

01;02

Неравновесные структуры и процессы распада кластеров, распыленных ионной бомбардировкой

© С.Е. Максимов, Н.Х. Джемилев, Б.Л. Оксенгендлер,
И.А. Войцеховский

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН Республики
Узбекистан, Ташкент, Узбекистан
E-mail: maksimov_s@yahoo.com
Alderson-Broadus College, Philippi. WV 26416, USA

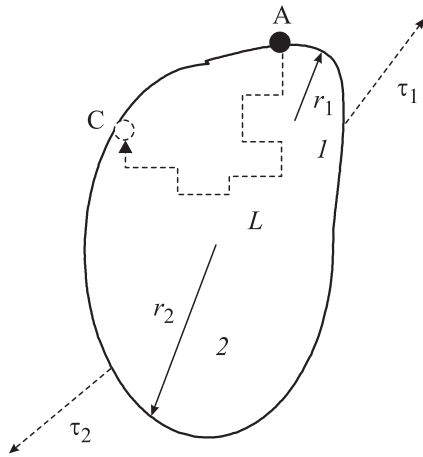
Поступило в Редакцию 13 августа 2012 г.

Рассмотрено явление фрагментации кластеров, распыленных ионной бомбардировкой и содержащих как стабильные, так и метастабильные состояния. Построенная кинетическая модель основана на конкуренции трех процессов: отрыва атомов из метастабильных и стабильных состояний и диффузионно-дрейфового перехода из первых во вторые. Выделены основные режимы фрагментации и сделан вывод о влиянии времени диффузионного перехода на предэкспоненциальные множители в выражении для кинетики фрагментации.

Современный этап развития нанотехнологий стимулировал исследование свойств кластерных частиц, в том числе находящихся в свободном состоянии (газофазных кластеров). Метод вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) с точки зрения изучения кластеров является уникальным, поскольку позволяет путем подбора распыляемого материала и сорта бомбардирующих ионов синтезировать кластеры, которые трудно генерировать другими способами. С другой стороны, ВИМ дает возможность определять их фундаментальные параметры, включая энергии диссоциации, с использованием методики, основанной на измерении спектров кинетических энергий осколочных ионов при мономолекулярном распаде распыленных возбужденных кластеров [1,2] и последующей обработке результатов с использованием модели „испарительного ансамбля“ [3,4] или теории мономолекулярных реакций Райса–Рамспергера–Касселя (РПК) [5]. Применение этой методики позволило найти энергии диссоциации ряда распыленных ионной бом-

бардировкой гомоядерных кластеров [1,2] с хорошим соответствием полученных результатов литературным данным [6], а также гетероядерных кластерных структур [7–10]. Вместе с тем, несмотря на успешное практическое использование указанной методики, с теоретической точки зрения остается неясным вопрос о возможном влиянии существования метастабильных атомов в распыленных неравновесных кластерных структурах на основной результат исследований — величину их энергий диссоциации E_d . Действительно, для состояния, в котором находятся фрагментирующие кластеры, существенны процессы их образования и эмиссии, природа которых до настоящего времени до конца не ясна и является предметом интенсивных исследований. Естественно, что конфигурация группы случайно расположенных эмитированных атомов может представлять собой колебательно-возбужденную неравновесную по форме структуру, релаксирующую с течением времени в колебательно-возбужденную (основную или метастабильную) форму. Временная эволюция такой случайной неравновесной конфигурации может, вообще говоря, отличаться от описываемой в рамках теоретических моделей [3–5]. Целью данной работы является оценка возможного вклада колебательно-возбужденных неравновесных структур, содержащих на поверхности области как стабильные, так и метастабильные состояния, в процессы мономолекулярной фрагментации кластеров, распыленных ионной бомбардировкой.

