

02;07;11;12

©1995

ФОТОСТИМУЛЯЦИЯ ДИФФУЗИИ АТОМОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ЗОЛОТА

*Э.Я.Зандберг, М.В.Кнатъко, В.И.Палеев,
И.Д.Пелехатый, М.М.Суцциг*

Интерес к изучению фотостимулированных процессов в адсорбционных системах вызван не только необходимостью выяснения механизмов действия света, но и возможностью получения труднодоступных характеристик адсорбционных систем [1], а также перспективой разработки эффективных технологий нанесения пленочных покрытий требуемой оптической стойкости.

До сих пор наибольшее внимание уделялось изучению в адсорбционных системах фотохимических реакций (см., например, обзоры [2,3]). Влияние облучения на транспортные процессы на поверхности и в приповерхностных слоях твердого тела изучалось мало и в основном находится в стадии обнаружения этого эффекта. Он был замечен в монослойной пленке графита на иридии, интеркалированной атомами [4], при воздействии света видимого диапазона длин волн и объяснен фоторазрывом связей графитовой пленки с иридием, увеличивающим концентрацию каналов для миграционных перемещений атомов Cs между поверхностями пленки и металла [4,5]. В ряде работ ([6,7] и др.) наблюдалось нетепловое увеличение давления паров щелочных металлов в стеклянных ячейках с силовым покрытием под действием нерезонансного света слабой интенсивности, объясненное усилением диффузии атомов щелочных металлов в пленке с последующей их фотодесорбцией. В нескольких работах была зарегистрирована фотостимулированная диффузия примесей в объеме кремния. В [8] путем фотогенерации дефектов определенного вида усиливали диффузию в кремнии атомов бора.

В исследованиях фотовоздействия на реакции ассоциации атомов M щелочных металлов с атомами галогенов на поверхности металлов [9] с помощью высокочувствительного поверхностно-ионизационного детектирования атомов M [10] при переходе к адсорбенту — золоту были обнаружены изменения токов ионов M^+ под действием видимого света малой интенсивности, которые, как будет показано ниже,

вызываются усилением диффузии атомов M из приповерхностных слоев золота на его поверхность и, начиная с некоторых покрытий, — с поверхности в объем металла.

Первоначально золото было выбрано в качестве адсорбента из-за характерной спектральной зависимости поглощения им света [11], при сопоставлении которой со спектральными характеристиками фотостимулированных эффектов можно судить о механизме светового воздействия. Очень важной особенностью золота при изучении фотовоздействия на транспортные процессы в нем примесных атомов M оказалась его способность эффективно растворять атомы щелочных металлов и образовывать с ними сплавы [12].

Поверхностная ионизация атомов M с образованием ионов M^+ — высокочувствительный способ исследования изменений в диффузионных процессах этих атомов в металлах под влиянием внешних воздействий. Токи ионов пропорциональны концентрации N атомов M на поверхности [13], которая изменяется при изменении скоростей диффузионных процессов. Собственная термоионная эмиссия примесных к металлам атомов M (диффундирующих из объема на поверхность и ионизирующихся на ней путем поверхностной ионизации [13]) включает диффузию как первую стадию процесса; атомы M из внешних потоков к поверхности, адсорбированные на ней, могут проникать в приповерхностные слои металла, когда их концентрация на поверхности превышает концентрацию в этих слоях; при увеличении скорости внедрения атомов в глубь металла, ток ионов M^+ уменьшается.

Таким образом, о воздействии света на диффузионные процессы можно судить по разности токов ΔI ионов M^+ собственной термоионной эмиссии и поверхностной ионизации внешних потоков атомов M в условиях освещения поверхности адсорбента и без него. Этот способ применен в настоящей работе для исследования влияния света на диффузию в золоте атомов Na , K и Cs . Случай Na исследован наиболее подробно.

