

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

ИНТЕРКАЛИРОВАНИЕ АТОМАМИ ДВУМЕРНОЙ ГРАФИТОВОЙ ПЛЕНКИ НА МЕТАЛЛАХ

А.Я.Тонтегоде, Е.В.Рутьков

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

(Статья поступила 15. 07. 93 г., после доработки 20. 09. 93 г.)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение (57).
 2. Экспериментальные результаты (58). 2.1. Характер интеркалирования кристаллического графита. 2.2. Интеркалирование калием $\text{Ir} - \text{C}$. 2.3. Интеркалирование цезием $\text{Re} - \text{C}$ и $\text{Ir} - \text{C}$. 2.4. Интеркалирование барием $\text{Ir} - \text{C}$ и $\text{Re} - \text{C}$. 2.5. Интеркалирование платиной $\text{Ir} - \text{C}$. 2.6. Интеркалирование кремнием $\text{Ir} - \text{C}$. 2.7. Интеркалирование углеродом $\text{Ir} - \text{C}$. 2.8. Интеркалирование серебром $\text{Ir} - \text{C}$. 2.9. Интеркалирование медью, иридием и молибденом $\text{Ir} - \text{C}$. 2.10. Электронные свойства монослоя графита на металлах с адсорбированными и интеркалированными атомами.
 3. Физика процесса интеркалирования (69).
 4. Заключение (73).
- Список литературы (73).

1. Введение. Контакт нагретого металла с углеродсодержащей средой часто сопровождается выделением поверхностного углерода, который может иметь различные формы: C -атомы, C -кластеры, поверхностный карбид и графит [1]. Из этих состояний углерода только графит является валентно насыщенным и из-за этого образование двумерной графитовой пленки на поверхности металла приводит к ряду поразительных эффектов. Так, один монослой графита полностью отравляет катализаторы из платиновых металлов в реакциях диссоциации молекул [1,2]. На монослое графита на металле наблюдается лишь слабая физадсорбция многовалентных атомов переходных металлов (Mo , Pt , Ni).

Металлы с двумерной графитовой пленкой на поверхности — широко встречающийся объект в различных областях науки и техники (гетерогенный катализ, вакуумная и электровакуумная техника, материаловедение металлов). Двумерная графитовая пленка формируется на поверхности низкоиндексных граней металлов с различной кристаллогеометрией: ГЦК (Ir , Pt , Ni , Rh , ...),

ОЦК (Mo , ...) и ГПУ (Re , Ru , ...) при их экспозиции в нагретом состоянии в парах углеводородов [1]. Так, например, молекулы бензола C_6H_6 диссоциируют на нагретой до 1300 К поверхности (111) иридия, водород десорбируется, а C -атомы образуют графитовые островки и монослой графита. Толщина графитовой пленки сверх монослойной больше не растет, так как молекулы C_6H_6 из-за валентного насыщения пленки на ней не диссоциируют. Ввиду широкой распространенности и важности пленочных систем металл—двумерная графитовая пленка было интересно изучить как их физико-химические свойства, так и транспортные процессы в них.

Настоящий обзор посвящен обсуждению обнаруженного в последние годы нового явления — интеркалирования атомами двумерной графитовой пленки на поверхности металлов. Так, при адсорбции атомов калия на монослойной графитовой пленке на иридии ($\text{Ir} - \text{C}$) было неожиданно обнаружено явление интеркалирования, т.е. самопроизвольное проникновение атомов, адсорбированных на двумерной графитовой пленке, под пленку [3,4]. Обзор является оригинальным первым в мировой литературе изложением работ по интеркалированию атомами двумерной графитовой пленки на металлах. В нем суммированы результаты, полученные сотрудниками группы А.Я.Тонтегоде из ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, которые обнаружили явление при интеркалировании калием ($\text{Ir} - \text{C}$) и детально его изучили, а затем изучили Интеркалирование ($\text{Ir} - \text{C}$) и ($\text{Re} - \text{C}$) многими атомами (K , Cs , Ba , Sr , Pt , Si , C , Ag , Cu , Ir , Mo). В результате были выявлены основные закономерности явления, предложен его механизм и намечены пути практического использования.

В обзоре кроме обсуждения экспериментальных результатов рассмотрены две фундаментальные проблемы принципиальной важности, определяющие физику процесса интеркалирования. Первая — о природе адсорбционной связи между графитовыми островками и поверхностью металла, которая, как установлено в [1], носит характер физадсорбции с действием сил Ван-дер-Ваальса (без электронного обмена). Вторая — это оригинальный механизм интеркалирования атомами двумерной графитовой пленки на металлах, который, видимо, может быть распространен на интеркалирование кристаллического графита (НОРГ) и других слоистых материалов (MoS_2 , ...).

2. Экспериментальные результаты.

2.1. Характер интеркалирования кристаллического графита. Приведем сначала необходимые сведения об интеркаливании объемного графита. Самопроизвольное проникновение некоторых атомов и молекул извне кристалла графита в его внутреннюю межслоевую область — интеркалирование, широко известное явление, которое позволяет синтезировать новые сильно анизотропные твердые тела с широким набором электрических, магнитных, оптических и иных свойств, важных для многих научных и практических применений [5 — 10]. При интеркаливании часто используют высоко ориентированный пиролитический графит (НОРГ), средний размер кристаллитов которого в базисной плоскости составляет в диаметре ~ 1 мкм, а объем образца может быть несколько см^3 . Так, например, при экспозиции нагретого НОРГ в парах Cs цезий самопроизвольно проникает между слоями графита и на конечной стадии образуется интеркалированное соединение C_8Cs , в котором чередуются слои графита с концентрацией $N_{\text{C}} = 3,86 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и слои Cs с $N_{\text{Cs}} = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, а расстояние между соседними слоями графита увеличивается от $3,35 \text{ \AA}$ в кристалле графита до $5,94 \text{ \AA}$ в C_8Cs . Важным, специфическим свойством интеркалированных соединений графита является сохранение строения и постоянной решетки графитового слоя, а следовательно, и его индивидуальности.

Графит прямо интеркалируют лишь некоторые атомы и определенные классы молекул. Известно несколько сотен частиц, интеркалирующих графит. В зависимости от направления перехода валентного электрона между интеркалированной частицей и валентной зоной графита рассматривают как донорные (Cs, Rb, K, Li, Ba, Eu, ...), так и акцеп-

торные интеркаляты (Br_2 ; F_2 ; хлориды металлов — FeCl_3 , AlCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 ; фториды металлов — TiF_4 , NbF_5 , WF_6 ; HNO_3 , H_2SO_4 , N_2O_5 , AsF_5 , ...). Обнаружены и изучаются биинтеркаляты. Так, например, атомы Bi, As, Sb, Tl, Hg сами прямо не интеркалируют НОРГ, однако внедряются в решетку нагретого графита в смеси паров этих атомов и атомов щелочного металла, например, K, образуя в интеркалированном состоянии бинарный сплав, в котором чередуются двумерные слои в следующей последовательности: графит, K, Hg, K, графит. Обнаружены биинтеркаляты, содержащие как металл, так и молекулы углеводородов (так, например, n-гексан, внедренный во вторую стадию C_{24}Cs).

Одно из основных направлений работ по промышленному применению интеркалированных соединений графита относится к электротехнике — к созданию материалов, хорошо проводящих электрический ток. Для этого используют два вида графитовых материалов: графитовые нити и НОРГ. Для уменьшения удельного сопротивления их интеркалируют акцепторными добавками (F_2 , Br_2 , хлориды металлов, AsF_5), понижая его почти до удельного сопротивления меди. Они используются как электродные материалы при электролизе, в батареях и т.п.

По проблеме интеркалированных соединений графита регулярно проводятся международные симпозиумы. Оказалось, что обычно изучают интеркалирование НОРГ, а интеркалирование *двумерной графитовой пленки* на поверхности металлов было впервые обнаружено и изучено нами. Это особый вид интеркалирования, имеющий как общие черты, так и существенные различия с интеркаливанием НОРГ [11, 12]. Так, например, атомы с большими потенциалами ионизации (Pt, Si, C, ...) интеркалируют двумерную графитовую пленку, образуя под ней толстую пленку интеркалята, которая не образуется при интеркаливании НОРГ. Атомы с малыми потенциалами ионизации (Cs, K, Ba, ...) подобно интеркалируют НОРГ и двумерную графитовую пленку, и мы полагаем, что механизм термических пузырей, развитый в [13] для двумерной графитовой пленки, может быть распространен и на интеркалирование НОРГ, механизм которого пока не установлен.

Перейдем теперь к изложению экспериментальных результатов по интеркаливанию атомами двумерной графитовой пленки на металлах.

2.2. Интеркалирование калием $\text{Ir} - \text{C}$ [3, 4, 14]. Адсорбцию атомов калия на

монослой графита на иридии, который был в [3 — 4] в виде тонких текстурированных гранью (111) лент с работой выхода $e\varphi = 5,75$ эВ, изучали в условиях сверхвысокого вакуума. Монослой графита образовывали экспозицией нагретого до 1600 К иридия в бензоле. Отметим, что в иридии поверхностный углерод не растворяется, но десорбируется при $T \geq 2000$ К [1]. Поверхность анализировали электронной оже-спектроскопией (ЭОС) высокого разрешения ($\Delta E/E \leq 0,1\%$) и термодесорбционной спектроскопией (ТДС) в варианте "ионной" вспышки с регистрацией ионов K^+ , в которые с высокой $\lesssim 100\%$ эффективностью механизмом поверхностной ионизации [15] трансформируются атомы К при десорбции, увеличивая в $\sim 10^3$ раз чувствительность регистрации (работа выхода монослоя графита на иридии $e\varphi = 4,45$ эВ). Использовали также и "нейтральную" вспышку, когда десорбирующиеся атомы ионизируются электронным ударом.

