

10; 11; 12

© 1993

ЭМИССИЯ КРУПНЫХ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ ПРИ РАСПЫЛЕНИИ ГРАФИТА ИОНАМИ ЦЕЗИЯ

А.Д. Беккерман, Н.Х. Джемилев,
В.М. Ротштейн

Синтез крупных кластеров углерода C_n ($n > 30$) является актуальной задачей в материаловедении и неорганической химии [1, 2]. Это связано с их необычной электронной и геометрической конфигурацией, уникальными физическими и химическими свойствами. Так, при легировании структур, состоящих из кластеров C_{60} , атомами калия наблюдали сверхпроводимость соединений $C_{60}K_3$ при температуре 18 К [3]. В этой связи представляется очень интересной задача прямой генерации кластерных потоков вида $C_n X_k^+$, где X — атом щелочного металла.

Исследования проводились на вторично-ионном масс-спектрометре с двойной фокусировкой обратной геометрии [4]. Эмиссия положительно и отрицательно заряженных кластерных ионов достигалась бомбардировкой ионами Cs^+ с энергией 8 кэВ. Ток ионов во всех экспериментах поддерживался равным $0.3 \mu kA$ при плотности тока $0.5-1 \text{ mA/cm}^2$.

В качестве мишени использовался поликристаллический графит высокой частоты. Все измерения проводились при комнатной температуре мишени через 10–15 минут после начала распыления. Это время соответствует установлению стационарных условий выхода вторичных ионов и связано с образованием приповерхностного слоя, обогащенного имплантированными атомами Cs . Подробно методики изучения масс-спектров и мономолекулярной фрагментации кластеров описаны в работе [5].

Наиболее эффективным методом получения крупных кластеров углерода является метод термического лазерного испарения [2]. Этим методом получены потоки кластеров C_n^+ с n от 2 до 360. Вторично-ионная масс-спектрометрия углерода в его различных аллотропических состояниях при распылении ионами инертных газов дает преимущественно гомоядерные кластерные ионы C_n^+ и C_n^- ($n < 15$). При этом зависимость интенсивности эмиссии кластеров от их размера носит осциллирующий характер с усилением эмиссии для нечетных n (положительные ионы) и четных n (отрицательные ионы) [6].

На рис. 1 представлены масс-спектры вторичных ионов при распылении графита ионами Cs^+ , имеющие ряд существенных отличительных особенностей. Так, гомоядерные кластеры C_n^+ дают малый вклад в общий поток положительных вторичных ионов рис. 1, а. Интенсивность эмиссии C_n^+ быстро спадает с ростом n и, вслед-

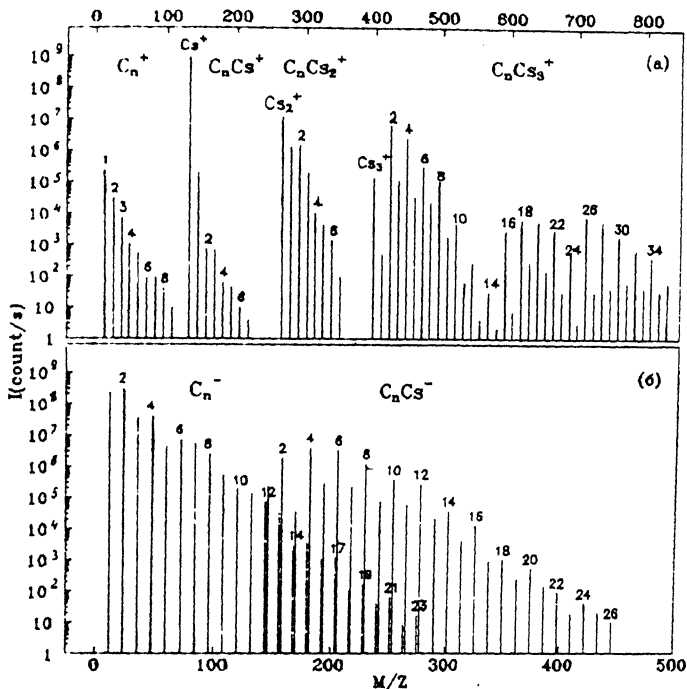


Рис. 1. Масс-спектры вторичных ионов при распылении графита ионами Cs^+ : а – положительные ионы, б – отрицательные ионы.

ствие этого, четно-нечетные осцилляции практически не проявляются. С другой стороны, этот спектр очень богат гетероядерными кластерами $C_n Cs_k^+$, причем, с ростом числа атомов цезия, входящих в состав кластерных ионов ($k = 1, 2, 3$), вклад соответствующей группы ионов возрастает.

Для распределения кластерных ионов $C_n Cs^+$ с ростом числа атомов углерода n наблюдается непрерывное падение эмиссии. В группе ионов с $k = 2$ максимум распределения приходится на $C_2 Cs_2^+$, после чего наблюдается монотонное уменьшение интенсивности пиков. Но наиболее интересным является распределение гетероядерных ионов $C_n Cs_3^+$. Обращает на себя внимание протяженность этой группы частиц, сильно выраженная четно-нечетная осцилляция с усилением эмиссии для четных n и аномально высокий выход ионов с $n = 16, 18, 26, 28$.