Адсорбентами были прямонакаливаемые пропусканием тока золотые ленты размерами $60 \times 2.5 \times 0.03$ мм чистоты 99.99%. Токи I измеряли масс-спектрометрически (лента служила источником ионов, как в [1]). Ленты предварительно подвергали очистке от примесных атомов M путем длительной тепловой обработки в вакууме при температурах T , близких к T плавления. В результате очистки происходила перестройка структуры образцов, существенно уменьшалась объемная концентрация атомов M и очищалась поверхность; ленты становились эмиссионно однородными [13] и имели работу выхода $\varphi = 4.7 \pm 0.1$ eV. В последующем кон-

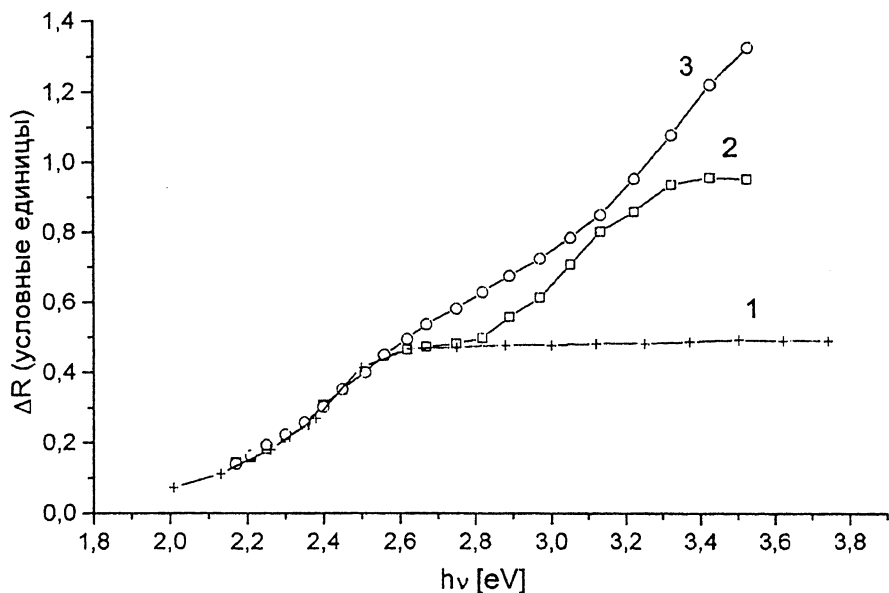


Рис. 1. Спектральные зависимости поглощения света золотом $\Delta R(h\nu)$ при $T \sim 300$ К: 1 — спектр поглощения света золотом [11]; 2 — спектр поглощения света золотой лентой, экспонированной в потоке Na, после неполной термической очистки; 3 — то же самое после дополнительного напыления Na на поверхность ленты.

центрацию примесных атомов M в объеме и на поверхности лент варьировали путем посылки потоков атомов M из кнудсеновских испарителей и дополнительной термообработки в вакууме.

Ленты освещали монохроматизированным светом ртутной лампы; интенсивность его у поверхности была < 60 мВт/см², свет вызывал нагревание ленты на $\Delta T < 1^\circ$, не обнаруживаемое при пирометрировании.

Дополнительно к определениям ΔI следили за поглощением света золотом при разной концентрации в нем атомов M . Для этого измеряли изменения сопротивления R лент при комнатных T , вызываемые их освещением. С помощью мостовой схемы была реализована возможность измерений $\Delta R \geq 1 \mu\Omega$ (при $R \approx 0.1 \Omega$). График 1 на рис. 1 показывает, что $\Delta R(\lambda)$ очищенных лент при $h\nu$ в пределах до 2.6–2.8 eV совпадает с известными в литературе спектральными зависимостями поглощения света золотом. Это указывает на правомочность суждения о поглощении света золотом по величинам ΔR , на возможность калибровки поглощения по величинам ΔR , а также на зеркальность поверхности золота.