Если на монослой графита на нагретом иридии напылить атомы К, а затем произвести "ионную" вспышку до 2200 К, то в ТД спектре наблюдаются 3 фазы: α , β и γ . Оказалось, что α -фаза формируется адсорбированным на монослой графита калием, который десорбируется при $T \leq 900$ К. Малая по адсорбционной емкости β -фаза формируется атомами К, декорирующими края графитовых островков, которые десорбируются при $T \lesssim 1200$ К (в согласии с результатами работы [16]). Совершенно необычная γ -фаза, калий из которой десорбировался при рекордно высоких $T > 2000$ К, формировалась калием, расположенным под монослоем графита в интеркалированном состоянии. В [14] приведены доказательства того, что калий в γ -фазе действительно расположен под монослоем графита (так, например, К из γ -фазы ослабляет оже-пик иридия, но не уменьшает оже-пик углерода).

В заполнении α -, β - и γ -фаз наблюдалась определенная последовательность. Сначала заполняются α - и β -фазы. После достижения на поверхности графитового слоя концентрации калия $N_\alpha \sim 5 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$ одновременно с заполнением α - и β -фаз начинается заполнение γ -фазы. Рис. 1 иллюстрирует последующее заполнение калием разных фаз на монослой графита на иридии при 300 К от времени экспозиции в потоке калия с $\nu_K = 1,6 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$ с $^{-1}$. Видно, что N_γ сравнима с $N_\alpha + N_\beta \approx N_\alpha$ и в конце адсорбции $N_\alpha \approx N_\gamma \approx 3 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$. Оказалось, что расчетная концентрация $N = \nu_K t$ атомов калия, поступивших на лицевую сторону иридиевой ленты, вдвое превышает реальную концентрацию $N_\alpha + N_\beta + N_\gamma$ адатомов К на ней. Следовательно,

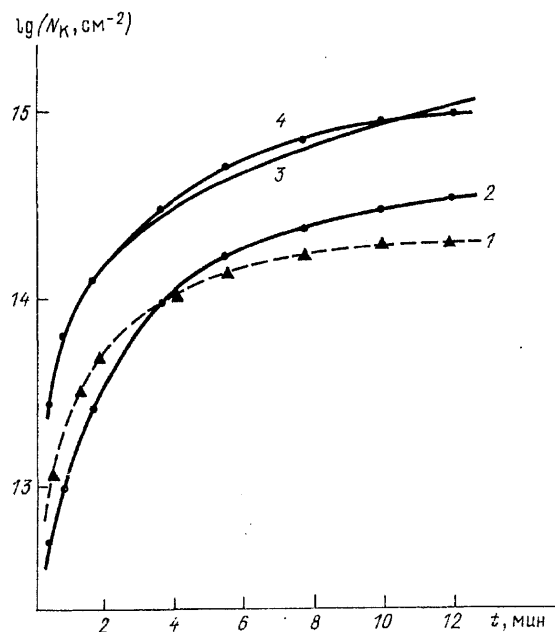


Рис.1. Адсорбция атомов калия ($\nu_K = 1,6 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$ с $^{-1}$) на монослой графита на иридии при $T = 300$ К. Концентрация атомов калия: 1 — N_γ (ионная вспышка), 2 — $(N_\alpha + N_\beta)$ — "нейтральная" вспышка, 3 — расчетная концентрация $N = \nu_K t$, 4 — $2(N_\alpha + N_\beta + N_\gamma)$

уже при 300 К адатомы К эффективно мигрируют по монослою графита и делятся поровну между двумя сторонами ленты, заполняя на обратной ее стороне α - и γ -фазы с $N_\alpha \approx N_\gamma$. Введем эффективность интеркалирования κ , как долю от падающих на монослой графита частиц, которые проникают под него ($\kappa = N_{\text{инт}}/N_{\text{пад}}$). Тогда при адсорбции К на Ir — С при 300 К эффективность интеркалирования велика и равна 0,5.

Заполнение γ -фазы на Ir — С при разных температурах иридия при напылении на него

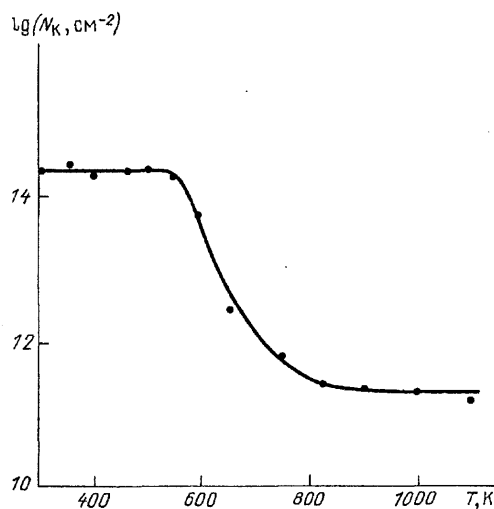


Рис.2. Концентрация атомов калия в γ -фазе для монослоя графита на иридии, выдержанного при различных T в потоке атомов калия с $\nu_K = 6 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$ с $^{-1}$, $t = 10$ мин

постоянного по плотности потока калия с ν_K фиксированное время t представлено на рис.2. В области $300 < T < 500$ К достигается максимально возможное заполнение γ -фазы с $N_\gamma \sim 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, которое не зависит от ν_K и t , а эффективность интеркалирования равна 0,5. При высоких $900 < T < 1600$ К эффективность интеркалирования уменьшается до $\kappa \sim 5 \cdot 10^{-4}$ и практически не зависит от температуры, причем N_γ прямо пропорционально ν_K и времени экспозиции. Видимо, $\kappa \sim 5 \cdot 10^{-4}$ представляет долю поверхности, занятую краями графитовых островков, с которой напыляемые на поверхность атомы переходят в интеркалированное состояние. Зная в конце адсорбции К на Ir — С при 300 К емкости α ($N_\alpha = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) и β ($N_\beta = 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$)-фаз, можно независимо оценить долю поверхности, занятую краями графитовых островков, как $N_\beta / N_\alpha \approx 6 \cdot 10^{-4}$, что близко к величине $\kappa \sim 5 \cdot 10^{-4}$. Из величин N_α и N_β , положив диаметр адатома калия $a = 3 \text{ \AA}$, можно оценить радиус графитового островка R и их концентрацию f . Действительно,

$$N_\beta = \frac{2\pi R \cdot f}{a}$$

и

$$\pi R^2 \cdot f = a^2 N_\alpha.$$

Откуда

$$R = \frac{2aN_\alpha}{N_\beta} = 9 \cdot 10^3 \text{ \AA},$$

а

$$f = \frac{10^{16} \text{ \AA}^2}{\pi R^2} = 4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}.$$

Резкий рост N_γ в области $T < 700$ К при $\nu_K = \text{const}$ связывается с ростом поверхностной концентрации адатомов К до такой величины ($\theta > 0,01$), при которой электростатическое отталкивание между адатомами K^+ обеспечивает их эффективную диффузию под графитовые островки.

С поверхности иридия с монослоем графита и с заполненной γ фазой при $T = 1500$ К непрерывно десорбируется малый по плотности ν поток ионов калия, который можно связать с удалением интер-

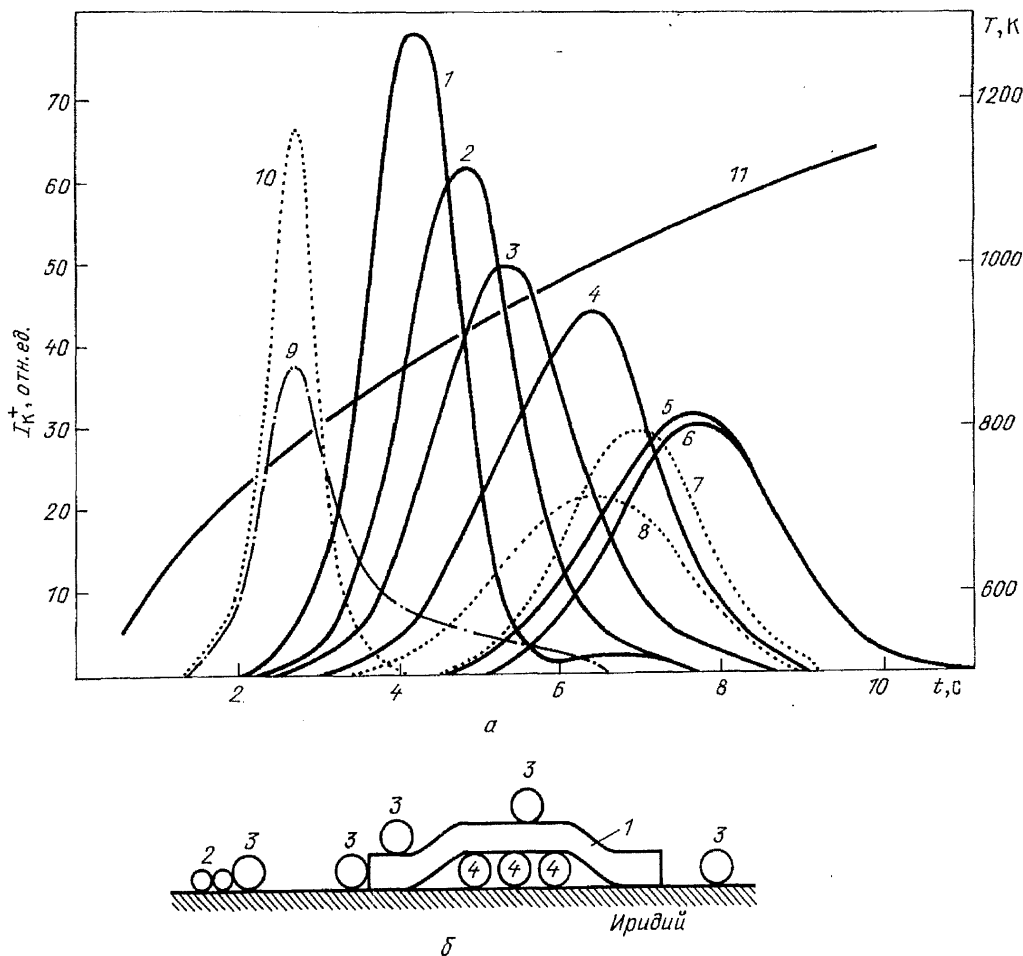


Рис.3. а — Спектры термодесорбции ионов K^+ для иридия с островками графита, выдержанного при 300 К в потоке атомов калия с $\nu_K = 2,8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $t = 30$ с. Относительная площадь островков графита: 1 — $< 0,01$; 2 — 0,03; 3 — 0,07; 4 — 0,14; 5 — 0,50; 6 — 0,71; 7 — 0,89; 8 — 0,93; 9 — ≤ 1 ; 10 — 1; 11 — зависимость $T(t)$. б — Схема иридиевой поверхности с графитовым островком (1), углеродным кластером (2) и адсорбированными (3) и интеркалированными (4) атомами калия

калированного калия, видимо, путем миграции из-под краев графитовых островков (при $N_\gamma \sim 2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ имеется $\nu \sim 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$).

