

УДК 539.234:546.93:546.26:51,537.585:537.581

©1993

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ДИФФУЗИЯ В ИРИДИЙ АТОМОВ К, АДсорБИРУЮЩИХСЯ НА МОНОСЛОЕ ГРАФИТА НА ИРИДИИ

А.Я.Тонтегоде, Ф.К.Юсифов

При адсорбции атомов К на монослое графита на нагретом ($T > 1700$ К) иридии обнаружена чрезвычайно эффективная диффузия калия в иридий. Адаомы К мигрируют под монослой графита в интеркалированное состояние, из которого они диффундируют в иридии, а огромное увеличение скорости их диффузии вызвано огромным увеличением времени их жизни в интеркалированном состоянии по сравнению с таковым на открытой поверхности иридия, не содержащей монослоя графита. Оценена энергия активации диффузии поверхностного атома К в иридий $E_{\text{диф}} = 5.5$ эВ. Высокоэффективная диффузия калия в иридии с монослоем графита может быть использована для разработки источников ионов и атомов калия.

Эффект интеркалирования, т.е. самопроизвольное проникновение адсорбированных на монослое графита на металле атомов под монослой, был обнаружен в работе [1] при адсорбции атомов калия на монослое графита на иридии (Ir-C), подробно изучен в этой системе в [2,3] и фундаментально обсужден в работе [4]. Цель настоящей работы — установить, как зависит концентрация калия в интеркалированном состоянии под монослоем графита на иридии от условий интеркалирования: от времени адсорбции и плотности потока атомов калия, поступающего на монослой графита, при высоких температурах иридия.

1. Экспериментальная техника и методы.

Иридий был в форме тонкой текстурированной ленты с размерами $50 \text{ мм} \times 1.5 \text{ мм} \times 0.03 \text{ мм}$, с гранью (111) на поверхности, с работой выхода $\varphi = 5.8$ эВ. Монослой графита образовывали экспозицией нагретого до 1600 К иридия в бензоле ($P_{\text{C}_6\text{H}_6} \sim 10^{-6} \div 10^{-7}$ Торр). На валентно-насыщенной поверхности монослоя графита молекулы C_6H_6 не диссоциируют, поддерживая постоянной его толщину. Калий на поверхность монослоя графита на иридии (Ir-C) напыляли из ячейки Кнудсена, а его состояние в адслое анализировали термодесорбционной спектроскопией (ТДС) в варианте ионной вспышки с масс-спектрометрической регистрацией ионов K^+ , в которые со $\sim 100\%$ -ной эффективностью механизмом поверхностной ионизации [5] трансформировались адаомы К при десорбции, увеличивая в $\sim 10^3$ раз чувствительность регистрации. Для регистрации интеркалированного калия вспышку производили со скоростью

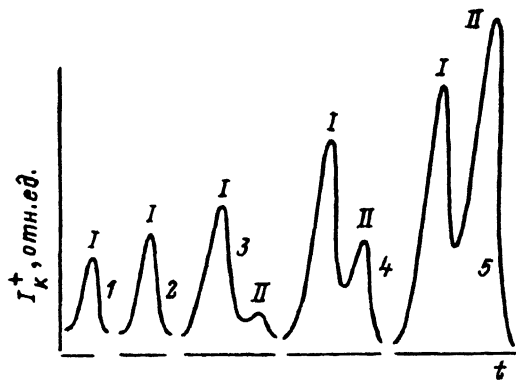


Рис. 1. Спектр термодесорбции ионов K^+ (фазы I и II) с монослоя графита на иридии, который, будучи нагретым до 1725 К, был предварительно экспонирован в потоке атомов калия с плотностью $\nu = 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в течение времени $t_0 = 2(1), 4(2), 6(3), 12(4), 30 \text{ мин}(5)$.

~ 100 град/с до максимальной температуры 2250 К иридиевой ленты и дальше регистрировали ток ионов K^+ при постоянной T . При столь высоких T графитовые островки в адслое на иридии с краев растворяются и освобождают расположенный под ними интеркалированный калий, который десорбируется в форме ионов K^+ . Для регистрации нейтральной компоненты десорбирующего потока использовали "нейтральный" вариант метода вспышки, ионизируя десорбирующиеся атомы в специальном источнике с электронным ударом, расположенном перед входом в масс-анализатор.

