

01; 11

КИНЕТИКА ФОТО- И ЭЛЕКТРОННОСТИМУЛИРОВАННОГО ВЫХОДА АТОМОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ-ПОД ОСТРОВКОВ ГРАФИТА НА ИРИДИИ

М. В. Кнатько, В. И. Палеев, Н. Д. Потехина

Приведены результаты экспериментальных исследований кинетики выхода атомов Cs из полостей между придием и двумерными графитовыми островками на его поверхности при облучении поверхности светом и электронами. Рассмотрена модель, которая объясняет особенности диффузии атомов под графитовым покрытием, их выход из-под островков при освещении, а также позволяет определять ряд кинетических параметров этих процессов.

Введение

Слоистые системы с внедренными в межслойные промежутки атомами и молекулами (интеркалированные системы) находят все большее применение в электронных приборах, в гетерогенном катализе и т. д., поэтому их интенсивно изучают.

В работе [1] сообщено, что облучение электронами или светом монослоя углерода графитовой структуры на иридии с внедренными под этот слой атомами цезия стимулирует выход Cs из-под покрытия. Спектральная зависимость вероятности выхода атомов Cs имеет резонансный характер с максимумом при энергии световых квантов $h\nu \approx 2.1$ эВ [1]. То же имеет место при внедрении под слой атомов Na и K. Монослойное углеродное покрытие иридия (Ir—C) состоит из набора поднятых над поверхностью металла двумерных островков графита, связанных с подложкой краевыми атомами, «опущенными» на нее [2, 3]. Спектр поглощения графита не имеет особенностей в этой энергетической области [4].

В [1] было заключено, что выход Cs из-под островков при облучении поверхности происходит через «клапаны», открывающиеся при возбуждении межатомных связей углерода с иридием на границе островков светом или электронами. В данной работе исследованы зависимости выхода атомов Cs от времени и от интенсивности освещения. Предложена модель, объясняющая кинетику этих процессов и позволяющая находить их параметры.

Техника эксперимента и экспериментальные результаты

Опыты проводили в статическом магнитном масс-спектрометре со специальным комбинированным источником ионов [5], предназначенным для изучения процессов на поверхности твердого тела под воздействием светового, электронного и термического возмущений поверхностного слоя. Монослой графита формировали по методике [6] пиролизом паров бензола на нагретой до $T = 1700$ К иридиевой ленте (ленту помещали в фокусе собирающей линзы масс-спектрометра). Заполнение межслойного пространства цезием осуществляли, как в [7], внедрением щелочных атомов из напыленного на графитовый слой при $T = 300$ К цезиевого покрытия под островки сквозь дефекты в этом слое. Концентрация внедренных под островки атомов Cs достигала $\sim 10^{13}$ см⁻².

Освещение поверхности производили монохроматизированным светом ртутной лампы или лазерами. Для электронного облучения использовали, как в [1], поток фотоэлектронов, получаемых в результате УФ освещения одного из электродов источника.

При температурах ленты $T > 800$ К все атомы Cs, поступавшие на наружную поверхность графитовых островков, термодесорбировались с них в виде ионов Cs^+ , образующихся путем поверхностной ионизации. Так как время жизни адатомов Cs на внешней поверхности графитового слоя меньше 1 с при $T > 900$ К [6], то наблюдающиеся медленные, в течение минут, изменения тока ионов Cs^+ нужно связывать лишь с кинетикой поступления атомов Cs на поверхность из-под слоя. Если слой не подвергается облучению, то атомы Cs на наружной поверхности островков появляются лишь вследствие их выхода из-под

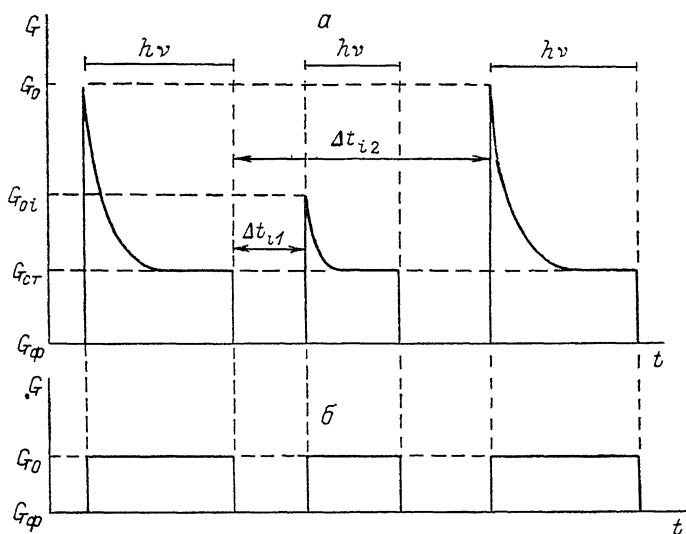


Рис. 1. Зависимость выхода цезия из-под графитовых островков от времени облучения светом или электронами при больших интенсивностях облучения (а) и при малых интенсивностях облучения (б).

