

# Взаимодействие атомов серебра с иридием и двумерной графитовой пленкой на иридии: адсорбция, десорбция, растворение

© Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 11 июня 2003 г.)

В сверхвакуумных условиях с помощью электронной Оже-спектроскопии высокого разрешения изучены начальные стадии взаимодействия серебра с поверхностью (111) Ir и двумерной графитовой пленкой (ДГП) на (111) Ir. Определены механизмы роста пленок серебра и величины потоков десорбции атомов Ag, оценены энергии их десорбции. Как оказалось, потоки десорбции атомов Ag с поверхности ДГП на Ir и из толстой пленки серебра на чистом металле близки и значительно (на порядок) меньше, чем потоки сублимации массивного серебра при тех же температурах. Для субмонослойной пленки энергия десорбции изменяется от  $E = 3.2 \text{ eV}$  при  $\theta = 1$  до  $E = 3.7 \text{ eV}$  при  $\theta \sim 0$ . Показано, что во всем исследованном температурном интервале (300–1800 К) отсутствует проникновение атомов серебра в объем подложки.

Работа поддержана Российской государственной программой „Физика твердотельных наноструктур“ (проект № 8Г158).

Адсорбцию серебра на металлах изучали многие исследовательские группы [1–3], однако вследствие большого числа противоречий в полученных результатах подобные исследования по-прежнему актуальны. Более того, до сих пор не получено данных об адсорбции атомов серебра на поверхности иридия, хотя такие платиновые металлы, как Pt и Ru, исследованы достаточно подробно. Практически нет данных об адсорбции серебра на пленочных системах [4], хотя такие данные интересны с научной и значимы с практической точки зрения: углеродные пленки присутствуют на поверхности металлов во многих технологически важных процессах [5]. Кроме того, присутствие атомов третьего элемента на поверхности при изучении адсорбции может быть использовано в калибровочных целях.

Особенно интересна адсорбция серебра на двумерных графитовых пленках (ДГП) на металлах. Ранее нами было показано, что серебро — единственный элемент из многих изученных (Cs, K, Ba, Na, Pt, Si, C, Ir, Mo...), атомы которого спонтанно не интеркалируют под ДГП, т.е. не проникают в пространство между ДГП и поверхностью металла [6].

Кроме того, практически нет надежной информации о десорбции серебра, особенно в пленочных системах. Насколько известно авторам, ни в одной работе не предпринималось попыток разделить возможные механизмы ухода атомов Ag с поверхности: десорбцию в вакуум и растворение в объеме подложки [7]. Видимо, получение данных о десорбции атомов Ag с поверхности как чистого иридия, так и иридия, покрытого монослоем графита, будет полезно для разработки физического механизма этого явления.

## 1. Методы эксперимента

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумном Оже-спектрометре высокого разрешения ( $\Delta E/E < 0.1\%$ ) с призмным анализатором, подробно описанным в [8].

Имелась возможность измерять Оже-спектры непосредственно при высокой температуре адсорбата в интервале 300–2000 К. В качестве подложки использовалась лента из текстурированного поликристаллического Ir размером  $1 \times 40 \times 0.02 \text{ mm}$  с гранью (111) на поверхности, нагреваемая прямым пропусканием электрического тока. Очистка подложки проводилась многочасовым отжигом последовательно в атмосфере кислорода ( $p_{\text{O}_2} = 10^{-6} \text{ Torr}$ ) при  $T = 1500 \text{ K}$  и в сверхвысоком вакууме при  $T = 2000 \text{ K}$ . Температура измерялась микропирометром, а в непирометрической области — с помощью линейной экстраполяции зависимости температуры от тока накала ленты. Точность измерения температуры  $\Delta T \sim 20 \text{ K}$ .

Серебро напылялось из специального протяженного источника однородно на всю рабочую поверхность ленты. После тренировки источника в напыленных слоях регистрировались лишь Оже-пики серебра.

Для количественных оценок использовались следующие Оже-пики: Ag — второй пик дуплета с  $E = 356 \text{ eV}$  (peak-to-peak), Ir — триплет с энергиями  $E = 154, 162, 171 \text{ eV}$  (от верха пика с  $E = 154 \text{ eV}$  до низа пика с  $E = 171 \text{ eV}$ ), C — пик с  $E = 272 \text{ eV}$  (от низа пика до уровня фона).