Опыты производили в высоковакуумных условиях с остаточным давлением $\sim 1 \cdot 10^{-10}$ Торр. Для анализа поверхности использовали также термоэлектронную эмиссию и диссоциацию молекул $CsCl$ [4].

2. Результаты и их обсуждение

1) Адсорбция калия на монослое графита на нагретом иридии. На рис. 1 представлен спектр термодесорбции ионов K^+ с монослоя графита на иридии, который, будучи нагретым до 1725 К, был предварительно экспонирован в потоке атомов калия в течение разного времени экспозиции t_0 . Интеркалированный калий образует фазу I. Концентрация фазы I растет со временем адсорбции до величины $N_1 = 1.6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ при t_0 мин и дальше перестает изменяться (табл. 1). Чрезвычайно интересно появление при $t_0 = 6$ мин диффузионной фазы II, концентрация которой непрерывно растет с ростом времени адсорбции. На диффузионный характер этого пика указывает, в частности, тот факт, что в ряде случаев населенность этого пика очень велика и в 10–50 раз превышает моноатомную концентрацию калия $\sim 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ на поверхности металла, а для термического удаления этого калия требуются очень большие времена. При высоких $T \sim 1700$ К в интеркалированное состояние уходит малая $\sim 10^{-4}$ доля от упавших на поверхность атомов калия и их равновесная концентрация $N_1 \sim 1.6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ мала, в то время как при комнатной T уходит большая доля ~ 0.5 и равновесная концентрация $N_1 \sim 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ велика [1–4]. Видимо, при высоких T малы время жизни адатома К на монослое графита на иридии и их миграционные пути и в интеркалированное состояние уходят только адатомы К, адсорбировавшиеся у края графитового островка.

При адсорбирующихся на Ir-C потоках атомов К в интервале $1 \cdot 10^{11} < \nu < 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ количество калия в интеркалированном N_1 и в

Данные к спектрам термодесорбции (рис. 1)

N	t_{θ} , МИН	$N_{\text{улавших}} = \nu t, 10^{14} \text{ см}^{-2}$	$N_1, 10^{10} \text{ см}^{-2}$	$N_2, 10^{10} \text{ см}^{-2}$
1	2	2.5	3	0
2	4	5	6	0
3	6	7.5	8	3
4	12	15	10	7.4
5	30	36	16	36
6	40	48	16	47

диффузионном N_2 состоянии растет прямо пропорционально ν . Интересно, что при больших потоках $\nu > 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ эффективность интеркалирования и диффузии чрезвычайно сильно растет. Так, например, при увеличении плотности потока атомов К (от $\nu = 2 \cdot 10^{12}$ до $\nu = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), падающих на нагретый до 1725 К Ir-C в течение времени $t \sim 10^3 \text{ с}$, населенность интеркалированного состояния увеличилась от $N_1 \sim 1 \cdot 10^{11}$ до $N_1 \sim 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, а количество атомов калия, растворенных с 1 см^2 поверхности иридия, выросло от $N_2 \sim 1 \cdot 10^{11}$ до $N_2 \sim 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. В рамках механизма интеркалирования монослоя графита на поверхности металлов, разработанного в [6], при малых потоках калия интеркалированные атомы редко расположены под краем графитового островка и значительная часть границы островка опущена силами Ван-дер-Ваальса на поверхность металла и недоступна для проникновения частиц под островок. При больших потоках, по-видимому, интеркалированные атомы заполняют весь периметр графитового островка и через край островка, поднятый над поверхностью металла, идет эффективная миграция частиц под островок.

Диффузия калия с поверхности в объем иридия идет из интеркалированного состояния, которое обладает двумя уникальными для эффективной диффузии свойствами. Атомы в интеркалированном состоянии чрезвычайно долго живут (минуты-часы!) при очень высоких $T \sim 1800 \div 2000 \text{ К}$. Эффективность диффузии чрезвычайно сильно растет при больших плотностях $\nu > 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ потоков атомов К, падающих на Ir-C, когда велика концентрация калия в интеркалированном состоянии. Так, например, на Ir-C при 1725 К при падающем потоке К с $\nu = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ образуется интеркалированное состояние с большой концентрацией калия $N_1 \sim 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, которая составляет 10% от монослойной концентрации калия на иридии $N_M \simeq 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (степень покрытия $\Theta = N_1/N_M = 0.1$). При этом создается экстремальная ситуация для высокоэффективной диффузии: атомы К с большой концентрацией очень долго живут на поверхности сильно нагретого иридия.

