. – С. 503-516.
4. **Палеев, В.И.** О применимости формулы Саха-Ленгмюра к описанию температурной зависимости тока положительных ионов при поверхностной ионизации атомов на кремнии / В.И. Палеев, В.И. Каратаев, Э.Я. Зандберг // *Журнал технической физики*. – 1966 – Т. 36. – Вып. 8. – С. 1459-1468.
5. **Расулев, У.Х.** Изучение реакций в хемосорбированных слоях методом термоэмиссии / Э.Я. Зандберг, У.Х. Расулев, Б.Н. Шустров // *Хемосорбция и ее роль в катализе: кинетики и катализа: сб. науч. тр.* – М.: Наука, 1970. – Вып. 14. – С. 98-102.
6. **Зандберг, Э.Я.** Влияние заместителей в молекулах на термическую ионизацию триметиламинов на вольфраме и его окислах с образованием положительных ионов / Э.Я. Зандберг, У.Х. Расулев, В.В. Тахистов, М.Р. Шарапудинов // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 1970. – Т. 6. – № 6. – С. 776-783.
7. **Зандберг, Э.Я.** Поверхностная ионизация терпеновых углеводородов / Э.Я. Зандберг, А.Л. Нездуров, В.И. Палеев, Д.А. Понаморов // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 1986. – Т. 22. – № 2. – С. 180-187.
8. **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.
9. **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.

10. **Кнат'ко, М.В.** Влияние переноса заряда в $NaAu_y$ на эмиссию ионов / М.В. Кнат'ко, М.Н. Лапушкин // Письма в журнал технической физики. – 2018. – Т. 14. – Вып. 16. – С. 20-26.

11. **Knat'ko, M.V.** Interaction of potassium atoms with heated gold substrate: surface ionization mass spectrometry studies / M.V. Knat'ko, M.N. Lapushkin, V.I. Paleev // Physics of Low-Dimensional Structures. – 1999. – V. 9/10. – P. 85-94

12. **Кнат'ко, М.В.** Особенности термостимулированной десорбции ионов Na^+ и Cs^+ с пленки сплава $NaAu$ на Au / М.В. Кнат'ко, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев // Журнал технической физики. – 2005. – Т. 74. – Вып. 4. – С. 109-113.

13. **Палеев, В.И.** Получение кривых задержки ионов при использовании комбинированного ионного источника / В.И. Палеев // Приборы и техника эксперимента. – 1975. – Т. 18. – № 1. – С. 181-182.

14. **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.

References:

1. **Rasulev, U.Kh.** Surface ionization of organic compounds and its application / U.Kh. Rasulev, E.Ya. Zandberg // Progress in Surface Science. – 1988. – V.28. – I. 3-4. – P. 181-412.

2. **Zandberg, E.Ya.** Poverhnostnaya ionizaciya / E.Ya. Zandberg, N.I. Ionov. – M.: Nauka, 1969. – 432 p.

3. **Zandberg, E.Ya.** Opredelenie termoemissionnyh postoyannyh iz krivyh raspredeleniya po energiyam termoelektronov i polozhitel'nyh ionov / E.Ya Zandberg, N.I. Ionov, V.I., Paleev, A.Ya. Tontegode // Zhurnal tekhnicheskij fiziki. – 1962. – V. 32. – I. 4. – P. 503-516.

4. **Paleev, V.I.** O primenimosti formuly Saha-Lengmyura k opisaniyu temperaturnoj zavisimosti toka polozhitel'nyh ionov pri poverhnostnoj ionizacii atomov na kremnii / V.I. Paleev, V.I. Karataev, E.Ya. Zandberg // Zhurnal tekhnicheskij fiziki. – 1966 – V. 36. – I. 8. – P. 1459-1468.

5. **Rasulev, U.Kh.** Izuchenie reakcij v hemosorbirrovannyh sloyah metodom termoemissii / E.Ya. Zandberg, U.Kh. Rasulev, B.N. Shustrov // Hemosorbciya i ee rol' v katalize: kinetiki i kataliza: sb. nauch. tr. – M.: Nauka, 1970. – I. 14. – P. 98-102.

6. **Zandberg, E.Ya.** Vliyanie zamestitelej v molekulah na termicheskuyu ionizaciyu trimetilaminov na vol'frame i ego okislah s obrazovaniem polozhitel'nyh ionov / E.Ya. Zandberg, U.Kh. Rasulev, V.V. Tahistov, M.R. Sharapudinov // Teoreticheskaya i eksperimental'naya himiya. – 1970. – V. 6. – no. 6. – P. 776-783.

7. **Zandberg, E.Ya.** Poverhnostnaya ionizaciya terpenovyh uglevodorodov / E.Ya. Zandberg, A.L. Nezdyurov, V.I. Paleev, D.A. Ponamarev // Teoreticheskaya i eksperimental'naya himiya. – 1986. – V. 22. – no. 2. – P. 180-187.

8. **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.

9. **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.

10. **Knat'ko, M.V.** Vliyanie perenosa zaryada v $NaAu_y$ na emissiyu ionov / M.V. Knat'ko,

- M.N. Lapushkin // *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. – 2018. – V. 14. – I. 16. – P. 20-26.
11. **Knat'ko, M.V.** Interaction of potassium atoms with heated gold substrate: surface ionization mass spectrometry studies / M.V. Knat'ko, M.N. Lapushkin, V.I. Paleev // *Physics of Low-Dimensional Structures*. – 1999. – V. 9/10. – P. 85-94
12. **Knat'ko, M.V.** Osobennosti termostimulirovannoy desorbicii ionov Na^+ i Cs^+ s plenki splava $NaAu$ na Au / M.V. Knat'ko, M.N. Lapushkin, V.I. Paleev // *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. – 2005. – V. 74. – I. 4. – P. 109-113.
13. **Paleev, V.I.** Poluchenie krivyyh zaderzhki ionov pri ispol'zovanii kombinirovannogo ionnogo istochnika / V.I. Paleev // *Pribory i tekhnika eksperimenta*. – 1975. – V. 18. – I. 1. – P. 181-182.
14. **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.

**VIOLATION OF THE ENERGY DISTRIBUTION OF DESORBING IONS Na^+ IN
THERMAL IONIZATION ON THE SURFACE OF $NaAu_y$ ALLOY**

M.V. Knat'ko, M.N. Lapushkin
Ioffe Institute

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.352

Abstract: The effect of the applied external electric field on the energy distribution of desorbed Na^+ from the $NaAu_y$ alloys are presented. It is shown that the energy distributions of the desorbed Na^+ depend on the distribution of positive charge carriers near the surface that, in turn, depends on the external electric field.

Keywords: *thermal ionization, adsorption, surface states, intermetallic alloys.*

Кнатъко Михаил Васильевич – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Лапушкин Михаил Николаевич – к.ф.-м.н., доцент по специальности, старший научный сотрудник, ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Mikhail V. Knat'ko – Ph. D., Senior Researcher, Ioffe Institute

Mikhail N. Lapushkin – Ph. D., Docent, Senior Researcher, Ioffe Institute