Построим модель релаксации такого эмитированного с поверхности неравновесного кластера, учитывая, что эта неравновесность двух типов: колебательная неравновесность, обусловленная избыточной энергией, и неравновесность формы, под которой мы понимаем сосуществование областей метастабильных (1) состояний, энергия активации диссоциации E_d , в которых порядка величины kT колебательного возбуждения кластера, и стабильных (2) состояний, энергия активации диссоциации которых превышает kT . Упрощая задачу, будем моделировать неравновесную форму кластера, предполагая, что данные области имеют радиусы r_1 и r_2 соответственно (см. рисунок). В такой колебательно-неравновесной системе идут три типа релаксационных процессов, характеризующихся соответственно тремя характерными временами τ_i : диссоциация неравновесной части кластера τ_1 , диссоциация равновесной части кластера τ_2 и диффузионно-дрейфовое перетекание τ_d из первой части во вторую. Последний процесс обусловлен неодинаковостью химических потенциалов атомов в данных частях



Релаксационные процессы в кластере: I — область неравновесной структуры с линейным размером r_1 и временем диссоциации τ_1 , 2 — область равновесной структуры с линейным размером r_2 и временем диссоциации τ_2 ; L — релаксация атома A из неравновесного состояния в равновесное положение C за время дрейфа τ_d .

кластеров:

$$\mu_1 > \mu_2 \quad (1)$$

Для времен диссоциации, согласно теории РРК [5], имеем:

$$\tau_1 = \frac{\tau_0}{\left(1 - \frac{E_d^{(1)}}{E_{ex}}\right)^{S-1}} \quad \text{и} \quad \tau_2 = \frac{\tau_0}{\left(1 - \frac{E_d^{(2)}}{E_{ex}}\right)^{S-1}}, \quad (2)$$

где $S = 3N - 6$ — число колебательных мод в кластере, N — общее число атомов в нем, $E_d^{(i)}$ — энергия активации распада (диссоциации) в данной области кластера, E_{ex} — энергия возбуждения всего кластера, $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с.

Оценим время релаксации τ_d . Релаксация атома A (см. рисунок) в стабильное состояние C распяленного кластера может происходить вследствие диффузионного дрейфа L за время τ_d :

$$\tau_d = \frac{R}{v}, \quad v = u^* E, \quad (3)$$

где v — скорость дрейфа, u — подвижность атома, $R \sim L$ — длина дрейфового пути (порядка размера самого кластера), E — напряженность поля, причем $E = \frac{\Delta\mu}{qR/2}$, q — заряд атома. Величина избытка энергии $\Delta\mu$ связана с разницей числа разрываемых связей в областях 1 и 2 и составляет в нашем случае $\sim 1-2$ eV. Из соотношения Эйнштейна имеем:

$$\frac{D}{u} = \frac{kT^*}{q}, \quad (4)$$

где D — коэффициент диффузии по поверхности:

$$D \sim \frac{a^2}{\tau_0} \exp\left(\frac{-Q}{kT^*}\right). \quad (5)$$

Температура диффузии соответствует в этом случае колебаниям возбужденного кластера и составляет величину $kT^* \sim 1$ eV/atom [2], $Q \sim 0.3$ eV — барьер миграции по поверхности, $\tau_0 = 10^{-13}$ s, a — межатомное расстояние. В наших условиях величина $\exp\left(\frac{-Q}{kT^*}\right) \approx 1$.

Отсюда окончательно для времени дрейфа получаем:

$$\tau_d = \frac{R}{uE} = \frac{R^2 kT^*}{D \Delta\mu} \approx \frac{R^2 kT^*}{d^2 \Delta\mu} \tau_0. \quad (6)$$

Для приближенной оценки примем $a \approx 3 \text{ \AA}$ и $R \approx 100 \text{ \AA}$. Подставляя в (6) приведенные значения параметров кластера, получаем оценку для времени установления равновесной конфигурации путем дрейфа атома из метастабильного состояния $\tau_d < 10^{-11}$ s.