В [4, 14] изучали явление интеркалирования при адсорбции калия на иридии, когда графитовые островки занимали лишь долю площади $0 < s'' < 1$, которую определяли с помощью диссоциации молекул CsCl [1, 2, 15]. Переход от сплошного графитового слоя к графитовым островкам приводит к ряду особенностей в ТД спектрах (рис.3,а). Во-первых, резко увеличивается емкость β -фазы (от $N_\beta \sim 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ на монослой графита до $N_\beta \approx 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ в максимуме зависимости $\lg N_\beta = f(s'')$, когда на поверхности при температуре 800 К адсорбировали поток калия с $\nu_K = 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в течение 10 мин). Во-вторых, с увеличением доли площади $1 - s''$, свободной от графитовых островков, сильно вырастает время адсорбции калия, необходимое для начала заполнения γ -фазы. Если предположить, что все атомы калия, поступившие на поверхность графитовых островков, "скатываются" на иридий, то оказывается, что при всех s'' заполнение γ -фазы начинается при одной и той же концентрации калия на иридии $\sim 2,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (на Ir — C интеркалирование начинается с концентрации $\sim 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$).

Объясним эти результаты. Иридий с островками графита на поверхности содержит адсорбционные центры различной природы. Так, в [16] с помощью измерения времен жизни адатомов калия в этой системе были обнаружены адсорбционные центры с повышенной энергией связи с адатомами калия, лежащие в интервале $2,4 < E < 3,0 \text{ эВ}$. Энергия в 3,0 эВ была отнесена к атомам калия, декорирующим края графитовых островков. Меньшие энергии из этого интервала — к атомам калия, адсорбированным у химически активных углеродных кластеров (малые: двойки, тройки и т.д. агрегаты из атомов C, хемосорбированные на иридии) (рис.3,б). При адсорбции калия при наличии миграции в первую очередь должны заполняться адсорбционные центры с наибольшей энергией связи (края островков и углеродные кластеры). При термодесорбции эти адатомы образуют β -фазу. Широкий пик β -фазы указывает на большой интервал энергий адсорбционной связи. После заполнения β -фазы следующие атомы калия заполняют менее энергетически выгодные центры — адсорбируются на иридии (α_2 -фаза). При термодесорбции сначала десорбируются α_2 -, а затем β -фаза. При еще больших экспозициях начинает заполняться α_1 фаза, т.е. атомы калия адсорбируются на поверхно-

сти графитовых островков. Несомненно, что при $\theta > 0,1$ существенную роль должно играть кулоновское отталкивание между положительно заряженными адатомами калия, препятствующее заполнению адслоя. Видимо, из-за этого монослой калия на иридии полностью не заполняется и при $N \sim 2,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ поступающие на поверхность атомы калия начинают занимать свободную поверхность графитовых островков и их интеркалируют аналогично интеркалированию калием монослоя графита на иридии.

2.3. Интеркалирование цезием
 Re — C [17—21] и Ir — C [22—25]. После работ [3,4,14], в которых было обнаружено и изучено явление интеркалирования калием монослоя графита на иридии, в [17—21] выяснялось, будет ли интеркалировать цезий монослой графита на рении при иной природе интеркалированных частиц и металла подложки. Применяли ту же экспериментальную технику, что и в работах [3,4,14]. Использовали тонкие текстурированные ленты из рения с гранью 10 $\bar{1}0$ на поверхности с работой выхода $e\phi = 5,15 \text{ эВ}$. Монослой графита получали адсорбцией бензола на нагретом (1700 К) рении после заполнения его объема углеродом до предельной растворимости [26]. Затем рений быстро охлаждали до 300 К, когда объемная диффузия углерода замораживалась, и на поверхности сохраняется монослой графита (диффузия C размораживалась лишь при $T \geq 1200 \text{ К}$). На Re — C с $e\phi = 4,45 \text{ эВ}$ адсорбировали цезий и изучали эту систему методами ЭОС и ТДС. Оказалось, что Cs эффективно интеркалирует Re — C, во многом подобно интеркалированию калием Ir — C. Так, при адсорбции Cs на Re — C в области $300 < T < 600 \text{ К}$ эффективность интеркалирования велика и равна 0,5, а под монослоем графита образуется моноатомная пленка интеркалята с концентрацией $\sim 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. При адсорбции Cs на Re — C в области $900 < T < 1200 \text{ К}$ эффективность интеркалирования падает до $\chi \sim 10^{-4}$ и не зависит от T .

Чрезвычайно интересно огромное различие в термостойкости адсорбированного и интеркалированного цезия, обнаруженное при изучении Re — C. Так, адсорбированный цезий десорбируется при низкой $T \sim 800 \text{ К}$, а интеркалированный цезий уходит лишь при рекордно высоких $T \sim 2200 \text{ К}$. Этот факт длительного существования цезия в контакте с сильно нагретым металлом может найти применение в практике и требует развития модели процесса.

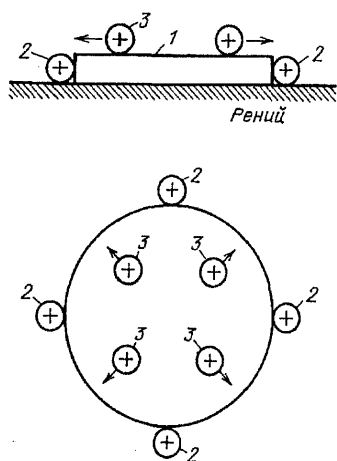


Рис.4. Схема рениевой поверхности с графитовым островком (1), декорирующими островок анионами Cs^+ (2) и адсорбированными на островке анионами Cs^+ (3)

В [18] с помощью "ионной" вспышки изучена миграция Cs на $\text{Re} - \text{C}$. Оказалось, что при $N < 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ весь цезий, адсорбированный на $\text{Re} - \text{C}$ при 300 К, остается на лицевой стороне ленты. Начиная с $N > 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ цезий путем миграции делится поровну между лицевой и обратной сторонами ленты. Отсутствие миграции при 300 К при $N < 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и ее наличие при больших концентрациях показывает, что миграция вызывается кулоновским отталкиванием между анионами Cs^+ , а не тепловым возбуждением. Имеется концентрационный порог $N \geq 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, выше которого адатомы Cs эффективно заполняют интеркалированное состояние (γ -фазу) на лицевой и обратной сторонах ленты. Существование концентрационного порога указывает на зарядку положительным зарядом края графитового островка, который в отличие от центральной области островка, химически активен и, видимо, декорируется ионами Cs^+ (рис.4). С ростом концентрации адсорбированного Cs на монослой графита растет кулоновское расталкивание между адатомами Cs^+ , которое при критической концентрации позволяет адатомам Cs подойти к заряженному краю графитового островка, что необходимо для интеркалирования.

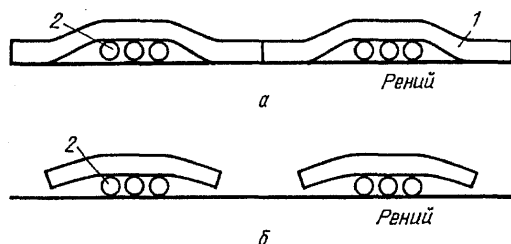


Рис.5. Схема монослоя графита (1) на рении с интеркалированным цезием (2) при температуре науглероживания T_n (а), после нагревания до $T > T_n$ (б)

Обсудим вопрос о влиянии интеркалированного Cs на термостабильность графитовых островков на рении, рассмотренный в [19]. Если монослой графита, образованный на рении в парах бензола при $T_n = 1700 \text{ К}$ нагреть до 1800 К, то он быстро ($\sim$ секунд) растворяется. Возникает вопрос, скажется ли интеркалированный цезий на скорости растворения монослоя графита? Можно, например, было ожидать, что при таком подъеме температуры монослой полностью растворится, а весь интеркалированный цезий десорбируется в виде ионов Cs^+ . Оказалось, что система $\text{Re} - \text{C} - \text{Cs}$ ведет себя иначе. При 1800 К растворяется *часть* монослоя графита, а остальная часть, содержащая *весь* интеркалированный цезий, остается на поверхности до 2200 К, т.е. до температур на ~ 500 градусов более высоких, чем температура науглероживания (при $N_\gamma = 8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ графитовые островки сохраняются $\sim$ на 40% поверхности). Следовательно, интеркалированный цезий препятствует растворению островков графита, сообщая островкам уникальную термическую стабильность.

Модель, объясняющая эти результаты, представлена на рис.5. На рис.5,а изображен монослой графита, образованный при $T_n = 1700 \text{ К}$, состоящий из ряда физадсорбированных на рении графитовых островков, содержащий интеркалированный цезий. При подъеме T до $T > T_n$ графитовые островки начинают с краев растворяться, а адатомы углерода диффундируют в объем рения. Растворение островка резко замедляется, когда на его краях останутся атомы углерода, "приподнятые" над поверхностью с большой энергией связи (рис.5,б). Наши опыты показали, что энергия связи краевого атома свободного графитового островка, составляющая $\sim 6,0$ эВ, уменьшается до 3,0 эВ на каталитически активной поверхности рения. Отрыв "приподнятых" краевых С-атомов, происходящий при $\sim 2200 \text{ К}$, разрушает островок и освобождает интеркалированный цезий.