## 2. Получение и характеристика двумерной графитовой пленки на (111) Ir

ДГП на поверхности иридия создавалась по методике, описанной в [4]: углерод на поверхность иридия наносился либо из специального источника потоком атомов C [9], либо адсорбцией молекул бензола на нагретой до  $\sim 1700 \text{ K}$  поверхности металла. Молекулы бензола, поступающие на поверхность металлического образца при  $T = 1600\text{--}1800 \text{ K}$ , разлагаются, водород десорби-

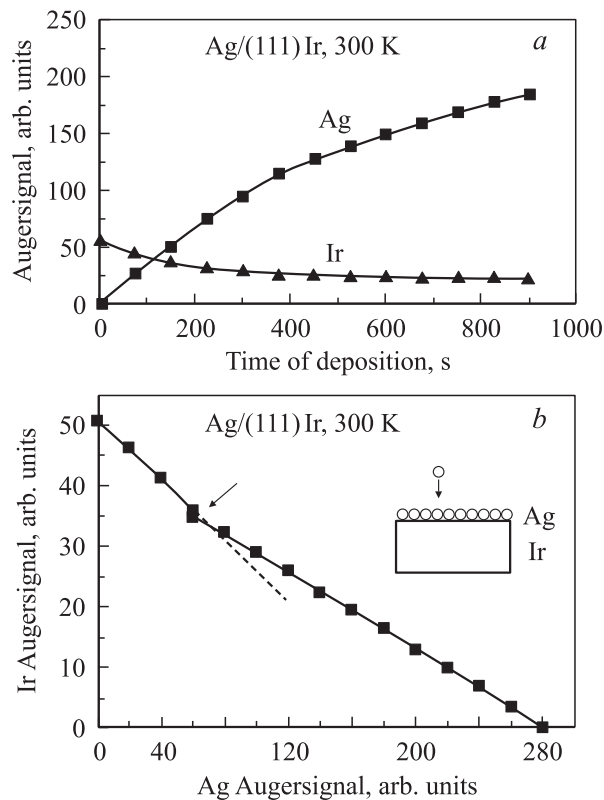
руется, а углерод остается в адслое. В объеме иридия атомы С не растворяются и строят на поверхности двумерные графитовые островки, которые при слиянии дают сплошную графитовую пленку строго монослойной толщины. Второй способ образования ДГП оказался предпочтительнее, так как в этом случае двумерность пленки обеспечивается автоматически: на пассивном графитовом слое молекулы  $C_6H_6$  не адсорбируются и не разваливаются, тем самым поступление углерода в адслой прекращается. После завершения науглероживания пары бензола откачивают, и все дальнейшие измерения проводят в сверхвысоком вакууме.

Как показано в наших работах [4,5], физико-химические свойства ДГП практически не зависят от подложки, и выбор иридия связан лишь с удобством эксперимента. На иридии ДГП стабильна при любых изменениях температуры при  $T < 1900$  К, что делает ее весьма подходящим объектом для изучения адсорбционно-десорбционных процессов. Атомы, интеркалировавшие под пленку, практически не влияют ни на ее структуру, ни на физико-химические свойства, а лишь отодвигают графитовый слой от поверхности металла аналогично раздвиганию слоев графита в объемных интеркалированных соединениях.

### 3. Адсорбция атомов серебра

На рис. 1, *a* представлены изменения Оже-сигналов серебра и иридия при напылении атомов Ag на (111)Ir постоянным потоком при  $T = 300$  К. Видно, что при временах порядка 600–700 с Оже-сигнал иридия уменьшился по сравнению со своей начальной величиной в  $\sim 2.5$  раза и дальнейшее напыление серебра приводит лишь к его слабым изменениям. В то же время Оже-сигнал серебра продолжает расти с каждой новой напыленной порцией, хотя и заметно медленнее, чем на начальных стадиях напыления.

Такое несколько необычное поведение Оже-сигналов наводит на мысль о возможном островковом характере роста пленки на поверхности металла [10]. Для прояснения этого вопроса поток серебра был увеличен примерно в 8 раз. Полученные результаты представлены на рис. 1, *b* в координатах  $I_{Ir} = f(I_{Ag})$ , удобных для анализа механизмов роста адсорбированных пленок [11]. Как видно, полученный график имеет излом, причем наклон начальной части превышает наклон конечной. Подобное поведение указывает на следующий механизм роста пленки. На начальном этапе все адсорбирующиеся атомы располагаются в первом слое, на поверхности подложки; этой стадии соответствуют прямая (левее стрелки) на рис. 1, *b* и быстрый начальный рост Оже-сигнала серебра при заметном ослаблении Оже-сигнала подложки на рис. 1, *a*. После достижения адсорбционного слоя с некой критической концентрацией („монослоя“ — стрелка на рис. 1, *b*) на нем начинается зарождение и рост трехмерных островков адсорбата, которые сливаясь образуют толстую пленку, реализуя



**Рис. 1.** Напыление атомов Ag на (111)Ir постоянным потоком при 300 К. *a* — изменения Оже-сигналов серебра и иридия; *b* — зависимость Оже-сигнала иридия от Оже-сигнала серебра, стрелкой обозначен момент формирования пленки монослойной толщины. На вставке — схема процессов.