островков через структурные дефекты в графитовом монослое (фоновый поток G_{ϕ}). В диапазоне температур ленты $900 < T < 1300$ К, в котором проводились эксперименты, $G_{\phi} < 10^6$ см⁻² с⁻¹ и слабо зависел от T .

Облучение поверхности светом или электронами вызывало резкий всплеск тока ионов Cs^+ , зависящий от интенсивности облучения. При больших световых или электронных потоках после начального всплеска тока G_0 наблюдается спад тока до некоторой стационарной величины $G_{ст}$ (рис. 1, а). Прекращение облучения приводит к практически мгновенному уменьшению тока до фонового значения G_{ϕ} . При очередном цикле облучения высота нового всплеска G_{0i} зависит от интервала времени Δt_i , прошедшего между циклами, изменяясь в пределах $G_0 \geq G_{0i} > G_{ст}$ ($G_{0i} = G_0'$ при $\Delta t_i > 2$ мин). Лишь после очень большого числа циклов можно заметить небольшое уменьшение G_0 , $G_{ст}$ и G_{ϕ} , связанное с убылью количества заключенного под островками Cs. При малых интенсивностях облучения первоначально полученное значение тока G_0 сохраняется во время экспозиции (рис. 1, б).

На рис. 2 показаны зависимости G_0 от интенсивности освещения I при разных температурах поверхности. Видно, что с повышением T насыщение достигается при меньших I .

При постоянной I абсолютные величины G_0 уменьшаются с ростом T ; фото-стимулированный выход Cs из-под монослоя графита не заметен при $T > > 1300$ К.

Как и в [1], положим, что в результате освещения иридия, покрытого двумерными графитовыми островками, могут возбуждаться связи краевых атомов углерода с Ir вплоть до их разрыва; это приводит к облегчению выхода Cs из-под островков на открытую поверхность. Хотя время жизни «открытых клапанов» достаточно велико для того, чтобы часть атомов Cs успела выйти из-под островка, оно очень мало в сравнении с периодом освещения ($t \sim$ мин). Во время освещения «клапаны» хаотически открываются и захлопываются в разных местах вдоль границы (периметра) островка, а вышедшие из-под островков частицы десорбируются, не накапливаясь вблизи этой границы.

Характер спада ионного тока со временем (рис. 1, а) показывает, что количество атомов Cs, находящихся вблизи границы и способных выйти из-под островков, постепенно истощается при непрерывном освещении и уменьшается до некоторой квазистационарной величины при заданной интенсивности освещения. Это свидетельствует о достижении равенства между потоками атомов Cs, выходящими из-под островка и поступающими в приграничную область островка из его центральной части. С другой стороны, тот факт, что величина максимального всплеска G_0 восстанавливается (при достаточно больших Δt_i), показывает, что общая концентрация цезия под островками практически не меняется в ходе эксперимента. Действительно, по нашим оценкам, $G \approx 10^{17} - 10^{18}$ см $^{-2}$ с $^{-1}$ и поэтому мало сказывается

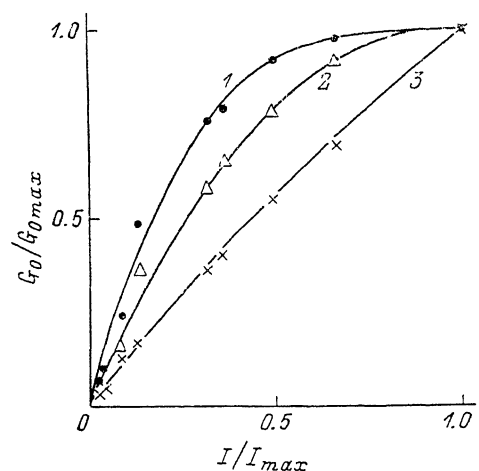


Рис. 2. Зависимость G_0 от интенсивности светового облучения.

T, K : 1 — 1080, 2 — 990, 3 — 900.