Запишем теперь систему уравнений, описывающих кинетику фрагментации по двум каналам с характерными временами τ_1 и τ_2 и с учетом релаксации метастабильных состояний в стабильные за времена τ_d :

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1 \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_d} \right), \quad n_1(0) = n^0, \quad (7)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_2}{\tau_2} + \frac{n_1}{\tau_d}, \quad n_2(0) = n_2^0. \quad (8)$$

Решая эту систему линейных дифференциальных уравнений с соответствующими начальными условиями, указанными выше, получаем:

$$\begin{cases} n_1(t) = n^0 \exp \left[-t \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_d} \right) \right], \\ n_2(t) = \left[n_2^0 - n_1^0 \frac{\frac{1}{\tau_d} - \frac{1}{\tau_1}}{\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} - 1} \right] \exp \left[-\frac{t}{\tau_2} \right] + n_1^0 \frac{\frac{1}{\tau_d} - \frac{1}{\tau_1}}{\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} - 1} \exp \left[-t \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) \right]. \end{cases} \quad (9)$$

Из общих выражений (9) получим долю вышедших атомов:

$$W = \frac{n_1(t) + n_2(t)}{n_1^0 + n_2^0} = \gamma \exp \left[-t \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_d} \right) \right] + \exp \left(-\frac{t}{\tau_2} \right) \times \left\{ (1 - \gamma) + \gamma \frac{\frac{1}{\tau_d}}{\frac{1}{\tau_d} + \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2}} \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\frac{1}{\tau_d} + \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2}} \right) \right] \right\}, \quad (10)$$

где $\gamma = \frac{n_1^0}{n_1^0 + n_2^0}$, $1 - \gamma = \frac{n_2^0}{n_1^0 + n_2^0}$.

Режимы кинетики зависят в общем случае от 4 параметров: γ , $1/\tau_1$, $1/\tau_2$ и $1/\tau_d$.

Выделим следующие случаи.

1. Случай малых времен наблюдения: $t \ll \min\{\tau_d, \tau_1, \tau_2\}$. В этом варианте, разлагая в ряд экспоненты в (10), получим:

$$W_1 \approx 1 - t \left(\frac{\gamma}{\tau_1} - \frac{1 - \gamma}{\tau_2} \right). \quad (11)$$

Обращает на себя внимание независимость $W_1(t)$ от τ_d .

2. Случай промежуточных времен наблюдения.

А. $\tau_d \ll \tau_1 \ll \tau_2$:

$$W_{2a} \approx \exp(-t/\tau_2), \quad (12)$$

кинетика определяется фрагментацией по каналу 2.

Б. $\tau_1 \ll \tau_d \ll \tau_2$. Из (10) имеем:

$$W_{2b} \approx \gamma \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_d} \right) \exp \left(-\frac{t}{\tau_1} \right) + \left[1 - \gamma \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_d} \right) \right] \exp \left(-\frac{t}{\tau_2} \right). \quad (13)$$

Отметим, что при дополнительном условии $t > \tau_1$

$$W_{2b} \approx \left[1 - \gamma \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_d} \right) \right] \exp \left(-\frac{t}{\tau_2} \right), \quad (14)$$

т. е. выражение типа (13), но с перенормированной предэкспонентой.

В. $\tau_1 \ll \tau_2 \ll \tau_d$. Из (10) следует:

$$W_{2c} \approx \gamma \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_d}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \left[1 - \gamma \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_d}\right)\right] \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right). \quad (15)$$

Видно, что режим 2В эквивалентен режиму 2Б. Отметим, что по определению модели всегда $\tau_1 \ll \tau_2$.

Из (13) и (15) видно, что учет наличия процесса перехода метастабильных состояний в стабильные, характеризуемого временем τ_d , противоположным способом влияет на предэкспоненты при $\exp(-t/\tau_1)$ и $\exp(-t/\tau_2)$, а именно: при увеличении τ_d первый увеличивается, а второй уменьшается. Это свойство может быть указанием на наличие в изучаемой системе метастабильных состояний, без которых

$$W_0 \approx \gamma \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + (1 - \gamma) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (16)$$

что при малых временах переходит в (11).