механизм Странского–Крастанова [11]. Рост островковых пленок при адсорбции серебра на платине при комнатной температуре наблюдали также в [2].

Обратимся теперь к адсорбции серебра на ДГП на (111)Ir при 300 К. Изменение Оже-сигналов при напылении атомов Ag представлено на рис. 2, *a*. Видно, что примерно через 1000 с адсорбции Оже-сигнал подложки уменьшается в 1.6 раза и меняется очень слабо. Оже-сигнал серебра также меняется слабо, но продолжает медленно возрастать при напылении. Видимо, и в этом случае происходит рост островков.

Как и в случае чистого иридия, для измерения интенсивности Оже-сигнала толстой пленки серебра его поток был увеличен в 6–8 раз. Результаты представлены на рис. 2, *b*. Как видно, все экспериментальные точки с хорошей точностью ложатся на одну прямую без изломов, что, согласно развитой в [10,11] классификации, соответствует механизму роста Фольмера–Вебера — росту трехмерных островков прямо на подложке (на поверхности ДГП в нашем случае) без предварительного формирования монослойной пленки. Рост трехмерных островков серебра на поверхности графита (грань (0001) НОПГ) наблюдался также в [12] с помощью STM.

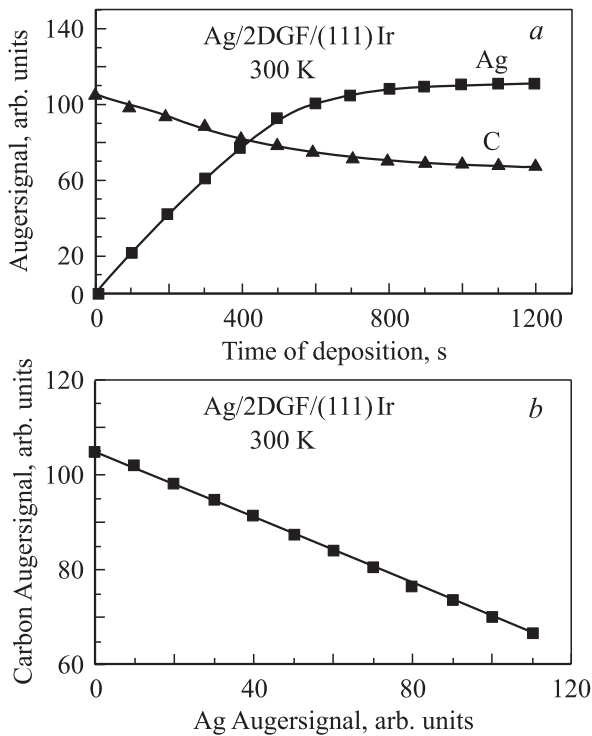
Возникает вопрос: какова концентрация атомов серебра в монослое на (111)Ir? К сожалению, в нашем

распоряжении не было абсолютно калиброванного потока атомов серебра и не было возможности создать хорошо аттестованное поверхностное покрытие, содержащее серебро с известной поверхностной концентрацией. Поэтому для калибровки мы решили рассчитать коэффициенты элементной чувствительности (КЭЧ) для серебра [13,14], воспользовавшись полученными нами экспериментальными данными. Использование табличных значений КЭЧ, например приведенных в [14], неправомерно, так как функция пропускания нашего призменного анализатора [15] отличается от функции анализатора „цилиндрическое зеркало“, использованного в [14].

В табл. 1 приведены экспериментальные данные об интенсивностях Оже-сигналов для чистой поверхности металла, толстых и монослойных пленок графита и серебра на иридии, измеренные при одной чувствительности. Для расчета КЭЧ применялись следующие формулы, выведенные в предположении однородности слоя, из которого выходят Оже-электроны, и справедливые для массивного кристалла и для пленочной системы, если толщина пленки значительно превышает длину свободного пробега соответствующих Оже-электронов:

$$I_A = K_A n_A \lambda_A T_0, \quad (1)$$

где  $A$  — вещество (иридий, серебро или углерод),  $n_A$  — его атомная концентрация,  $\lambda_A$  — длина свободного пробега для Оже-электронов данного вещества,



**Рис. 2.** Напыление атомов Ag на ДГП на (111) Ir постоянным потоком при 300 К. *a* — изменение Оже-сигнала серебра и углерода; *b* — зависимость Оже-сигнала углерода от Оже-сигнала серебра.