на концентрации N_0 частиц под графитовым слоем, достигающей $N_0 \approx 10^{12} - 10^{14}$ см $^{-2}$ [2]. Из результатов опытов, таким образом, следует, что лимитирующим процессом, определяющим величину G_{cr} и время восстановления начального пика G_0 , является диффузия атомов под островками к их границам.

Сформулируем математическую задачу для определения зависимостей $G(I)$ и $G(t)$ через кинетические параметры, характеризующие отклик графитового слоя на освещение и движение атомов Cs под островком.

Будем считать, что единица поверхности монослойного графитового покрытия иридия состоит из m одинаковых островков — дисков радиуса R . Суммарный периметр этих островков составляет $Q = 2\pi Rm$, а общее число связей C—Ir на границе островков $p = Q/\Delta l$, где Δl — расстояние между соседними связями. Предположим, что число возбуждаемых за 1 с на 1 см 2 связей пропорционально интенсивности освещения I , сечению возбуждения σ и числу невозбужденных связей. Введем время жизни возбужденной связи τ . Тогда изменение числа открытых клапанов K со временем t при включении освещения определяется уравнением

$$\frac{dK}{dt} = \sigma I (p - K) - \frac{K}{\tau}, \quad (1)$$

решение которого имеет вид

$$K(t) = K_{cr} [1 - \exp(-\alpha t)], \quad (2)$$

где $K_{cr} = \sigma I p / \alpha$, $\alpha = \sigma I + \tau^{-1}$.

Резкие, почти вертикальные подъем и спад тока при включении и выключении света (рис. 1) показывают, что α^{-1} — характерное время достижения величины K_{cr} очень мало, и поэтому в дальнейшем можно считать величину $K \approx K_{cr}(I)$ не зависящей от времени.

Введем \times долю открытой для выхода частиц из-под островков части периметра

$$\times = K_{ct}/p = \sigma I / (\sigma I + \tau^{-1}) \quad (3)$$

и определим удельный поток частиц через 1 см периметра островков

$$g(t) = \times v_1 n(t), \quad (4)$$

где $v_1(T) = \omega_1(T) a_1$ — скорость выхода частиц через границу островка; $\omega_1(T)$, a_1 — соответственно частота и длина миграционного скачка через границу; $n(t)$ — концентрация частиц под островком у его границы.

Поток десорбирующихся с поверхности ионов Cs^+ при $T > 800$ К равен потоку всех вышедших из-под островков частиц, и с 1 см² поверхности, следовательно, десорбируется поток $G(t)$ ионов

$$G(t) = 2\pi R m g(t) = 2\pi R m \times v_1 n(t). \quad (5)$$

Таким образом, зависимость $G(t)$ определяется зависимостью $n(t)$.

Пусть в начальный момент освещения $t=0$ реализуется некоторое распределение $n(r)$ частиц под островком, причем вблизи границы $n|_{r=R} = n_0$. Включение света приводит к всплеску удельного потока $g_0 = \times v_1 n_0$, за которым следует уменьшение тока Cs^+ со временем, если выход частиц через клапаны не уравновешивается их подходом к границе островка. Изменение концентрации частиц в слое некоторой толщины λ вблизи периметра островка ($R - \lambda \leq r \leq R$) подчиняется уравнению баланса

$$\lambda \frac{\partial \bar{n}}{\partial t} = -\times v_1 n|_{r=R} - D \frac{\partial n}{\partial r} \Big|_{r=R-\lambda}, \quad (6)$$

где \bar{n} — средняя концентрация в слое λ .

Равенство (6) при $\lambda \rightarrow 0$ может служить граничным условием при решении диффузионного уравнения для $n(r, t)$. Однако в нашем случае, когда $n = N_0 = \text{const}$ при $r < R - \lambda$, все изменение $n(r, t)$ происходит только в примыкающем к границе островка слое λ ; достигаемое за время освещения постоянство тока G_{ct} означает, что поток выходящих из-под островков частиц уравновешен их поступлением к периметру островков. При $G(t) \approx G_{ct}$, таким образом, выполняется равенство

$$G_{ct} = \times v_1 n|_{r=R} \approx -D \frac{\partial n}{\partial r} \Big|_{r=R-\lambda} = \text{const}, \quad (7)$$