Распределение отрицательных гомоядерных кластерных ионов показано на рис. 1, б. Видно, что относительная интенсивность C_n^- на несколько порядков выше, чем C_n^+ . Имеет место четно-нечетная осцилляция вплоть до $n = 10$ с относительными максимумами для четных n . Осцилляция наблюдается и для кластерных

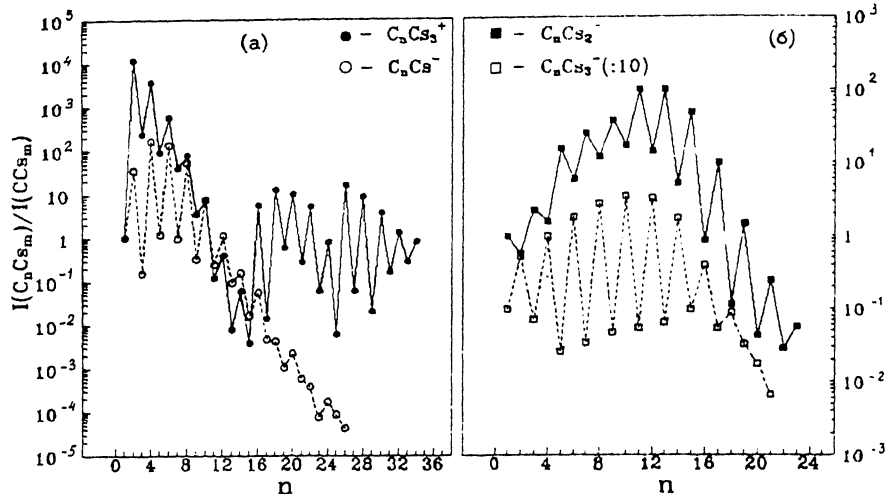


Рис. 2. Диаграммы относительной распространенности гетероядерных кластерных ионов $C_nCS_m^\pm$.

ионов с $n > 10$, но ее характер меняется и для $n > 13$ относительный выход кластеров с нечетными n выше.

Отличительной особенностью рассматриваемых спектров отрицательных вторичных ионов является наличие очень интенсивных пиков гетероядерных кластерных ионов $C_nCS_k^-$. Исследования, проведенные нами, показали, что существуют три группы гетероядерных кластеров: C_nCS^- , $C_nCS_2^-$ и $C_nCS_3^-$. На рис. 2, а, б представлены диаграммы, характеризующие относительную распространенность кластеров внутри каждой группы. Для первой группы ($k = 1$) были зарегистрированы ионы с числом атомов углерода вплоть до $n = 26$. Для всего распределения имеет место четно-нечетная осцилляция с усилением для четных n .

Вторая группа гетероядерных ионов $C_nCS_2^-$ также содержит крупные частицы с максимальным числом атомов углерода $n = 23$, но в отличие от ионов C_nCS , усиление эмиссии соответствует нечетным n . Распределение имеет колоколообразную форму с максимумом эмиссии для $n = 11, 13, 15$. Четно-нечетная осцилляция имеет место и для кластеров $C_nCS_3^-$.

Эксперименты, проведенные ранее [7], показали, что масс-спектры вторичных ионов являются результатом двух одновременно протекающих процессов: образования молекул и их фрагментации. В соответствии с установленным правилом наиболее устойчивые образования наименее подвержены мономолекулярной фрагментации и проявляются в массовых спектрах как более интенсивные пики. В этом отношении изучение процессов фрагментации, как характе-

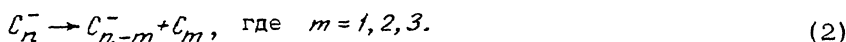
ристики относительной стабильности кластеров, могут существенно помочь в интерпретации вида распределений вторичных ионов. С этой целью были проведены эксперименты по регистрации различных каналов фрагментации гомо- и гетероядерных кластеров.

В силу очень малой вероятности распадов, а также вследствие очень низкого выхода кластерных ионов C_n^+ , их фрагментацию зарегистрировать не удалось. Исключением явилась одна реакция:



где ρ - вероятность мономолекулярной фрагментации материнских ионов в первой бесполовой зоне прибора [5].

Для отрицательных ионов C_n^- наблюдалась фрагментация с образованием одно-, двух- и трехатомных нейтральных осколков:



В первом случае реакция протекала с очень низкой вероятностью для $n < 10$ ($\rho < 10^{-4}\%$), причем имела место четно-нечетная осцилляция в величинах вероятности распада с усилением вероятности для нечетных n . Образование осколка C_2 имело место только для четных n . Но наиболее предпочтительными являлись реакции с образованием C_3 для $n > 9$ ($\rho > 10^{-1}\%$). При этом заряженные фрагменты с четным n проявлялись всегда с относительно большими вероятностями.