**Таблица 1.** Коэффициенты элементной чувствительности Ag, Ir и C и данные для их расчета

Пленочная система	$I_{Ir}$	$I_C$	$I_{Ag}$	$\lambda_A, \text{\AA}$	$n, 10^{22} \text{ cm}^{-3}$	$K_A$
Чистый Ir	51			6	7.1	1
Многослойная пленка графита на Ir		260		8	13	$1.8 \pm 0.5$
Многослойная пленка серебра на (111) Ir			390	8	5.8	$5.4 \pm 1$
2DGF/(111) Ir		97				
Ag(1 ML)/(111) Ir			$80 \pm 10$			

Примечание.  $I_{Ir}$ ,  $I_C$ ,  $I_{Ag}$  — интенсивности Оже-сигналов чистого иридия, толстой графитовой пленки на иридии и толстой пленки серебра на иридии соответственно,  $\lambda_A$  — длины свободного пробега для соответствующих Оже-электронов [14],  $n$  — атомные концентрации соответствующих материалов,  $K_A$  — КЭЧ в относительных единицах.

$T_0$  — аппаратная функция,  $K_A$  — соответствующий КЭЧ. В формулу (1) не вошли обычно используемые коэффициенты обратного рассеяния быстрых электронов, так как все изучаемые материалы расположены на одной и той же подложке — Ir (кристалл может быть условно представлен как пленка, расположенная на собственной подложке), причем толщины пленок малы по сравнению с глубинами выхода быстрых электронов ( $\sim 200$ – $300 \text{\AA}$ ), и указанный коэффициент одинаков во всех трех случаях.

Результаты самосогласованного расчета представлены в последнем столбце табл. 1. Они несколько отличаются от приведенных в [14], видимо в связи с повышенной трансмиссией призменного энергоанализатора при малых энергиях по сравнению с „цилиндрическим зеркалом“.

Для определения атомной концентрации серебра в „монослое“ мы использовали следующее соотношение, одинаково применимое как к „монослою“ серебра, так и к ДГП на (111) Ir:

$$I_A^{ML} = K_A N_A T_0, \quad (2)$$

где  $I_A^{ML}$  — интенсивность Оже-сигнала соответствующей монослойной пленки,  $N_A$  — поверхностная концентрация атомов адсорбата в ней. Зная КЭЧ, интенсивности Оже-сигналов (табл. 1) и поверхностную концентрацию углерода в ДГП на (111) Ir, мы определили концентрацию атомов Ag в монослое серебра. Результаты представлены в табл. 2, где для сравнения приведены концентрации серебра в „монослойных“ покрытиях на других платиновых металлах, имеющиеся в литературе.

Как видно, результаты, полученные нами для серебра на поверхности иридия, хорошо совпадают с литературными данными для адсорбции серебра на других платиновых металлах. Используемая грань иридия

**Таблица 2.** Концентрации серебра в „монослое“ на различных подложках и на грани (111) монокристалла серебра

Система	$N^{\text{ML}}, 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	Метод определения	Литературная ссылка
Ag/(111) Ir	$1.3 \pm 1.3$	AES	Наст. раб.
Ag/(111) Pt	1.5	AES, TDS	[2]
Ag/(111) Ru	1.45	AES, LEED	[3]
(111) Ag	1.39	X-ray diffraction	[7]

Примечание. AES — Оже-электронная спектроскопия, TDS — термодесорбционная спектроскопия, LEED — дифракция медленных электронов, X-ray diffraction — дифракция рентгеновских лучей.

(111) — гладкая и плотноупакованная, она лишь в малой степени „навязывает“ монослою адсорбата то или иное строение. В нашем случае „сжатый слой серебра“, о котором говорится в работе [3], т.е. слой, содержащий больше атомов, чем на плотноупакованной грани (111) монокристалла серебра, не наблюдался, однако возможность его формирования не исключена, так как соответствующая ему поверхностная концентрация лежит в пределах экспериментальной погрешности определения концентрации атомов Ag на (111) Ir.

#### 4. Десорбция серебра

Десорбция серебра с поверхности иридия носит явно выраженный пороговый характер: ее нет при  $T < 1000 \text{ K}$ , но при  $T = 1300 \text{ K}$  все серебро уходит с поверхности меньше чем за 5 s. На рис. 3 представлены изменения Оже-сигнала серебра при изотермическом отжиге пленки Ag толщиной  $\sim 5\text{--}6$  монослоев ( $N_{\text{Ag}} = (5\text{--}6) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) при 1100 K. Как видно, за время  $\sim 700 \text{ s}$  Оже-сигнал серебра падает более чем в 100 раз и теряется в шумах, что свидетельствует о полной очистке поверхности от адсорбированного серебра. Оже-сигнал иридия при этом восстанавливается до своей первоначальной величины.