и, следовательно, ширина слоя λ , определяющая градиент концентрации в нем атомов Cs, остается за время наблюдения приблизительно постоянной. Поэтому вместо нахождения $n(r, t)$ из диффузионного уравнения с условием (6) мы ограничимся определением зависимости $n(t)$ в приграничном слое постоянной ширины λ , предполагая, что за пределами этого слоя концентрация не изменяется. Аппроксимируем истинное распределение частиц под островком при освещении ступенчатым

$$n(r, t) = \begin{cases} N_0, & r < R - \lambda, \\ n(t), & R - \lambda \leq r \leq R, \end{cases} \quad (8)$$

как показано на рис. 3. При этом $\bar{n} = n(t)$, и уравнение (6) переходит в кинетическое уравнение для определения $n(t)$

$$\lambda \frac{dn}{dt} = -\times v_1 n + v N_0 - v_0 n, \quad n|_{t=0} = n_0. \quad (9)$$

В (9) введены разные скорости для диффузии атомов из центральной части островка в приграничную область v и для движения в обратном направлении v_0 . Можно показать, что решение уравнения (9) при условии, что $v = v_0$ и не зависит от концентрации частиц, противоречит полученным нами экспериментальным результатам, поэтому предполагаем, что скорость диффузии частиц зависит от их концентрации. Такое предположение согласуется с данными работ [8, 9],

в которых заключено, что коэффициент диффузии интеркалянтов увеличивается в процессе интеркалирования. Это связано, вероятно, с увеличением зазора между соседними графитовыми слоями при увеличении концентрации интеркалянта. Расстояние между монослойным графитовым покрытием и иридиевой подложкой также может зависеть от n , поскольку островки деформируются даже под действием очень слабых сил [1]. Граничные атомы углерода в островках, однако, прочно связаны с подложкой и, по-видимому, мало подвижны. Поэтому проникновение Cs в обедненный приграничный слой происходит с меньшей скоростью, чем движение частиц в обратном направлении, в область с постоянной концентрацией N_0 , т. е. $v = v(n) < v_0$. Будем считать в первом приближении, что скорость поступления Cs в приграничную область линейно зависит от концентрации в ней атомов Cs и изменяется от минимальной v_{\min} ($n \rightarrow 0$) до максимальной $v_{\max} = v_0 n_0 / N_0$

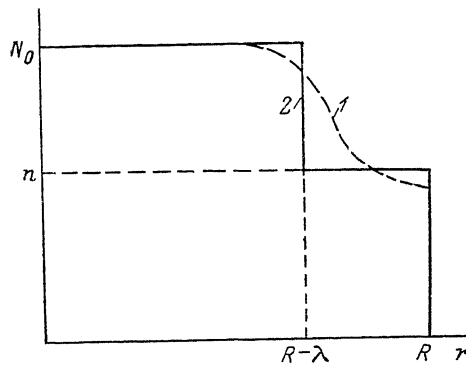


Рис. 3. Схема распределения концентрации Cs в приграничной области под графитовым островком при облучении поверхности.

1 — истинное распределение, 2 — принятое.

$$v(t) = \frac{n(t)}{n_0} (v_{\max} - v_{\min}) + v_{\min}. \quad (10)$$

Из (9) и (10) получаем

$$\lambda \frac{dn}{dt} = v^* n_0 - n(v^* + \kappa v_1), \quad (11)$$

где $v^* = v_{\min} N_0 / n_0$.

Решение уравнения (11) с начальным условием $n|_{t=0} = n_0$ определяет зависимость удельного потока от времени облучения

$$g(t) = \frac{\kappa v_1 n_0}{1 + \frac{\kappa v_1}{v^*}} \left[1 + \frac{\kappa v_1}{v^*} \exp\left(-\frac{\kappa v_1 + v^*}{\lambda} t\right) \right],$$

$$g|_{t=0} = g_0 = \kappa v_1 n_0, \quad g|_{t \rightarrow \infty} = g_{\text{ст}} = \frac{g_0}{1 + \kappa v_1 / v^*}. \quad (12)$$

Эти выражения позволяют связать экспериментально определяемые и выражаемые по (5) потоки десорбции $G(t)$, G_0 , $G_{\text{ст}}$ с кинетическими параметрами κ , v_1 , v^* рассматриваемого процесса

$$\ln \frac{G(t) - G_{\text{ст}}}{G_{\text{ст}}} = \ln \frac{\kappa v_1}{v^*} - \frac{\kappa v_1 + v^*}{\lambda} t, \quad (13)$$

$$\frac{G_0 - G_{\text{ст}}}{G_{\text{ст}}} = \frac{\kappa v_1}{v^*}, \quad (14)$$

$$-\frac{dG(t)}{G_0 dt} \Big|_{t \rightarrow 0} = \frac{\kappa v_1}{\lambda}, \quad (15)$$

$$-\frac{dG(t)}{G_0^2 dt} \Big|_{t \rightarrow 0} = \frac{1}{n_0 \lambda}. \quad (16)$$