Подобие результатов при интеркаливании цезием монослоя графита на иридии и на рении говорит, что природа металла, на котором образован монослой графита, не играет определяющей роли в явлении интеркалирования.

В работе [24] было показано, что облучение светом или электронами двумерной графитовой пленки на нагретом до $\sim 900 \text{ К}$ иридии, содержащим интеркалированный Cs, стимулирует выход этих адатомов из-под графитовых островков, за которым следили по току ионов Cs^+ . Эффект наблюдали при энергии квантов от 2,3 до 1,5 эВ.

причем порог со стороны малых энергий не был измерен. Полагали, что адатомы выходят из-под островков графита через "клапаны", образующиеся при разрыве связей краевых С-атомов островков с иридием за счет облучения светом или электронами. Транспорт частиц в отсутствии внешних стимулирующих факторов объяснили диффузией через дефекты графитового слоя. В работе [25] была изучена кинетика этих стимулированных светом и электронами процессов и предложена объясняющая ее модель. Показано, что всплеск тока ионов Cs^+ обеспечивается выходом адатомов, расположенных под монослоем графита вблизи от границы островка. Заполнение приграничной области после ее истощения под действием облучения — очень медленный процесс и происходит, вероятно, после образования компактного кластера из атомов Cs целиком диффундирующего к границе островка из его внутренней области. В работе [25] установлен, таким образом, необычный характер миграции интеркалированных атомов Cs: они передвигаются в виде компактных кластеров, а не поодиночке, и скорость миграции растет с увеличением концентрации внедренных атомов.

2.4. Интеркалирование барием Ir — C [27—30] и Re — C [27]. Оказалось, что Ba интеркалирует монослой графита на иридии и рении, но характер протекающих процессов сильно зависит от температуры металла подложки. Поэтому рассмотрим эти процессы отдельно при $T < 1000 \text{ K}$ и $T > 1000 \text{ K}$.

2.4.1. Адсорбция бария на Ir — C при $T < 1000 \text{ K}$. При адсорбции Ba на иридии при 300 K интеркалирование, вероятно, наблюдается, что следует из характерного изменения формы $S_{\text{кvv-оже-пика}}$ углерода (которое будет подробно обсуждено ниже в пункте 2.10), но из-за сильных связей Ba — Ba на поверхности монослоя графита идет конденсация Ba, что затрудняет слежение за процессом интеркалирования. Эти трудности преодолеваются при адсорбции Ba на нагретом Ir — C. Так, на рис.6,а представлена зависимость интенсивности оже-пика Ba, Ir и C при адсорбции Ba на Ir — C при 880 K [27]. Во время напыления оже-пик бария растет, оже-пик иридия падает, а оже-пик углерода не изменяется. Это означает, что барий накапливается только под монослоем графита в интеркалированном состоянии (рис.6,б). При $t \geq 150 \text{ с}$ концентрация интеркалированного бария достигает $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (что близко к его монослойной концентрации на поверхности переходных металлов) и перестает изменяться. Эффективность интеркалирования равна $\sim 0,3$,

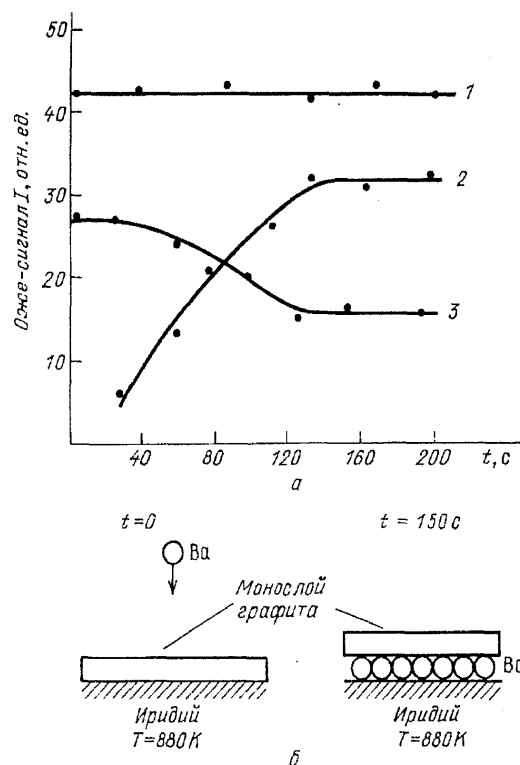


Рис.6. а — Зависимость интенсивностей оже-пиков углерода (1), бария (2) и иридия (3) от времени адсорбции потока бария с плотностью $\nu_{\text{Ba}} = (1 - 2) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ на монослой графита на иридии при $T = 880 \text{ K}$. Для $t \geq 150 \text{ с}$ концентрация интеркалированного бария $N_{\text{Ba}} \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. б — Схемы состояния поверхности для двух времен адсорбции бария $t = 0$ и $t = 150 \text{ с}$

т.е. 30% из падающего на поверхность Ir — C потока Ba уходит в интеркалированное состояние, а остальные 70% десорбируются. Если такую систему нагреть, то приблизительно 50% интеркалированного бария десорбируется при $T \leq 1300 \text{ K}$, а оставшийся под монослоем графита барий с концентрацией $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ удаляется лишь при $T > 2000 \text{ K}$ при разрушении с краев графитовых островков.

2.4.2. Адсорбция бария на Ir — C при $1000 < T < 1500 \text{ K}$. Атомы Ba с энергией активации десорбции $E = 1,9 \text{ эВ}$ активно десорбируются с монослоя графита на иридии при 880 K. Поэтому совершенной неожиданностью было в [31] обнаружение существования бариевых островков на Ir — C в области значительно более высоких $1000 < T < 1500 \text{ K}$. Были изучены закономерности роста и растворения двумерных бариевых островков на Ir — C [31—34]. Барий в этих островках был сильно связан с подложкой с энергией 3,4 эВ и имел большую концентрацию $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, хотя Ba островки не были плотно упакованными. В этой области T барий не интеркалировал монослой графита. Надо было объяснить большую энергию связи бария с подложкой в островке — 3,4 эВ,

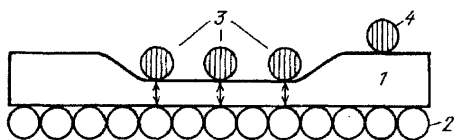


Рис.7. Схема монослоя графита (1) физадсорбированного на поверхности иридия (2) с сильно (3) и слабо (4) связанными с поверхностью атомами бария

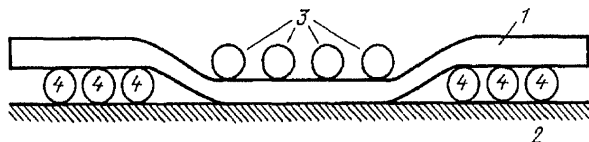


Рис.8. Схема монослоя графита (1) на иридии (2) с двумерным островком бария (3) и интеркалированным барием (4)

которая значительно превышает энергию сублимации Ва $\sim 1,8$ эВ, энергию десорбции атома Ва с Ir — C, равную 1,9 эВ. Мы предположили, что атомы Ва адсорбируются в центрах бензольных колец графитового слоя и при его хаотических тепловых колебаниях сближаются с поверхностными атомами иридия и несколько сжимают графитовый слой, образуя с иридием электронную связь с увеличенной энергией связи от 1,9 до 3,4 эВ (рис.7). Это кажется разумным предположением, так как энергия десорбции атома Ва с поверхности иридия велика и равна 5,7 эВ. Если такой монослой Ва нагреть до $T \sim 1600$ К, то около половины бария десорбируется, а другая половина уходит под монослой в интеркалированное состояние. Если на монослой графита, содержащий интеркалированный барий с концентрацией $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ в области $1000 < T < 1500$ К, снова адсорбировать Ва, то сильносвязанные Ва островки образуются, но только на части поверхности [27]. Видимо, интеркалированный Ва распределяется под монослоем графита в этих опытах неравномерно, и области с максимальной концентрацией $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ соседствуют с областями, где интеркалированный Ва отсутствует, а именно, в этих областях на монослой графита формируются сильносвязанные Ва островки (рис.8). При концентрации интеркалированного Ва $> 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ сильносвязанные бариевые островки вообще не образуются. Не образуются они также и на поверхности графитовой пленки на иридии при толщине пленки больше двух монослоев. Аналогичные результаты были получены нами при адсорбции стронция на Ir — C [35].

2.5. Интеркалирование платиной Ir — C [36]. Оказалось, что монослой графита с $e\varphi = 4,45$ эВ на металлах (Ir, Re) эффективно

интеркалируется атомами с малыми потенциалами ионизации (Cs, K, Ba, ...), которые на монослой графита положительно заряжены и сильно связаны с ним силами зеркального изображения. Возникает интересный и важный вопрос: будут ли интеркалировать монослой графита на металлах атомы с большими потенциалами ионизации, которые на монослой графита не заряжены и слабо связаны с ним силами Ван-дер-Ваальса поляризационной природы. Для этого мы изучили адсорбцию и интеркалирование Ir — C атомами Pt, Si и C.