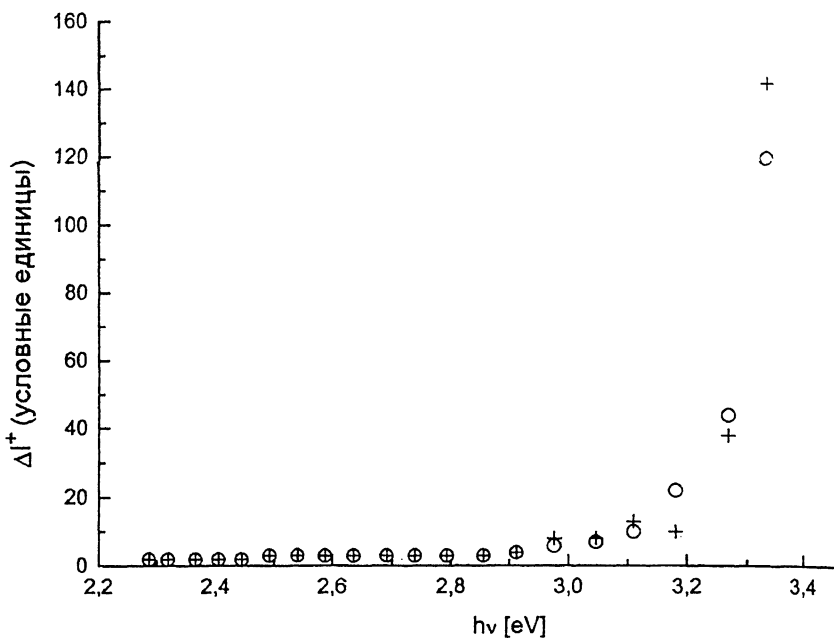


Рис. 2. Спектральные зависимости ионных токов от примесных к золоту атомов Na(0) и K(+) при $T = 1150$ К.

В первых же опытах было замечено значительное увеличение термоионной эмиссии под действием света (рис. 2). Абсолютная величина ΔI зависела от начальной концентрации атомов M в золоте, от температуры T ленты, а также от интенсивности света и энергии квантов. Если бы рост тока вызывался нагреванием ленты светом, то в случае Na для увеличения тока вдвое при $T = 1140-1150$ К потребовалось бы увеличение T на 18° , что легко было бы измерить пирометром. Однако ΔT была меньше 1° . Это, а также линейная зависимость ΔI от интенсивности света указывают на нетепловую природу светового воздействия.

На вид спектральных зависимостей поглощения света $\Delta R(\lambda)$ существенно влияло, начиная с $h\nu = 2.6-2.8$ eV, увеличение объемной концентрации атомов M (графики 2 и 3 на рис. 1). Чем больше объемная концентрация атомов M , тем больше величина дополнительного поглощения (его можно найти как разность между графиком 1 на рис. 1 для чистого золота и золота с примесью атомов M). Именно в области более сильного поглощения света всегда происходит усиление токов термоионной эмиссии (рис. 2) — в синем и ультрафиолетовом диапазонах.

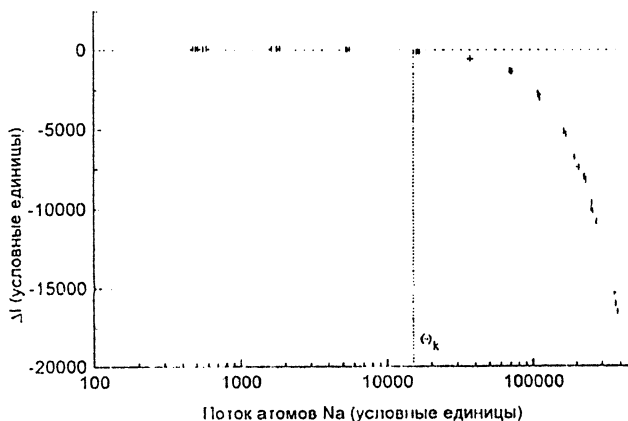


Рис. 3. Зависимость ΔI ионов Na^+ от величины потока атомов Na из испарителя на поверхность ленты. $T = 1150 \text{ K}$; $\lambda = 360 \text{ nm}$.