Штриховой линией обозначен уровень монослойной поверхностной концентрации серебра. Как видно, скорость ухода атомов Ag с поверхности существенно уменьшается при переходе от толстой пленки адсорбата к монослою. В самом деле, за первые 120 s поверхность покидают примерно 4–5 монослоев серебра, тогда как оставшийся слой десорбируется за время  $\sim 600 \text{ s}$ . Рассмотрим эти две области по отдельности.

В области субмонослойных пленок предполагается, что адслои однородны, а десорбция имеет первый порядок. Тогда можно записать

$$\nu_{\text{des}} = N_{\text{Ag}} C \exp[-E_{\text{des}}/kT], \quad (3)$$

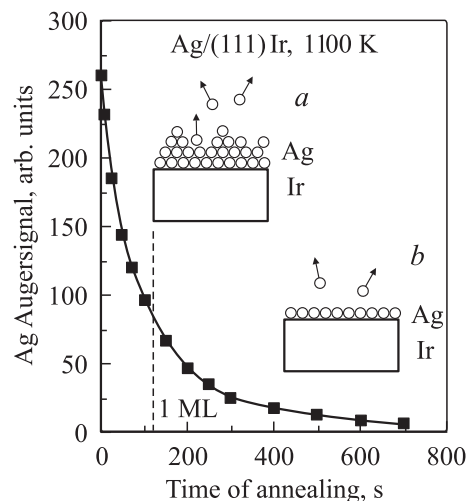
где  $N_{\text{Ag}}$  — поверхностная концентрация серебра,  $C$  — частотный фактор,  $E_{\text{des}}$  — энергия активации десорбции.

$E_{\text{des}}$ , и  $C$  могут зависеть от концентрации серебра в адслое. Плотность потока десорбции и энергия десорбции при  $N_{\text{Ag}} = (5\text{--}6) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , вычисленная в предположении  $C = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  [7], приведена в табл. 3. Из литературных данных (результаты масс-спектрометрических измерений [1–3]) известно, что с поверхности металлов серебро десорбируется практически только в виде отдельных атомов, скорее всего, такой механизм десорбции имеет место и в нашем случае.

Данные рис. 3 не позволяют с приемлемой точностью оценить энергию десорбции при малых степенях покрытия. Для этого был поставлен специальный опыт: на поверхность (111) Ir напылили серебро в количестве  $N_{\text{Ag}} = (5\text{--}6) \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , т.е. порядка 1/20 монослоя, и десорбировали его при  $T = 1250 \text{ K}$ . Энергии связи, вычисленные в тех же предположениях, представлены в табл. 3.

Вернемся к начальному участку графика. За первые 120 s с поверхности десорбируется порядка  $5 \cdot 10^{15} \text{ at. Ag/cm}^2$ . Таким образом, средний поток десорбции  $\nu_{\text{des}}$  составил  $\nu_{\text{des}} = 5 \cdot 10^{15} / 120 = 4.2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . В данном случае соотношение (3), связывающее поток десорбции с ее энергетическими ( $E_{\text{des}}$ ) и энтропийными ( $C$ ) параметрами неприменимо, так как десорбция заведомо идет из неоднородного адслоя.

Как видно, поток десорбции серебра слабо меняется при переходе от многослойной пленки к монослойной: изменение лежит в пределах погрешности измерений. Более существенно изменение энергии десорбции в пределах монослоя; при переходе от монослоя к  $N_{\text{Ag}} \sim 0$   $E_{\text{des}}$  возрастает на 0.4 eV, видимо вследствие уменьшения роли латеральных взаимодействий в адсорбционном слое.



**Рис. 3.** Изменение Оже-сигнала серебра при изотермическом отжиге пленки Ag, напыленной на (111) Ir при 300 K. Температура отжига 1100 K; толщина пленки Ag  $\sim (5\text{--}6) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Штриховая линия соответствует одному монослою серебра. На вставках — схемы процесса десорбции из многослойной (a) и монослойной (b) пленок.

Таблица 3. Данные о десорбции серебра с поверхности иридия при 1100 К

Состояние адслоя	Поток десорбции серебра, $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Энергия активации десорбции, eV	Литературная ссылка
Толстая пленка Ag на (111) Ir	$4.2 \cdot 10^{13}$		Наст. раб.
Монослой Ag на (111) Ir	$1.2 \cdot 10^{13}$	3.3	—
0.5 монослоя Ag на (111) Ir	$4.1 \cdot 10^{12}$	3.4	—
0.1 монослоя Ag на (111) Ir	$1.2 \cdot 10^{13*}$	3.7	—
Толстая пленка Ag на ДГП на (111) Ir	$4 \cdot 10^{13}$		—
Массивное серебро	$8.5 \cdot 10^{14}$ $\sim 10^{16}$	2.7**	[16] [17]

\* При температуре 1250 К.

\*\* Энергия сублимации.