Платину напыляли путем сублимации с нагретых Pt лент. При адсорбции Pt на Ir — C при 300 К на монослой графита растет толстая пленка платины. Оказалось, что при адсорбции атомов Pt на монослой графита на нагретом до 1000 К иридии Pt интеркалирует Ir — C с эффективностью $\chi = 1$. Этот замечательный результат означает, что при 1000 К *каждый* падающий на монослой графита атом Pt проникает под слой в интеркалированное состояние. На рис.9,а показано, как изменяются оже-пики углерода, платины и иридия при адсорбции Pt на Ir — C при более высокой $T = 1200$ К, когда эффективность интеркалирования несколько меньше ($\chi < 1$), а часть атомов Pt десорбируется с монослоя графита. Чрезвычайно интересно, что в

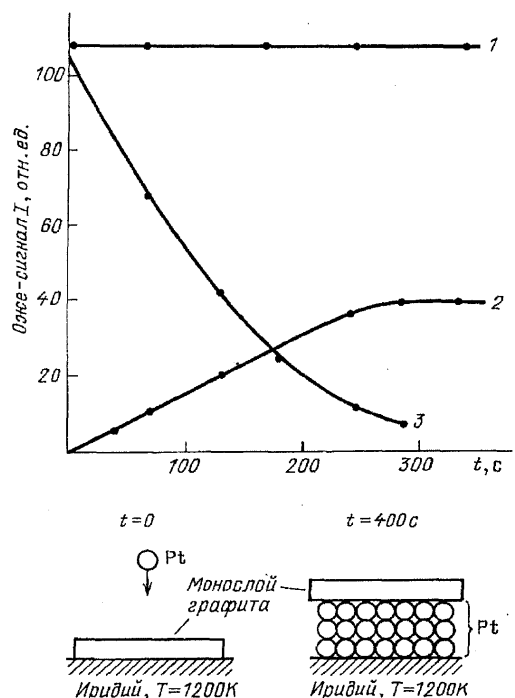


Рис.9. Вверху — зависимость интенсивностей оже-пигов углерода (1), платины (2) и иридия (3) от времени напыления Pt на монослой графита на иридии при $T = 1200$ К, внизу — схема расположения атомов Pt

отличие от атомов Cs, K, Ba, которые образуют в интеркалированном состоянии монослойную пленку, Pt формирует под монослоем графита *многослойную* — толстую пленку, которая, с одной стороны, сильно химически связана с иридием, а с другой — слабо, вероятно, силами Ван-дер-Ваальса связана с монослоем графита (рис.9,б). Этим, видимо, объясняется наблюдаемый нами [36] эффект *биинтеркалирования*: при последовательной адсорбции атомов Pt, а затем атомов Cs под монослоем графита растет толстая пленка Pt, на которой образуется монослой Cs (рис.10).

Условие $\chi = 1$ означает, что физадсорбированный на монослой графита атом Pt за время жизни по отношению к десорбции успевает промигрировать из центра графитового островка до его края, что возможно, если миграция атомов Pt по графитовому монослою идет очень эффективно. Для этого графитовый слой должен быть гладким, а потенциальный рельеф для миграции — мелким, а графитовые островки не должны быть очень большими. Так как адатомы Pt на монослой графита на иридии электрически нейтральны, то при декорировании ими края графитового островка он сохраняет нейтральность и при интеркаливании Pt отсутствует концентрационный порог, характерный для интеркалирования Cs, K и Ba, а это означает, что уже первые порции адсорбированных атомов Pt проникают под монослой графита на нагретом до 1000 К иридии. В работе [36] содержится важная информация об эффективности интеркалирования атомами Pt Ir — C и при более низких $300 < T < 1000$ К. Так, если на монослой графита на иридии при 300 К напылять платину, то при комнатной T интеркалирования не происходит, а

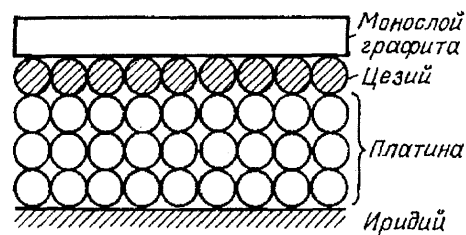


Рис.10. Схема строения интеркалированной пленки в случае биинтеркалирования: последовательной адсорбции на монослой графита на иридии при $T = 1000$ К атомов Pt, а затем при 300 К атомов Cs

образуется монослой адсорбированной Pt (с $N_{Pt} \sim 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$), который уменьшает оже-пик углерода (с $E = 272$ эВ) в 1,5 раза, а оже-пик иридия (с $E = 54$ эВ) в ~ 3 раза. Затем температуру повышали ступенями по 100° , выдерживая по 30 с при каждой из этих T . Оказалось, что при подъеме T оже-пик иридия не изменился, а оже-пик углерода вырос в 1,5 раза. Это означает, что при подъеме T , видимо, уже при $T < 1000$ К, когда Pt еще не десорбируется, *весь* монослой адсорбированной Pt перешел в интеркалированное состояние.

2.6. Интеркалирование кремнием Ir — C [36]. Кремний напыляли путем сублимации с нагретых лент. При адсорбции Si на Ir — C при 300 К на поверхности растет толстая пленка кремния, уменьшающая оже-пики углерода и иридия до фона. С увеличением T характер роста пленки кремния существенно изменяется. На рис.11,а показано, как изменяются интенсивности оже-пигов углерода, кремния и иридия при адсорбции Si на Ir — C при 1000 К. Рост оже-пика кремния показывает, что кремний накапливается в приповерхностной области, а неизменность оже-пика углерода, — что кремний накапливается под моно-

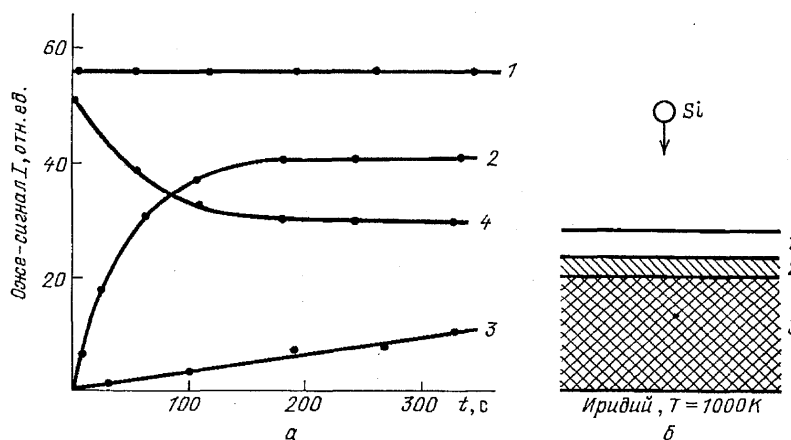


Рис.11. а — Зависимость интенсивностей оже-пигов углерода (1), кремния (2) и иридия (4) от времени напыления кремния на монослой графита на иридии при $T = 1000$ К и оже-пика кремния (3) при напылении кремния на Ir — C при $T = 1500$ К. б — Схема строения интеркалированной пленки: 1 — двумерная графитовая пленка, 2 — поверхностный силицид, 3 — объемный силицид

слоем графита. Через 150 с напыления оже-пики у кремния и иридия перестают изменяться, следовательно, перестает изменяться состав приповерхностной области толщиной $\geq (10 - 15)\text{\AA}$, которую чувствует метод ЭОС. Специальные опыты [37] по адсорбции кремния на чистом иридии показали, что в области $800 < T < 1400\text{ K}$ до концентрации $N_{\text{Si}} = 3 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$ весь кремний, поступающий на поверхность, накапливается в форме поверхностного химического соединения — поверхностного силицида. После его заполнения новые порции кремния, поступающие на поверхность, диффундируют в объем иридия и образуют в его приповерхностной области объемный силицид (рис. 11,б). Оказалось, что зависимость интенсивности оже-пики кремния от времени напыления одним и тем же потоком кремния на иридий и иридий, покрытый монослоем графита, при 1000 К практически совпали (с учетом ослабления оже-пики кремния монослоем графита). Это означает, что кремний интеркалирует Ir — C при 1000 К с эффективностью $\kappa \sim 1$. При адсорбции Si на Ir — C при более высоких $T \geq 1300\text{ K}$ значительная часть кремния уходит в интеркалированное состояние, а оставшаяся часть десорбируется.

2.7. Интеркалирование углеродом Ir — C [11]. После опытов [36], в которых было обнаружено, что атомы Pt и Si с эффективностью $\kappa = 1$ интеркалируют монослой графита на нагретом до $T = 1000\text{ K}$ иридии, было интересно расширить круг таких способных к интеркалированию атомов собственными атомами углерода. Для этого на монослой графита на иридии в широком интервале температур $300 < T < 1800\text{ K}$ напыляли поток С-атомов (из разработанного нами источника, не создающего С-кластеров), а толщину пленки

анализировали ЭОС. Оказалось, что при всех этих температурах растет толстая углеродная пленка, однако ее природа (графитовая либо неграфитовая) и механизм роста сильно зависят от T .

При адсорбции С-атомов на монослой графита на нагретом до $T \leq 700\text{ K}$ иридии формируется толстая углеродная пленка неграфитового строения (рис. 12), о чем свидетельствует ряд ее характеристик. Во-первых, становится неграфитовой форма S_{kvv} -оже-пики (имеется один пик с энергией 247 эВ, в отличие от графита, для которого характерны два пика с энергиями 247 и 263 эВ). Во-вторых, адсорбция атомов Cs на такой пленке не дает характерного расщепления S_{kvv} -оже-пики (которое будет обсуждено ниже в п. 2.10), наблюдаемого при адсорбции атомов Cs на графитовой пленке. В-третьих, работа выхода увеличивается от величины 4,45 эВ, характерной для графита, до 4,75 эВ, характерной для хемосорбированного углерода. И, наконец, в-четвертых, степень диссоциации молекул CsCl увеличивается от 10^{-4} на монослой графита до 10^{-1} на толстой углеродной пленке. Следовательно, при адсорбции С-атомов на монослой графита на нагретом до 700 К иридия формируется толстая углеродная пленка неграфитового строения, которая растет над монослоем графита без участия механизма интеркалирования.