При посылке на поверхность ленты потоков атомов из испарителей измеряемый ток I представляет сумму токов собственной термоионной эмиссии и поверхностной ионизации этих потоков. При некоторых критических потоках и соответственно критических покрытиях θ_k поверхности ленты освещение ее светом с длинами волн в диапазоне дополнительного поглощения (рис. 1) вызывает не увеличение тока, а его уменьшение (рис. 3). Работа выхода поверхности остается при этом неизменной (4.7 eV). Величина потока, необходимого для образования критического покрытия θ_k , зависит от T ленты и от начальной объемной концентрации атомов M . При включении потока атомов наблюдается усиление собственной термоионной эмиссии и увеличение дополнительного поглощения света относительно бывших до его включения. Из совокупности всех этих фактов следует, что свет вызывает фотостимулированное увеличение диффузии атомов M с поверхности золота в его объем.

Усиление светом термоионной эмиссии не вызывалось тепловым его воздействием и не связано с увеличением коэффициента поверхностной ионизации атомов M при освещении ленты: при ионизации атомов K и Cs на золоте этот коэффициент равен единице и в отсутствие освещения, а термоионная эмиссия этих элементов при освещении возрастает. Поэтому увеличение тока связано с из-

менением условий диффузионного выхода атомов М на поверхность из приповерхностных слоев золота и обязано особенностям растворения атомов М в золоте. Известно, что равнопроцентный расплав CsAu является аналогом расплава щелочно-галлоидной соли, т. е. имеет ионное строение Cs^+Au^- [14], а в золотых пленках с добавкой атомов Na наблюдаются особенности в электропереносе частиц [15]. Можно предположить, что освещение приводит к нейтрализации ионов M^+ в объеме золота и тем самым усиливает выход атомов щелочных металлов на поверхность. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что в исследованиях фотопроцессов на подложках из W [16] и из Ir [9] с той же чувствительностью детектирования атомов щелочных металлов мы не замечали влияния освещения на собственную термоионную эмиссию этих металлов.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда, грант R4G000.

Список литературы

- [1] Zandberg E.Ya., Knat'ko M.V., Paleev V.I., Sushchikh M.M. // Proc. SPIE. 1990. V. 1440. P. 292-302.
- [2] Zhou X.L., Zhu X.Y., White J.M. // Surf. Sci. Rep. 1991. V. 13. N 3-6. P. 77-220.
- [3] Ho W. // Surf. Sci. 1994. V. 299/300. P. 996-1007.
- [4] Зандберг Э.Я., Кнат'ко М.В., Палеев В.И. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. В. 7. С. 388-393.
- [5] Кнат'ко М.В., Палеев В.И., Потехина Н.Д. // ЖТФ. 1989. Т. 59. № 1. С. 154-160.
- [6] Gozzini A., Mango F., Xu Z. и др. // Nuovo Cimento D. 1993. V. 15. P. 709.
- [7] Mariotti E., Atutov S., Meucci M., Vicchi P., Marinelli C., Moi L. // Chem. Phys. 1994. V. 187. N 1-2. P. 111-115.
- [8] Итальянцев А.Г., Лойко Н.Н. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 23. С. 26-30.
- [9] Зандберг Э.Я., Кнат'ко М.В., Палеев В.И., Суццих М.М. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 3. С. 37-40.
- [10] Зандберг Э.Я. // ЖТФ. 1995. Т. 65. В. 9. С. 1-38.
- [11] Irani G.B., Huen T., Wooten F. // J. Opt. Soc. Am. 1971. V. 61. N 1. P. 128-129; Johnson P.B., Christy R.W. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. N 12. P. 4370-4379.
- [12] Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов: Справочник. Металлургия, 1986. 248 с.
- [13] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 432 с.
- [14] Evans R., Telo da Gama M.M. // Phil. Mag. 1980. V. B41. N 3. P. 351-356.
- [15] Hummel R.E., De Hof R.T., Matts-Goho S., Goho W.M. // Thin Solid Films. 1981. V. 78. P. 1-14.
- [16] Зандберг Э.Я., Кнат'ко М.В., Палеев В.И., Суццих М.М. // Хим. физика. 1994. Т. 13. В. 3. С. 57-66.