На рис. 4 представлены результаты отжига пленки серебра, напыленной на ДГП на (111) Ir. Концентрация серебра в пленке ориентировочно  $(4-6) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Как было показано ранее, пленка, по всей вероятности, растет в виде трехмерных островков, поэтому оценивать ее толщину в монослоях бессмысленно.

Как видно из графика, поверхность полностью очищается от серебра менее чем за 100 с. Средний поток десорбции составил  $\nu_{\text{des}} = (4-6) \cdot 10^{15}/80 = 4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , что с хорошей точностью совпадает с потоком десорбции, вычисленным выше для толстой пленки серебра на (111) Ir.

Сравним полученное значение потока с данными о сублимации серебра. В литературе, как правило, приводятся данные о равновесном давлении паров элементов, исходя из которых искомое значение может быть рассчитано по уравнению Герца–Кнудсена

$$\nu_{\text{des}} = p / (2\pi m k T)^{1/2}, \quad (4)$$

где  $p$  — давление насыщенного пара,  $m$  — масса частицы (атома или молекулы),  $T$  — температура,  $k$  —

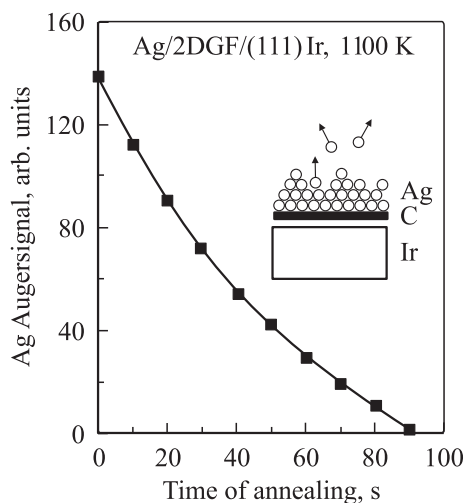


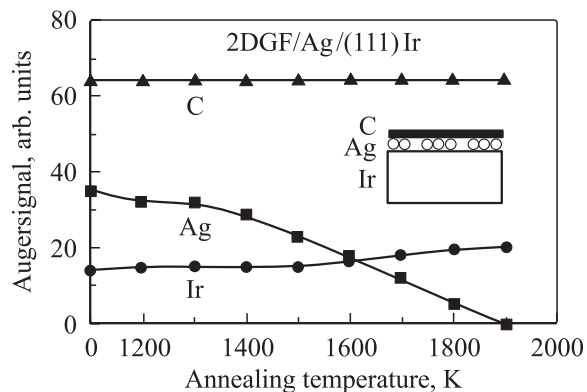
Рис. 4. Изменения Оже-сигнала серебра при изотермическом отжиге пленки Ag, напыленной при 300 К на ДГП на (111) Ir. Температура отжига 1100 К, толщина пленки Ag  $\sim (4-5) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . На вставке — схема процесса.

постоянная Больцмана [10]. В табл. 3 представлены данные для потока десорбции серебра с поверхности в условиях равновесия, рассчитанные по формуле (4) исходя из данных о равновесном давлении серебра, систематизированных в [16]. Поскольку насыщенные пары над поверхностью серебра имеют сложный состав и состоят в основном из атомов Ag, молекул  $\text{Ag}_2$  и молекул  $\text{Ag}_3$  в соотношении примерно 1:3:2 (соотношение зависит от температуры и несколько меняется по данным разных авторов [16,18]), в качестве массы частицы бралась средневзвешенная масса, как это рекомендовано в [18]. Еще большие расхождения с данными, представленными в работе [17], — почти два порядка (табл. 3).

Обращает на себя внимание тот факт, что вычисленный таким способом поток десорбции значительно превышает величины потоков, полученные в наших опытах. Видимо, что означает, что тонкие пленки серебра, адсорбированные даже на столь пассивном носителе, как графит, отличаются по своим десорбционным свойствам от массивных образцов, что необходимо учитывать при применении взятых из справочников констант для расчета свойств пленочных систем. Возможно, эти различия связаны с микрогеометрией поверхности, с которой происходит испарение серебра (капли, атомные ступени).

## 5. Растворение серебра

Обсудим физическую природу ухода серебра с поверхности. Выше в разделе 4 мы предполагали, что термическая десорбция — единственный канал ухода атомов Ag с поверхности иридия. Вообще говоря, уход адсорбата с поверхности может быть обусловлен только тремя причинами: десорбцией, растворением в объеме подложки и миграцией по ее поверхности, например на держателе образца. Конечно, это относится лишь к хорошо очищенным образцам в сверхвысоковакуумных условиях, когда можно пренебречь химическими реакциями как с молекулами остаточных газов, так и с атомами примесей, сегрегирующими из объема подложки. Что касается миграции, то используемая форма образца (длинная узкая лента, закрепленная лишь на концах) и однородное напыление серебра на всю ее поверхность



**Рис. 5.** Изменения Оже-сигналов углерода, иридия и серебра при ступенчатом (через 100 К) отжиге пленки Ag, интеркалированной под ДГП на (111)Ir при 1100 К. Время выдержки в каждой точке 20 с. На вставке — схема пленочной системы, полученной при интеркаливании серебра под ДГП на (111)Ir при  $T = 1100$  К.