Отношение v^* / λ можно определить как из (14), (15), так и непосредственно по зависимости $G_{0i}(\Delta t_i)$. Действительно, при выключенном освещении изменение концентрации $n(t)$ в приграничной области следует в нашей модели уравнению $\lambda (dn/dt) = v^* (n_0 - n)$. Подставив решение этого уравнения с начальным условием $n|_{t=0} = n_{\text{ст}} = n_0 / (1 + \kappa v_1 / v^*)$ в формулу (5), получим зависимость $G_{0i}(\Delta t_i)$

$$G_{0i} = G_0 \left[1 - \frac{\kappa v_1}{v^* + \kappa v_1} \exp\left(-\frac{v^*}{\lambda} \Delta t_i\right) \right] \quad (17)$$

$$-\ln \frac{G_0 - G_{0i}}{G_0} = \ln \left(1 + \frac{v^*}{zv_1} \right) + \frac{v^*}{\lambda} \Delta t_i, \quad (18)$$

откуда можно определить v^*/λ .

Пользуясь (3) и (12), получаем из (5) зависимость потоков десорбирующихся частиц от интенсивности освещения I

$$G_0(I) = 2\pi Rmn_0v_1 \frac{\sigma I\tau}{1 + \sigma I\tau}, \quad (19)$$

$$G_{\text{ст}}(I) = G_0(I) \left[1 + \frac{v_1}{v^*} \frac{\sigma I\tau}{1 + \sigma I\tau} \right]. \quad (20)$$

В предельных случаях больших и малых интенсивностей света, учитывая, что $x|_{I \rightarrow \infty} \rightarrow 1$, $x|_{I \rightarrow 0} = \sigma I\tau \rightarrow 0$, находим

$$\frac{G_{\text{ст}}}{G_0} \rightarrow \begin{cases} v^*/v_1, & \text{при } I \rightarrow \infty, \\ 1, & \text{при } I \rightarrow 0, \end{cases} \quad (21)$$

Таким образом, $G_0 = G_{\text{ст}}$ при малых I , т. е. первоначально полученный фото-стимулированный поток частиц из-под слоя сохраняется неизменным во времени (рис. 1, б). Можно показать, что всплеску $G_0 > G_{\text{ст}}$ отвечает неравенство $\sigma I\tau > \xi v^*/v_1$, где ξ — предельная чувствительность измерений тока. Как следует из (19), при малых световых потоках зависимость $G_0(I)$ должна быть линейной, т. е. $G_0(I)/G_0(\infty) = \sigma\tau I$. Это также подтверждается экспериментальными результатами, приведенными на рис. 2, 4. Если абсолютные величины I известны, то по наклону зависимости $G_0(I)$ можно найти $\sigma\tau$.

В пользу правильности рассмотренной модели свидетельствует также совпадение величин v^*/λ при $T = \text{const}$ как при получении ее по (14), (15), так и по зависимости (18) для $G_{0i}(\Delta t_i)$.

С помощью рассмотренной модели диффузии можно сделать некоторые заключения о свойствах исследуемой интеркалированной системы. Так, измерения $G(t)$ при облучении поверхности световыми потоками разной интенсивности показали, что величина $1/n_0\lambda$, полученная из (16), не зависит от I и остается практически неизменной при изменении температуры системы в диапазоне $800 < T < 1300$ К, а величина v^*/λ возрастает с повышением T . Из расчетов следует линейная зависимость $\ln(v^*/\lambda) = f(1/T)$, что характеризует активированный процесс диффузии. Так как $v^* = N_0/n_0v_{\text{мин}}$, а $(n_0\lambda)$ и N_0 не зависят от T , то из температурной зависимости $v^*/\lambda = A \exp(-E/kT)$ можно найти энергию активации диффузии Cs в приграничную область островка и предэкспоненту этого процесса; их величины оказались равными $E = 0.2 \pm 0.1$ эВ и $A = (5-10) \text{ с}^{-1}$. Сравнение этих величин с характеризующими миграцию атомов Cs по открытой поверхности графитовых островков [10] показывает, что энергии активации в обоих случаях близки, в то время как полученная нами предэкспонента на много порядков величин меньше, чем в случае скачкообразного перемещения одиночных атомов Cs по поверхности графита или иридия. Малая величина предэкспоненты при движении Cs под островками указывает на малую вероятность проникновения атомов Cs в приграничную зону.