Совершенно иначе формируется углеродная пленка при адсорбции С-атомов на монослой графита на иридии, нагретом до более высоких $T \sim 1100\text{ K}$ (см. рис.12). При этом не было обнаружено накопления углерода в адслое, а все поступающие на поверхность С-атомы либо интеркалируют графитовые островки, либо десорбируются. Интеркалирование начиналось с формирования под монослоем графита графитовых

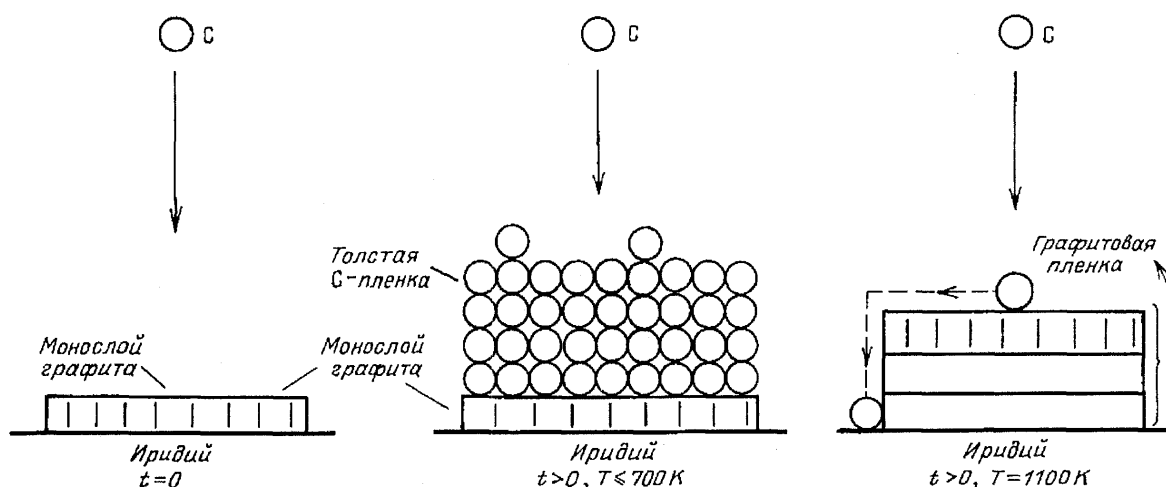


Рис.12. Схема строения С-пленки при адсорбции атомов углерода на монослой графита на иридии при $T \leq 700\text{ K}$ и $T = 1100\text{ K}$

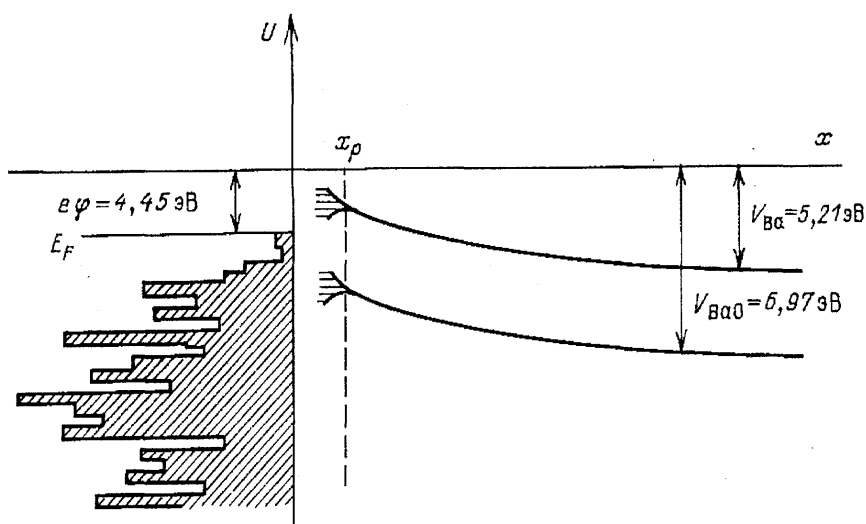


Рис.13. Схема трансформации уровня валентного электрона атома Ва и молекулы ВаО при приближении к поверхности монослоя графита на металле ($e\varphi$ — работа выхода, V — ионизационный потенциал)

островков в адслое на иридии, а после их слияния с образования второго монослоя графита под первым. Оказалось, что после завершения второго слоя графита скорость роста третьего слоя графита падает в 3 — 5 раз. Это связано с тем, что строительный материал С-атомы должны диффундировать с верха пленки к ее основанию — поверхности иридия, где зарождаются графитовые островки очередного слоя, что приводит к потерям С-атомов из-за их десорбции и к уменьшению скорости роста пленки. (Отметим, что при $T \leq 700$ К скорость роста толщины пленки постоянна при $\nu_C = \text{const.}$) Таким образом, при адсорбции С-атомов на Ir — С при 1100 К углерод не накапливается в адслое, но накапливается в интеркалированном состоянии под монослоем графита, где растет толстая углеродная пленка, имеющая графитовое строение.

2.8. Интеркалирование серебром Ir — С. Ag напыляли путем сублимации Ag-проволок, навитых на нагретую W-спираль. Адсорбция серебра на монослой графита на иридии ни при каких температурах не приводила к интеркалированию: при $T < 900$ К росла толстая пленка серебра, при $T > 900$ К атомы серебра десорбировались. Возможно, из-за большой склонности к агрегации атомы Ag образуют на краю графитового островка в стартовой позиции для интеркалирования кластеры Ag_2 , Ag_3 , которые затрудняют проникновение серебра под островок.

Если, однако, предварительно интеркалировать Ir — С атомами Cs с $N \sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, а затем при 300 К напылить толстую пленку серебра и поднять температуру до 1000 К, то серебро в количестве ~

монослоя эффективно стекает под графитовый слой, а остальное серебро десорбируется. Видимо, серебро проникает под графитовые островки, когда их края подняты, и, как оказалось, вытесняет интеркалированный цезий.

2.9. Интеркалирование медью, иридием и молибденом Ir — С. Ir и Mo напыляли путем сублимации соответствующих проволок, а Cu с нагретой W-спирали. Так же, как и атомы платины, атомы Mo, Cu и Ir эффективно уходили под монослой графита либо при их напылении на подложку при $T = 1000 - 1200$ К, либо при отжиге толстых пленок соответствующих металлов, образованных при 300 К, в той же области температур $T = 1000 - 1200$ К.

2.10. Электронные свойства монослоя графита на металлах с адсорбированными и интеркалированными атомами. Известно, что плотность как заполненных, так и незаполненных электронных состояний двумерного графита драматически падает вблизи уровня Ферми, как показывают расчеты [38, 39], подтвержденные исследованиями валентной зоны монокристалла графита фотоэлектронной [40] и оже-электронной [41, 42] спектроскопией.

При описании взаимодействия частиц с поверхностью металла будем придерживаться схемы Герни [43]. При приближении изолированного атома к поверхности металла из-за взаимодействия с металлом дискретный уровень валентного электрона атома расширяется в квазиуровень и смещается относительно его начального положения (рис. 13). При такой схеме один сорт адатомов отличается от другого только формой и положением квазиуровня.

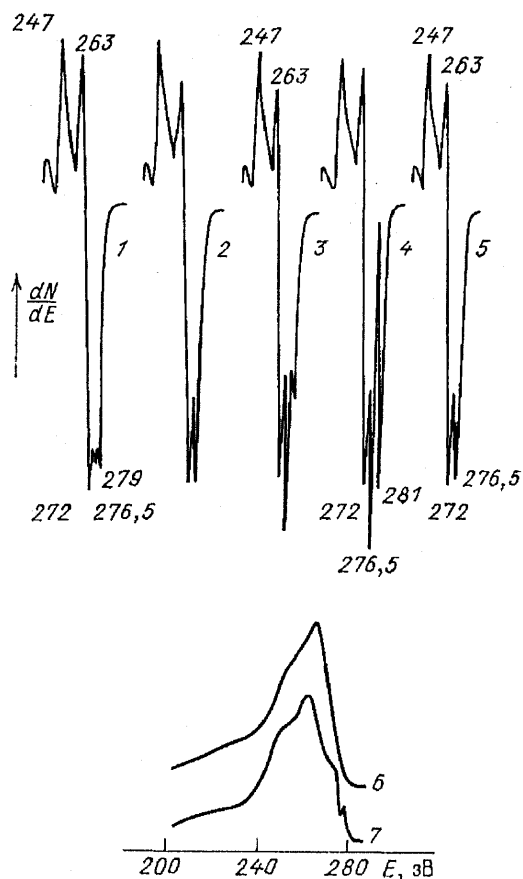


Рис.14. Оже-спектры углерода в дифференциальной форме (1–5) при адсорбции бария на монослой графита на иридии при 900 К; концентрация бария в γ -фазе N_γ (см^{-2}): 1 — 0, 2 — $1,5 \cdot 10^{14}$, 3 — $2,5 \cdot 10^{14}$, 4 — $5,0 \cdot 10^{14}$ (адсорбция до насыщения); 5 — оже-спектр углерода после прогрева состояния 4 при 1600 К ($N_\gamma \sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), 6 — оже-спектр углерода в интегральной форме из монослоя графита на иридии, 7 — оже-спектр углерода в интегральной форме из состояния 4

Заряд адатома определяется как положением центра квазиуровня относительно уровня Ферми, так и шириной квазиуровня. Для эффективного перехода валентных электронов от Cs- и Ва-адатомов в валентную зону графита значительная часть квазиуровня должна лежать в обоих случаях выше уровня Ферми. Адсорбция и интеркалирование как Cs, так и Ва атомами приводит к заполнению зоны свободных уровней в валентной зоне графита, лежащих выше уровня Ферми, обозначенными электронами. Разумно ожидать, что C_{kv} -оже-переход в двумерном графитовом слое, в котором участвуют два электрона валентной зоны, будет чувствителен к ее заполнению. Электронные свойства Re — C и Ir — C, содержащих Cs и Ва, изучались в [14, 18, 20 — 23, 27, 28].