делают этот канал малоэффективным, однако возможная роль растворения заслуживает обсуждения.

Приведенные на рис. 3 и 4 кривые практически не зависят от предыстории образца: режимов его очистки, предварительных напылений Ag и т.д. Это указывает на то, что растворение адсорбата мало вероятно, так как в этом случае кинетика весьма чувствительна к предварительному насыщению приповерхностной области или поверхности адсорбатом [19].

Прямым доказательством того, что в данном случае мы имеем дело именно с десорбцией, а не с растворением, являются наши эксперименты, посвященные интеркаливанию серебра под ДГП на иридии. Атомы серебра — единственные из многих изученных нами атомов, не проникающих самопроизвольно под монослой графита на металле. Несмотря на это, мы нашли необходимые для реализации такого процесса условия: как оказалось, проникновение атомов Ag под ДГП возможно, если серебро напыляется на графитовую пленку, предварительно интеркалированную Cs до предела, т.е. содержащую интеркалированные (находящиеся под пленкой) и адсорбированные (лежащие на ней) атомы Cs примерно в равных концентрациях:  $N_{Cs} = (3-4) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  [6]. При последующем отжиге до 1100 К весь цезий уходит из системы, а серебро занимает его место под ДГП. При этом Оже-сигнал углерода полностью восстанавливается до своего первоначального значения. Данный факт свидетельствует о том, что при  $T > 1100$  К никаких адсорбатов поверх графитовой пленки в системе нет [6].

Результаты отжига созданной таким образом пленочной системы показаны на рис. 5. Как видно, Оже-сигнал углерода остается строго неизменным вплоть до 1900 К, т.е. никаких адсорбатов поверх графита нет. Оже-сигнал серебра постепенно уменьшается с ростом температуры, но остается измеримым вплоть до 1800 К, когда на открытой поверхности иридия время жизни адатома

Ag составило бы менее чем  $10^{-5}$  с! При отжиге Оже-сигнал иридия медленно увеличивается, видимо из-за уменьшения экранировки атомами серебра.

Таким образом, серебро, находящееся в интеркалированном состоянии, оказывается в тесном адсорбционном контакте с поверхностью металла вплоть до температур, на 500–700 К превышающих температуры его термической десорбции. Количество серебра в интеркалированном состоянии не превышает монослоя; оно присутствует на поверхности иридия вплоть до очень высоких температур (1800–1900 К). Постепенное уменьшение его поверхностной концентрации, пропорциональной Оже-сигналу при субмонослойной концентрации адсорбата, может быть следствием как частичной проницаемости для атомов Ag графитовой „крыши“, так и частичного растворения в объеме подложки. Это позволяет оценить нижнюю границу для энергии активации такого процесса  $E_{sol} > 5 \text{ eV}$  и сделать вывод, что все изменения Оже-сигнала серебра, приведенные на рис. 3 и 4, действительно обусловлены именно десорбцией.

## 6. Обсуждение результатов

И серебро, и иридий кристаллизуются в ГЦК-решетках, но объем, приходящийся в кристалле на один атом серебра, на  $\sim 21\%$  больше, чем в случае иридия [20]. Это означает, что внедрение атома серебра в решетку иридия должно привести к двум энергетически очень невыгодным процессам — существенной локальной деформации решетки Ir и сжатию валентных электронных оболочек атомов Ag. Возможно, что именно значительное превышение атомным объемом серебра объема иридия и ведет к значительным кинетическим трудностям при проникновении атомов Ag в кристалл иридия. При этом термическая десорбция оказывается более легко реализуемым процессом и обеспечивает уход серебра с поверхности при существенно более низких температурах, чем требуется для начала растворения. Возможны и термодинамические причины отсутствия растворения: как известно, самопроизвольное протекание какого-либо процесса возможно, лишь если он приводит к понижению соответствующего термодинамического потенциала (в нашем случае энергии Гиббса). Энтропийная часть энергии Гиббса всегда понижается при перемешивании атомов, но из-за описанных выше причин возрастание энергетической части может преобладать, и тогда растворения не будет даже в равновесии. Действительно, известно, что серебро очень слабо растворяется в иридии: максимальная величина предельной растворимости не превышает 1% [21], что также свидетельствует в пользу развиваемых выше соображений.