Оценим энергию активации диффузии атомов калия с поверхности в объем иридия, используя формулу Френкеля

$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT),$$

связывающую среднее время жизни τ частицы с температурой T . Взяв из опытных данных температуру растворения 1800 К, а соответствующее ей время жизни адатома К $\tau = 200 \text{ с}$ (приняв $\tau_0 = 10^{-13} \text{ с}$), получим

Зависимость $\tau_{\text{диф}} = f(T)$ и диффузионных длин $L = f(T, t)$ при диффузии поверхностного калия в иридий

T, K	$\tau_{\text{диф}}, c$	$L_1, \text{Å}$ за $t_1 = 600 c$	$L_2, \text{Å}$ за $t_2 = 7200 c$	$L_3, \text{Å}$ за $t_3 = 36\ 000 c$
1600	$2 \cdot 10^4$	0.5	1.8	4
1700	$2 \cdot 10^3$	1.6	5.7	12.7
1800	250	4.6	16.1	36
1900	38	12	41.3	92.3
2000	7	28	96.2	215

энергию активации диффузии атомов К с поверхности в объем иридия, равную $E_{\text{диф}} = 5.50$ эВ. Большая величина энергии вызвана тем, что большие по размеру атомы калия диффундируют по атомным дефектам решетки иридия, образование которых требует дополнительной энергии. Активная диффузия калия в иридий не изменяет работу выхода монослоя графита на иридии $\varphi = 4.45$ эВ, но уменьшает φ грани (111) от 5.8 до 5.4 эВ, видимо, из-за разрыхления поверхности иридия, что обнаруживается после десорбции углерода. После удаления из иридия основной доли продиффундировавшего калия φ восстанавливается до 5.8 эВ. Активная диффузия калия увеличивает на 10–20% удельное сопротивление иридиевой ленты.

2) Диффузионные длины для поверхностного К в иридии. Оценим диффузионную длину для поверхностного калия в иридии. Пусть $\tau_{\text{диф}}$ есть среднее время жизни атома К в решетке иридия по отношению к диффузионному перескоку, а $\tau_{\text{опыта}}$ — время наблюдения. Тогда за время наблюдения атом К сделает $n = \tau_{\text{опыта}}/\tau_{\text{диф}}$ диффузионных скачков и при хаотическом характере перемещений сместится в заданном направлении на расстояние $L = a\sqrt{n}$, где $a \sim 3 \text{ Å}$ — размер одного диффузионного скачка, совпадающий с размером атома иридия. Положим $\tau_{\text{диф}} = \tau_0 \exp(E_{\text{диф}}/kT)$. Вычислим при трех разных временах $t_1 = 10 \text{ мин} = 600 c$, $t_2 = 2 \text{ ч} = 7200 c$ и $t_3 = 10 \text{ ч} = 36\ 000 c$ при $\tau_0 = 10^{-13} c$ и нескольких температурах иридия диффузионную длину, т.е. среднее расстояние в ангстремах, на которое атомы К сместятся в глубь иридия, а также $\tau_{\text{диф}}$ (табл. 2). Видно, что даже при достаточно высокой $T = 2000 K$ и больших временах экспозиции $t = 10 c$ калий проникает внутрь иридиевой ленты на малое расстояние 215 Å, что составляет ~ 70 атомных слоев иридия (межатомное расстояние равно 3 Å), в то время как лента из иридия толщиной 30 мкм содержит 10^5 атомных слоев. Следовательно, практически весь продиффундировавший калий, вероятно, находится в тонком поверхностном слое иридия.