Указанными процессами релаксации неравновесных кластерных структур могут быть объяснены описанные в [11] возможные механизмы увеличения выходов атомарных ионов Al^+ и Si^+ вследствие фрагментации кластеров Al_n^+ и Si_n^+ соответственно. Действительно, согласно [11], высокие интенсивности Al^+ и Si^+ обусловлены процессами их образования при распадах Al_n^+ и Si_n^+ во временном диапазоне $\tau < 10^{-8}$ s после эмиссии. В то же время в рамках данного подхода оставалось неясным значительное резкое возрастание вероятностей фрагментации кластеров в указанном диапазоне малых времен, поскольку интенсивность „распадной“ области, согласно [11], на 3–4 порядка ниже интенсивности пиков Al^+ и Si^+ . Приведенные выше оценки времен релаксации неравновесных структур позволяют утверждать, что данное увеличение вероятностей образования атомарных ионов Al^+ и Si^+ связано с фрагментацией распыленных неравновесных кластерных структур за время $\tau \leq 10^{-11}$ s.

Таким образом, рассмотрено влияние наличия метастабильных состояний на процесс фрагментации кластеров, образованных при распылении поверхности твердых тел ионной бомбардировкой. Во всех характерных режимах их кинетики наличие „перекачивающего“ канала, связанного с дрейфом атомов из метастабильной области в стабильную, влияет только на предэкспоненциальные множители перед

выражениями вида $\exp(-t/\tau_j)$. Обсуждаемые эффекты влияния на Q должны быть более выражены для ковалентных кластеров, чем для металлических, поскольку $\tau_d^{cov} > \tau_d^{met}$, что обусловлено наличием в первых „болтающихся“ связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по координации развития науки и технологий при Кабинете министров Республики Узбекистан (контракты № Ф2-ФА-Ф157 и № Ф3-ФА-Ф158).

Список литературы

- [1] *Веревкин И.В., Верхотуров С.В., Гольденберг А.М., Джемилев Н.Х.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 1994. Т. 58. № 4. С. 57–61.
- [2] *Bekkerman A.D., Dzhemilev N.Kh., Verkhoturov S.V., Vervovkin I.V., Adriaens A.* // Mikrochim. Acta. 1998. V. 15. P. 371–377.
- [3] *Klots C.E.* // Z. Phys. 1991. V. D21. P. 335–342.
- [4] *Klots C.E.* // Z. Phys. 1987. V. D5. P. 83–89.
- [5] *Робинсон П., Холбрук К.* Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975. 326 с.
- [6] *Armentrout P.B., Hales D.A., Lillian Li* // Advances in Metal and Semiconductor Clusters / Ed. by M.A. Duncan. London, England: JAI Press Inc., 1994. V. 2. P. 1–39.
- [7] *Беккерман А.Д., Веревкин И.В., Верхотуров С.В., Джемилев Н.Х., Максимов С.Е., Соломко В.В.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 1996. Т. 60. № 7. С. 121–127.
- [8] *Джемилев Н.Х., Лифанова Л.Ф., Максимов С.Е., Хожиев Ш.Т.* // Поверхность. 2006. № 7. С. 68–71.
- [9] *Джемилев Н.Х., Коваленко С.Ф., Лифанова Л.Ф., Максимов С.Е., Хожиев Ш.Т.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 2008. Т. 72. № 7. С. 962–966.
- [10] *Максимов С.У., Коваленко С.Ф., Тукфатуллин О.Ф., Хожиев Ш.Т., Джемилев Н.Х.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 2012. Т. 76. № 5. С. 641–645.
- [11] *Dzhemilev N.Kh., Bekkerman A.D., Maksimov S.E., Tugushev V.I.* // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 203–204. P. 118–121.