Для гетероядерных кластерных ионов практически во всех исследованных реакциях преимущественно наблюдался осколок Cs^+ :



Вероятность этих процессов оценивалась в пределах $0.1 + 10\%$ в зависимости от размеров кластера. Кроме того, для группы ионов $C_n Cs_3^+$ были установлены менее предпочтительные реакции фрагментации с образованием нейтрального атома углерода:



Мономолекулярная фрагментация $C_n Cs_k^-$ регистрировалась в широком диапазоне размеров этих частиц, причем для всех реакций этого вида типичным продуктом был атом цезия:



В реакциях (3), (4), (5), измеренные величины вероятностей распада $C_n Cs_3^+$ и $C_n Cs^-$ показывают, что частицы с четным n менее подвержены фрагментации, чем с нечетным n .

Осциллирующий характер представленных выше распределений можно объяснить с точки зрения простой π -электронной модели внешних электронных оболочек кластеров C_n [6, 8]. Согласно

этой модели для n -атомного кластера, имеющего $4n$ валентных электронов, существует n \mathcal{N} -состояний, в которых может находиться $2n-2$ электрона, образуя внешнюю орбиталь. Структура этой \mathcal{N} -орбитали такова, что для четных n имеет место полное заполнение электронных уровней, тогда как для нечетных n они заполнены лишь наполовину. Образование C_n^- с четным n идет через заполнение не полностью занятых электронных уровней и поэтому является более выгодным по сравнению со случаем нечетных n , чем и объясняется осциляция в распределении C_n^- .

Такая электронная структура кластеров C_n полностью определяет и стабильность образующихся гетероядерных кластеров $C_n C_s^+$. С точки зрения насыщенности валентных связей кластерные ионы $C_n C_s^+$ и $C_n C_s^-$ с четным n , имеющие однокровные электронные структуры, являются наиболее предпочтительными, так как отвечают полностью заполненной внешней оболочке. В то же время для $C_n C_s^+$ ($C_n C_s^-$) с нечетным n два валентных электрона могут участвовать в связи только через возбужденные состояния δ электронов, что энергетически невыгодно.

Представленные выше результаты свидетельствуют о том, что распыление графита ионами C_s^+ инициирует образование крупных гетероядерных кластерных ионов $C_n C_s^+$ ($n_{max} = 36$). При этом ионы $C_n C_s^+$ являются преобладающим типом положительных вторичных ионов, а кластеры $C_n C_s^-$ по интенсивности конкурируют с эмиссией гомоядерных C_n^- . Относительная интенсивность отдельных групп ионов и направленность мономолекулярной фрагментации показывают, что, как для положительных, так и отрицательных гетероядерных кластеров более устойчивыми являются частицы с нечетным числом составляющих их атомов:

$$n + k = 2\rho + 1, \quad \rho = 1, 2, 3, \dots \quad (6)$$

При описании механизма эмиссии таких молекул, по-видимому, необходимо учитывать весь комплекс сложных явлений, протекающих в приповерхностной области. Следует предположить, что имеют место следующие стадии ионной эмиссии при распылении графита ионами C_s^+ : имплантация ионов C_s^+ и формирование поверхностных слоев с сильно выраженным ионным характером межатомных связей, каскадное выбивание сложных молекулярных комплексов в состоянии сильного колебательного возбуждения, фрагментация выбитых молекул. Последний из этих процессов, очевидно, оказывает существенное влияние на зарядовый и массовый состав вторичных частиц. Мы полагаем, что вид рассмотренных масс-спектров в основном обусловлен последовательностью интенсивных реакций фрагментации как образующихся нейтральных частиц



так и заряженных гетероядерных кластеров по реакциям (3)–(5).

Список литературы

- [1] K r o t o H.W., A l l a f A.W., B a l m S.P. // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 1213-1235.
- [2] Е л е д к и й А.В., С м и р н о в Б.М. // УФН. 1991. Т. 161. С. 173-191.
- [3] H e b a r d A.F. et al. // Nature. 1991. V. 350. P. 600.
- [4] Д ж е м и л е в Н.Х., Б е к к е р м а н А.Д., Р о т - ш т е й н В.М., Ц а й Ю.М. // ПТЭ. 1990. № 3. С. 145-148.
- [5] B e k k e r m a n A.D., D z h e m i l e v N.Kh., R o t s t e i n V.M. // Surf. and Interf. Anal. 1990. V. 15. P. 587-590.
- [6] J o y e s P., L e l e y t e r M. // J. Physique. 1984. V. 45. P. 1681-1687.
- [7] D z h e m i l e v N.Kh., G o l d e n b e r g A.M., V e r i o v k i n I.V., V e r k h o t u r o v S.V. // Int. J. Mass Spectrom. 1991. V. 107. P. 19-25.
- [8] P i t z e r K.S., C l e m e n t i E. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 4477-4482.

Поступило в Редакцию
22 февраля 1993 г.