Интересно, что поведение адсорбированного серебра резко отличается, например, от поведения атомов алюминия, которые, имея практически такой же размер, легко растворяются в тугоплавких металлах, а на их поверхности образуют устойчивые поверхностные соединения [22–24]. В частности, на иридии образуется

поверхностный алюминид (ПА) состава  $\text{Ir}_5\text{Al}$  с концентрацией  $N_{\text{Al}} \sim 3.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , а все атомы Al сверх ПА растворяются в объеме металла. Удаление атомов Al с поверхности иридия происходит при  $T = 1500\text{--}1600 \text{ К}$ , видимо вследствие термодесорбции [23]. Серебро же не растворяется в объеме и не формирует выраженных поверхностных соединений. Природа подобных различий пока недостаточно ясна.

## 7. Выводы

Подробно изучены начальные стадии взаимодействий серебра с поверхностью (111) иридия и двумерными графитовыми пленками на иридии в широкой области температур (300–1800 К). Показано, что адсорбция при комнатной температуре носит островковый характер, причем на чистой поверхности металла росту островков предшествует образование монослойной пленки. Поток десорбции при изотермических условиях слабо меняется при переходе от островковой к монослойной пленке и оказывается существенно меньшим, чем поток равновесной сублимации серебра при тех же температурах. Обнаружено, что по крайней мере до 1800 К уход серебра в объем подложки не наблюдается. Показано, что адсорбционные свойства серебра существенно отличаются от аналогичных свойств атомов Al, имеющих практически тот же атомный размер: серебро в отличие от алюминия не растворяется в объеме подложки и не образует поверхностных соединений.

## Список литературы

- [1] P.W. Davies, M.A. Quinlan, G.A. Somorjai. *Surf. Sci.* **121**, 290 (1982).
- [2] J. Kovaczkievich. *Surf. Sci.* **183**, 251 (1987).
- [3] C. Dark. *Surf. Sci.* **203**, 395 (1988).
- [4] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *Int. J. Mod. Phys. B* **11**, 16, 1865 (1997).
- [5] А.Я. Тонтегоде, Е.В. Рутьков. *УФН* **163**, 57 (1993).
- [6] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *Письма в ЖЭТФ* **75**, 28 (2002).
- [7] М. Робертс, Ч. Макки. *Химия поверхности раздела металл–газ*. Мир, М. (1981) С. 33–64. [M.W. Roberts, C.S. McKee. *Chemistry of the metal–gas interface*. Clarendon Press, Oxford (1978). P. 33–58].
- [8] N.R. Gall, S.N. Mikhailov, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *Surf. Sci.* **191**, 185 (1987).
- [9] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, P.B. Kuznetsov, R.N. Gall. *J. Chem. Vapor. Deposition* **5**, 4, 1 (1997).
- [10] J.F. Biberian, G.A. Samorjai. *Appl. Surf. Sci.* **2**, 352 (1979).
- [11] C. Argile, G.E. Rhead. *Surf. Sci. Rep.* **10**, 6/7, 277 (1987).
- [12] A. Jablonsky, S. Eper, K. Wandelt. *Proc. 3rd Int. Conf. on Solid Films and Surfaces*. Sydney, Australia (1984). P. 98–101.
- [13] A. Ioshi, P.W. Palmberg. In: *Methods of Surface Analysis* / Ed. A.W. Zanderna, Acad. Press, N.Y.
- [14] L.E. Davice, N.C. McDonald, P.W. Palmberg, G.E. Rich, R.E. Weber. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Eden Prerie (1976).

- [15] Ю.А. Невинный, Н.А. Холин, Е.М. Якушев. *Теория и расчет электростатического призмного спектрометра*. Изд-во АН СССР, Л. (1988). 40 с.
- [16] *Свойства элементов. Справочник* / Под ред. М.Е. Дрица. Металлургия, М. (1985). С. 71–79.
- [17] В.Ф. Коваленко. *Теплофизические процессы и электровакуумные приборы*. Сов. радио, М. (1975). С. 197.
- [18] N.A. Nesmeianov. *Vapor pressure of chemical elements*. Academic press, Moscow (1961). 396 p.
- [19] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. *Phys. Low-Dim. Struct.* **4/5**, 75 (1996).
- [20] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела*. Наука, М. (1978). С. 54–55.
- [21] Е.М. Савицкий, В.П. Полякова, Н.Б. Горина, Н.Р. Рошан. *Материаловедение платиновых металлов*. Металлургия, М. (1975). С. 221–223.
- [22] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *ФТТ* **44**, 7, 179 (2002).
- [23] M. Parschan, K. Cristmann. *Surf. Sci.* **347**, 63 (1996).
- [24] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *ФТП* **36**, 3, 295 (2002).