На монослой графита на металле имеются два сорта атомов — адсорбированные и интеркалированные в несколько иных условиях. Начнем с опытов [28], в которых с помощью ЭОС высокого разрешения ($\Delta E/E \approx 0,1\%$) изучали адсорбцию

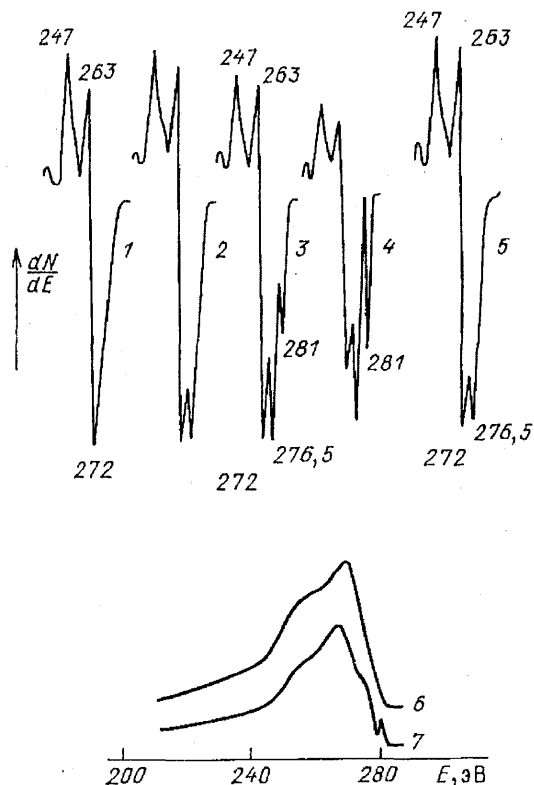


Рис.15. Оже-спектры углерода в дифференциальной форме (1–5) при адсорбции цезия на монослой графита на рении при 300 К; концентрация цезия $N_\alpha + N_\gamma$ (см^{-2}): 1 — 0, 2 — $1 \cdot 10^{14}$, 3 — $2 \cdot 10^{14}$, 4 — $7,5 \cdot 10^{14}$ (адсорбция до насыщения), 5 — оже-спектр углерода после прогрева состояния 4 при 850 К ($N_\gamma \sim 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$), 6 — оже-спектр углерода в интегральной форме из монослоя графита на рении, 7 — оже-спектр углерода в интегральной форме из состояния 4

атомов Ва на двумерной графитовой пленке на нагретом до 900 К иридии. Оказалось, что в этих опытах Ва заполняет только интеркалированное состояние вплоть до большой концентрации $\sim 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ при насыщении. На рис.14 видно, что до интеркалирования C_{kv} -оже-пик имеет характерную графитовую форму с энергиями 247 и 263 эВ в положительной части спектра и отсутствием карбидного пика с энергией 255 эВ (спектр 1). Видно, что интеркалирование Ва не изменяет "графитовую" положительную часть спектра, а в отрицательной части спектра с ростом концентрации Ва со стороны высоких энергий появляется сначала пик с энергией 276,5 эВ (спектры 2, 5), а затем второй пик с энергией 281 эВ (спектры 3, 4). Отсюда можно заключить, что интеркалированный Ва находится в заряженном состоянии, а его валентный электрон передается в валентную зону графита и заполняет уровни, прилегающие к уровню Ферми, что чувствуется по изменению высокэнергетической части C_{kv} -оже-пика, так как

у углерода тип перехода k_{VV} и в нем участвуют два электрона валентной зоны графита. Аналогичную картину наблюдали при интеркаливании НОРГ графита атомами щелочных металлов [41,42]. После прогрева $I_r - C$ ленты до 1600 К часть интеркалированного Ва десорбировалась, а остается Ва с концентрацией $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, которому отвечает оже-пик с энергией 276, 5 эВ (спектр 5).

На рис. 15 из [28] представлены $C_{k_{VV}}$ -оже-спектры при адсорбции Cs на $Re - C$. При этом идет одновременное заполнение адсорбированного (с концентрацией N_α) и интеркалированного (с концентрацией N_γ) состояний, а в конце адсорбции до насыщения $N_\alpha \sim N_\gamma \sim 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Видно, что валентные электроны Cs заполняет те же уровни в валентной зоне графита, что и при адсорбции Ва, и в отрицательной части спектра помимо пика с энергией 272 эВ последовательно появляются пики с энергиями 276,5 эВ и 281 эВ.

Интересные сведения о поведении интеркалированного Cs и Ва при напуске в прибор кислорода содержатся в [28]. Для этого $Re - C$ при 300 К, содержащий только интеркалированный Cs и адсорбированный и интеркалированный Cs выдерживали в O_2 (с дозой: $10^{-6} \text{ торр} \times 60 \text{ с} = 60 \text{ лэнгмюров}$) и снимали $C_{k_{VV}}$ -оже-спектры (рис.16). Оказалось, что при 300 К концентрация поверхностного кислорода на монослой графита мала и не регистрируется в ЭОС (в [44] было ранее показано, что O_2 только физадсорбируется на базисной плоскости кристалла графита). При экспозиции в кислороде форма $C_{k_{VV}}$ -оже-пика интеркалированного Cs не изменилась, а значит, кислород не диффундирует под графитовые островки на рении. При этом форма $C_{k_{VV}}$ -оже-пика адсорбированного Cs изменилась: исчез пик с энергией 281 эВ, показывая, что при окислении часть валентных электронов Cs возвращается из валентной зоны графита в молекулу окисла. Рис.13 иллюстрирует это на примере Ва: окисление атомов Ва на монослой графита производит адмолекулу ВаО со своей системой электронных уровней. Можно ожидать, что из-за высокого потенциала ионизации ВаО молекулы ($V_{BaO} = 6,97 \text{ эВ}$ по сравнению с $V_{Ba} = 5,21 \text{ эВ}$ для атома Ва) квазиуровень валентного электрона в адмолекуле ВаО лежит ниже уровня Ферми графита и из-за этого при окислении будет заполняться электронами, уходящими из валентной зоны графита.

В [28] была интересно сравнена возможность интеркаливации цезием поверхности иридия с монослоем графита и монослоем хемосорбированного углерода с концентрацией $N_C \sim 3,9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$,

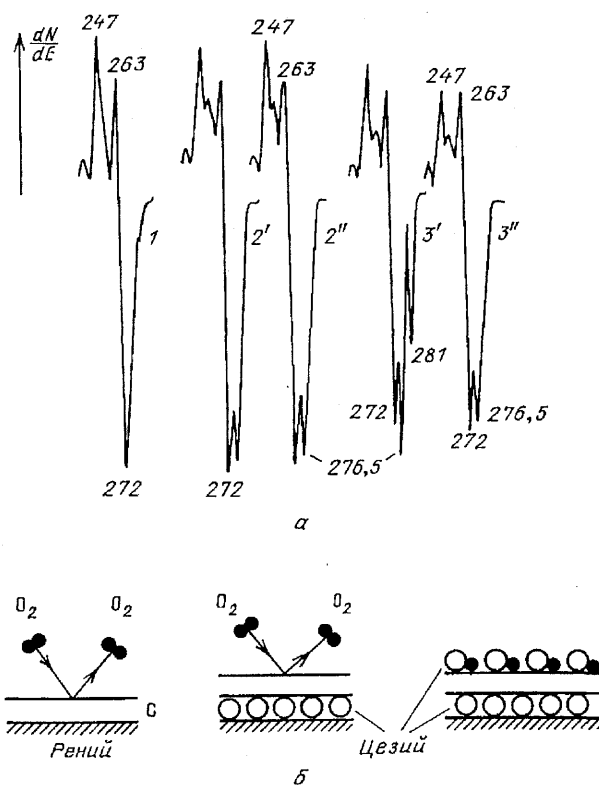


Рис.16. Оже-спектры углерода при адсорбции цезия на монослой графита на рении при 300 К. Концентрация цезия в α - и γ -фазах $N_\alpha + N_\gamma$ (см^{-2}): 1 — 0, 2 — $1,5 \cdot 10^6$, 3 — $7 \cdot 10^6$. Спектры 2' и 3' записаны до экспозиции в кислороде, а спектры 2'' и 3'' — после экспозиции (доза $10^{-6} \text{ торр} \times 60 \text{ с} = 60 \text{ лэнгмюров}$)

полученного адсорбцией C-атомов на иридии при 300 К. Оказалось, что в отличие от монослоя графита Cs не интеркалирует монослой хемосорбированного углерода: не наблюдается характерного расщепления $C_{k_{VV}}$ -оже-пика и отсутствует высоко-температурная ($T \geq 2000 \text{ К}$) γ -фаза в ТД спектре.

Авторы изучали интеркалирование не только двумерной графитовой пленки, но и более толстых графитовых пленок на металлах. Так, например, на рис.17 из [21] представлены $C_{k_{VV}}$ -оже-пики при интеркаливании цезием толстой ($n = 4$) графитовой пленки на Re (спектр 3), которые похожи на таковые при интеркаливании Cs монослоя графита на рении (спектр 2) или Ва на монослой графита на иридии (спектр 4). Оказалось, что такая толстая пленка полностью интеркалируется цезием при 300 К. Если такую пленку выдержать в кислороде при 300 К, то оже-пик углерода сильно падает, цезиевый оже-пик сильно растет и появляется интенсивный оже-пик кислорода. Таким образом, выдержка в кислороде привела к неожиданному эффекту, а именно, стимулированному выделению на поверхность графитовой пленки интеркалята и его окислению. Мы полагаем, что при окислении на внешней стороне графитовой пленки атомы Cs нейтрализуются и