3) Влияние электрического поля на диффузию К в Ir-C. Если при экспозиции нагретого Ir-C в потоке атомов К к иридиевой ленте подается отрицательный потенциал, то при последующей ионной вспышке при приложении обычного положительного потенциала к ленте в спектре термодесорбции нет ни интеркалированного, ни продиффундировавшего калия. Заметное интеркалирование и диффузия калия начинаются с положительного потенциала в 100 В. При потенциале 600 В интеркалированная фаза достигает насыщения и практически не

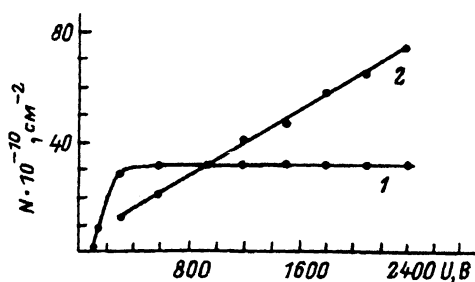


Рис. 2. Зависимость населенности N интеркалированной (1) и диффузионной (2) фаз от потенциала U (В) иридиевой ленты с монослоем графита, которая, будучи предварительно нагретой до 1750 К, экспонирована в потоке атомов калия с плотностью $\nu = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в течение времени $t_0 = 25$ мин.

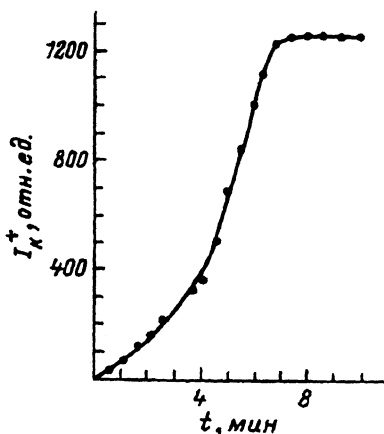


Рис. 3. Зависимость от времени t I^+ тока ионов K^+ от нагретой до 2070 К иридиевой ленты с монослоем графита, которая была, предварительно нагретой до 1750 К, экспонирована в потоке атомов калия с плотностью $\nu = 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в течение времени $t_0 = 70$ ч.

растет с ростом напряжения. Диффузионная фаза линейно растет с ростом U вплоть до 2400 В (максимальное напряжение источник питания). На рис. 2 приведены зависимости от положительного потенциала на иридиевой ленте населенности интеркалированной (1) и диффузионной (2) фаз. Для этого ленту из Ir-C выдерживали при 1750 К в потоке атомов К с $\nu = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в течение 25 мин при различных положительных потенциалах, а количество атомов калия в интеркалированной и диффузионных фазах определяли вспышкой до 2250 К.

Наблюдаемый эффект мы связываем с обнаруженным ранее декорированием краев графитовых островков ионами K^+ на Ir-C [7] и ионами Cs^+ на Re-C [8], из-за которого, видимо, края графитового островка в адслое на металле оказались положительно заряженными. Так, например, в результате этой зарядки не происходило интеркалирования Re-C положительно заряженными адатомами Cs^+ , пока поверхностная концентрация цезия не достигла критической величины $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, при которой электростатическое отталкивание между адатомами цезия превысило отталкивание между адатомом Cs^+ и краем островка [8]. Видимо, на положительно заряженном электроде также положительно заряженный край графитового островка будет подниматься, облегчая интеркалирование. Напротив, на отрицательно заряженном электроде положительно заряженный край островка будет дополнительно прижат к поверхности, препятствуя интеркалированию.

4) Влияние монослоя графита на эффективность диффузии К в иридий. На открытой поверхности иридия у адатома К имеются два канала ухода: десорбция с вероятностью $W_{\text{дес}}$ и средним временем жизни

$$\tau_{\text{дес}} = \frac{1}{W_{\text{дес}}} = \tau_{\text{дес}}^0 \exp(E_{\text{дес}}/kT)$$

Зависимость стационарных потоков ионов K^+ от температуры иридия, насыщенного калием

	Т, К						
	1785	1925	1970	2020	2070	2110	2150
$10^9 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	3	5	8	16	24	32	56

и диффузия в металл с вероятностью $W_{\text{диф}}$ и

$$\tau_{\text{диф}} = \frac{1}{W_{\text{диф}}} = \tau_{\text{диф}}^0 \exp(E_{\text{диф}}/kT).$$

Введем эффективность диффузии δ как долю адсорбированного калия, который растворяется в металле. Тогда, если $\nu_{\text{диф}}$ — поток диффундирующих в металл адатомов, а $\nu_{\text{дес}}$ — поток десорбирующихся адатомов с поверхностной концентрацией N ,

$$\delta = \frac{\nu_{\text{диф}}}{\nu_{\text{диф}} + \nu_{\text{дес}}} = \frac{NW_{\text{диф}}}{NW_{\text{диф}} + NW_{\text{дес}}} = \frac{\tau_{\text{дес}}}{\tau_{\text{дес}} + \tau_{\text{диф}}}.$$

При адсорбции калия на иридии $E_{\text{диф}} = 5.5$ эВ, а $E_{\text{дес}} = 2.0$ эВ. Тогда при $T = 2000$ К имеем

$$\delta \simeq \tau_{\text{дес}}/\tau_{\text{диф}} = 1.5 \cdot 10^{-9}.$$

Таким образом, $\tau_{\text{диф}} \gg \tau_{\text{дес}}$ и, следовательно, эффективность высоко-температурной диффузии атомов К в иридий с открытой поверхностью чрезвычайно мала и весь калий уносится быстрой десорбцией.