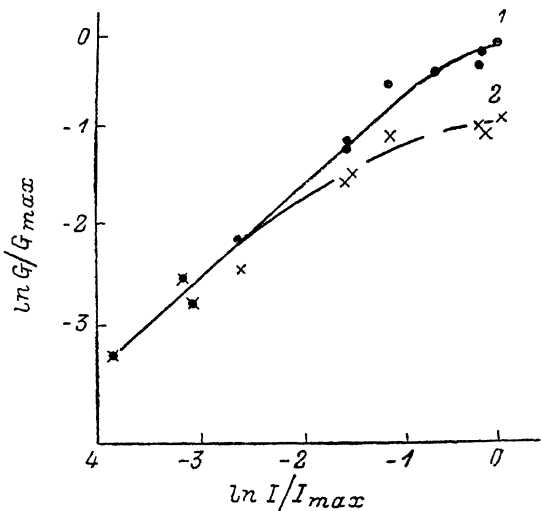


Рис. 4. Зависимости $G_0(I)$ (1) и $G_{\text{ст}}(I)$ (2) при световом облучении при $T=1000$ К.

Возможно, что в результате истощения концентрации Cs под островками у их границ зазор между графитовым слоем и металлом в приграничной области уменьшается, так что проникновение в нее отдельных атомов Cs становится невозможным до тех пор, пока у границы истощенной области не образуется из атомов Cs зародыш квазиметаллической структуры, вызывающий приподнимание слоя графита и проникновение Cs в расширенный зазор. Тогда вероятность (и скорость) заполнения этой области будет определяться вероятностью образования такого зародыша и зависеть от концентрации Cs, и предэкспонента температурной зависимости $\nu^*(T)/\lambda$ окажется существенно меньшей, чем в случае миграционных скачков отдельных атомов. Эти соображения косвенно подтверждаются данными по кинетике интеркалирования графита [11, 12], которые интерпретированы авторами этих работ в предположении, что внедрение чужеродных частиц между слоями графита происходит путем образования зародышей кристаллической фазы из этих частиц у краев графитовых слоев.

В заключение отметим, что рассмотренная выше кинетика выхода атомов из под островков графита на иридии не зависит от вида облучения, вызывающего возбуждение связи C—Ir. От него существенно зависит только сечение возбуждения σ : например, при облучении электронами σ на 6—7 порядков больше, чем для фотонов, и слабо зависит от энергии электронов [1]. Различия в величинах σ вызываются, вероятно, спецификой механизма передачи энергии возбуждения на разрываемую на границе островка связь в каждом случае.

Авторы благодарят Э. Я. Зандберг за интерес к работе и обсуждение ее результатов.

Литература

- [1] Зандберг Э. Я., Кнатъко М. В., Палеев В. И. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. Вып. 7. С. 388—392.
- [2] Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 5. С. 921—927.
- [3] Потехина Н. Д. // Поверхность. 1987. № 4. С. 14—21.
- [4] Greenaway D. L., Harbecke G., Bassani F., Tosatti E. // Phys. Rev. 1969. Vol. 178. N 3. P. 1340—1348.
- [5] Кнатъко М. В. // Тез. докл. IV Всес. конф. по масс-спектрометрии. Сумы, 1986. Ч. 2. С. 25—26.
- [6] Зандберг Э. Я., Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // ЖТФ. 1975. Т. 45. Вып. 9. С. 1884—1891.
- [7] Галль Н. Р., Михайлов С. Н., Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // ФТТ. 1985. Т. 27. Вып. 8. С. 2351—2356.
- [8] Barker J. A., Croft R. C. // Aust. J. Chem. 1953. Vol. 6. P. 302.
- [9] Dzierżanowicz T., Leong K., Forsman W. C. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1983. Vol. 20. P. 277—282.
- [10] Зандберг Э. Я., Потехина Н. Д., Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 12. С. 2398—2404.
- [11] Zabel H., Magerl A., Rush J. J., Dianoux A. J. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1983. Vol. 20. P. 289—291.
- [12] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. // Advances in Phys. 1981. Vol. 30. N 2. P. 139—326.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
3 декабря 1987 г.