При диффузии в иридий интеркалированного калия, расположенного под графитовым островком, роль времени жизни на поверхности играет время опыта, которое было у нас очень большим $\tau_{\text{дес}} = \tau_{\text{опыта}} \sim (1 \div 10^3)$ с, что чрезвычайно сильно увеличивало эффективность диффузии, которая при $T = 2000$ К и $\tau_{\text{опыта}} = 1$ с была равна

$$\delta = \frac{\tau_{\text{дес}}}{\tau_{\text{дес}} + \tau_{\text{диф}}} = \frac{\tau_{\text{опыта}}}{\tau_{\text{опыта}} + \tau_{\text{диф}}} = 0.1.$$

Таким образом, образование на поверхности иридия монослоя графита из-за огромного увеличения времени жизни адатомов К под графитовым островком по сравнению с таковым на иридии с открытой поверхностью чрезвычайно сильно увеличивает эффективность диффузии поверхностного калия в иридий, которая растет в $\sim 10^8$ раз от $1.5 \cdot 10^{-9}$ до 0.1, приближаясь к единице.

5) Д и ф ф у з и я к а л и я и з н а с ы щ е н н о г о к а л и е м и р и д и я. Высокоэффективная диффузия калия в иридий с монослоем графита позволяет создавать образцы иридия с насыщенной калием приповерхностной областью, которые могут быть использованы в практических целях как эффективные источники ионов и атомов К. С этой целью иридий с монослоем графита выдерживали при $T = 1750$ К в течение 70 ч в потоке атомов калия с плотностью $\nu = 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ для

насыщения калием, а затем исследовалась обратная диффузия ионов K^+ из него в зависимости от времени и температуры.

На рис. 3 приведена зависимость от времени t тока I ионов K^+ от нагретой до 2070 К иридиевой ленты с монослоем графита, предварительно насыщенной калием. Видно, что в течение некоторого времени (~ 8 мин) ионный ток вырастает до стационарного значения, которое растет с увеличением температуры (табл. 3), а затем длительное время (часами) ток поддерживается постоянным, пока не исчерпываются запасы калия в иридиевой ленте. Так, например, при $T = 1970$ К поток ионов калия $\nu = 8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ не уменьшался в течение 1–2 ч. При более высоких $T = 2110$ К поток ионов K^+ $\nu = 3.2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ уменьшался при $t > 5$ мин. След графитового слоя практически не сказывается на работе ионного источника.

Опыты с электронным ударом показали, что иридий с монослоем графита, насыщенный диффузионным путем калием, может работать как источник ионов K^+ , так и как источник атомов К.

Таким образом, в работе обнаружено новое явление — высокоэффективная диффузия в металл атомов, адсорбированных на металле под монослоем графита. На практике это явление можно использовать как способ активного легирования атомами приповерхностных слоев твердых тел с целью создания новых материалов с необычными физико-химическими и механическими свойствами.

Список литературы

- [1] Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. № 18. С. 1122–1124.
- [2] Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ЖТФ. 1982. Т. 52. № 5. С. 921–928.
- [3] Kholin N.A., Rutkov E.V., Tontegode A.Ya. // Surface Sci. 1984. V. 139. N 1. P. 155–172.
- [4] Tontegode A.Ya. // Progress in Surface Sci. 1991. V. 38. N 3/4. P. 201–429.
- [5] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1963.
- [6] Тонтегоде А.Я. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 7. С. 57–60.
- [7] Зандберг Э.Я., Назаров Э.Г., Расулев У.Х., Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ЖТФ. 1982. Т. 52. № 4. С. 746–751.
- [8] Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ЖТФ. 1986. Т. 56. № 4. С. 732–737.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
27 ноября 1992 г.