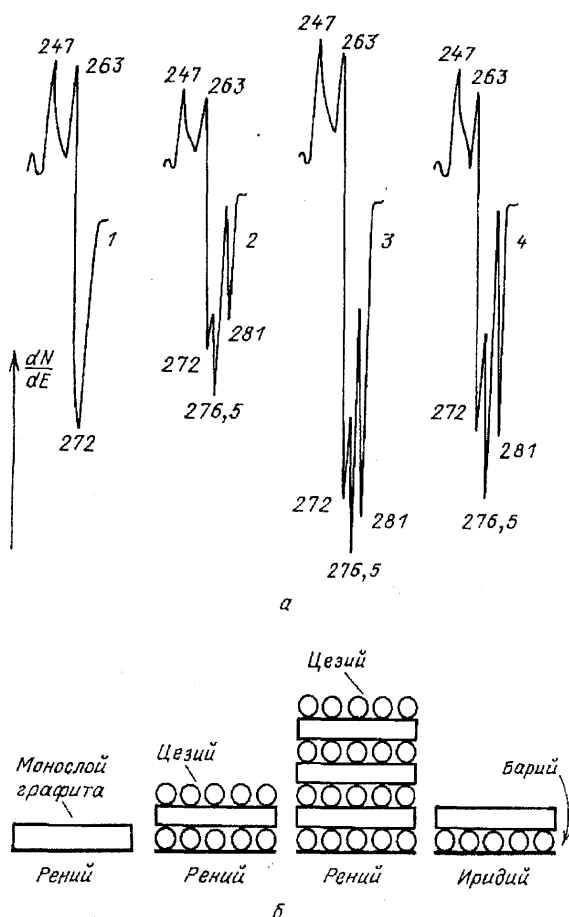


Рис.17. *а* — Оже-спектры углерода из монослоя графита на рении до (1) и после (2) адсорбции атомов цезия при 300 К до насыщения ($N_\alpha + N_\gamma \approx 8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$); 3 — оже-спектр углерода из толстой ($n = 4$) пленки графита на рении интеркалированной при 300 К цезием до насыщения; 4 — оже-спектр углерода из монослоя графита на иридии, интеркалированного атомами бария при $T \approx 900 \text{ К}$ ($N_\gamma \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$). *б* — Схема расположения атомов цезия и бария

перестают тормозить миграцию ионов Cs^+ из внутренних областей графитовой пленки, где атомы Cs^+ заряжены и отталкиваются кулоновскими силами. Это приводит к росту слоя оксида щелочного металла значительной толщины на внешней стороне графитовой пленки.

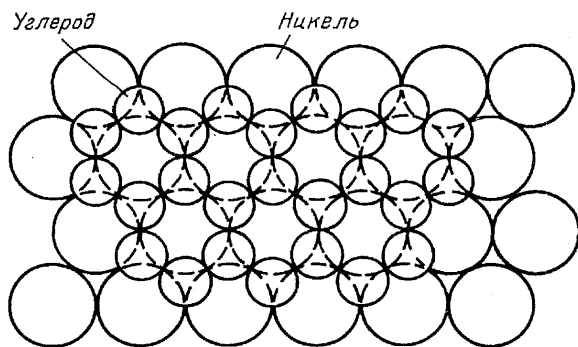


Рис.18. Строение грани (111) Ni с адсорбированным монослоем графита

3. Физика процесса интеркалирования. Чтобы понять причины высокой эффективности, с которой различные атомы интеркалируют двумерную графитовую пленку на металлах, надо установить, какой тип связи имеется между графитовым островком и поверхностью металла. Эта фундаментальная проблема оригинально рассмотрена в монографии А.Я.Тонтегоде "Углерод на поверхности переходных металлов" [1], где ей посвящена одна из глав. Очевидно, что при выяснении характера связи между контактирующими частицами надо учитывать их электронные свойства. Известно, что монокристалл графита имеет слоистое строение и состоит из двумерных графитовых слоев. Внутри слоя С атомы связаны сильной химической связью так, что для удаления атома из центральной области графитового слоя требуется большая энергия $\sim 9 \text{ эВ}$, а С-атомы близко расположены и имеют маленький атомный радиус $R_C \approx 1,4 \text{ \AA} / 2 = 0,7 \text{ \AA}$. Между слоями графита действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса поляризационной природы (физадсорбция без электронного обмена), а слои сильно удалены друг от друга, и описываются большим радиусом Ван-дер-Ваальса $R_{В-В} = 3,35/2 = 1,67 \text{ \AA}$, который $\sim$ на $1 \text{ \AA}$ больше, чем атомный радиус углерода.

Как было показано в [1], характер связи между островками графита и поверхностью металла можно установить, проанализировав найденное опытным путем расстояние $L_{\text{опыт}}$ — между центрами С-атомов графитового слоя и центрами атомов поверхностного слоя металла. Начнем с системы Ni (111) — монослой графита, изученной методами SEELFS и ДМЭ в работе [45]. Отметим, что грань (111) Ni является единственной из граней переходных металлов, кристаллогеометрия которой прекрасно совпадает со строением графитового слоя (рис.18). Только на этой грани при занятии С-атомами всех одинаковых адсорбционных центров — ямок между поверхностными атомами Ni — образуется точный монослой графита, в котором два атома углерода приходятся на один поверхностный атом Ni. Опыты с ДМЭ показали, что на Ni (111) действительно образуется упорядоченная (1×1) картина, а С-атомы расположены в ямках на поверхности грани. Методом SEELFS было найдено важное расстояние $L_{\text{опыт}} = 2,80 \pm 0,08 \text{ \AA}$ между центрами С-атомов графитового слоя и центрами поверхностных атомов Ni, однако авторы [45] не анализировали его величину. При хемосорбции, когда имеется электронный обмен между контактирующими объектами, $L_{\text{хем}}$ между

центрами С-атомов и центрами поверхностных атомов Ni можно было оценить графически, помещая С-атомы с характерным для такого типа связи атомным радиусом $R_C = 0,7 \text{ \AA}$ в ямках на грани (111) Ni, между поверхностными атомами Ni с атомным радиусом $R_{Ni} = 1,24 \text{ \AA}$. Оказалось, что $L_{\text{хем}} \leq 1,6 \text{ \AA}$. При физадсорбции, когда электронный обмен между монослоем графита и поверхностью Ni отсутствует, монослой графита на поверхности металла находится в аналогичном состоянии, как в кристалле графита, т.е. живет в виде пластины с толщиной $2R_{\text{В-В}} = 3,35 \text{ \AA}$, центр которой смещен от плоскости, проходящей через центры поверхностных атомов Ni на расстоянии $L_{\text{физ}} = R_{\text{В-В}} + R_{Ni} = 1,67 + 1,24 = 2,91 \text{ \AA}$. Так как $L_{\text{опыт}}$ хорошо согласуется именно с $L_{\text{физ}}$, то это означает, что монослой графита действительно физадсорбирован на грани (111) Ni.

В работе [46] метод динамической ДМЭ был применен к изучению (111) Pt с поверхностным углеродом, полученным путем выдержки нагретой до 1100 К платины в пропилене (C_3H_6). Авторы обнаружили, что монослой графита контактирует с С-атомами, хемосорбированными на поверхности (111) Pt, и нашли расстояние $L_{\text{опыт}} = 2,45 \text{ \AA}$ между центрами хемосорбированных С-атомов и центрами С-атомов монослоя графита. При физадсорбции монослоя графита на поверхностных атомах углерода $L_{\text{физ}} = R_{\text{В-В}} + R_C = 1,67 + 0,7 = 2,37 \text{ \AA}$. Так как $L_{\text{физ}}$ хорошо совпадает с $L_{\text{опыт}}$, то мы считаем, что монослой графита физадсорбирован на поверхностных атомах углерода на (111) Pt и не согласны с утверждением авторов работы [46], что эта связь смешанная между физадсорбцией и хемосорбцией.

Мы считаем, что монокристалл графита относится к твердым телам с валентно насыщенными поверхностями, идеология которых была развита в [47]. Поверхностные атомы таких тел не имеют свободных орбиталей с неспаренным электроном, необходимых для образования ковалентной связи с адчастицами. Указанием на возможность валентного насыщения является наличие в твердой фазе веществ областей, связанных друг с другом силами Ван-дер-Ваальса, как, например, это имеет место в слоистых структурах: графит, MoS_2 , TaSe_2 , CdI_2 , Bi_2Te_3 ... Действительно, если бы в монокристалле графита перпендикулярно графитовому слою имелись бы свободные валентности, то слои бы сблизались до расстояния $2R_C = 1,4 \text{ \AA}$, характерного для ковалентной связи. Из-за валентного насыщения двумерного графитового слоя истинное

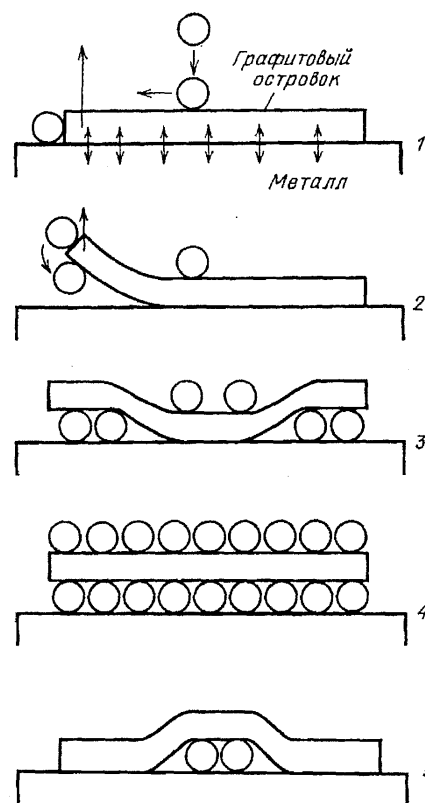


Рис.19. Схема, иллюстрирующая последовательные стадии механизма интеркалирования

расстояние между слоями равно $2R_{\text{В-В}} = 3,35 \text{ \AA}$ т.е. на $\sim 2 \text{ \AA}$ больше. Поэтому разумно ожидать, что валентно-насыщенный монослой графита будет физадсорбирован на поверхности любого металла независимо от его кристаллогеометрии и природы. Обнаружение графитовых островков на поверхности большинства переходных металлов [48–52] подтверждает их физадсорбцию на металлах. Действительно, при хемосорбции маленькие сильно связанные с поверхностью металла атомы углерода не могут образовать монослоя графита из-за отсутствия согласования кристаллогеометрии поверхности металла (кроме грани (111) Ni) со строением графитового слоя.

Разработка механизма интеркалирования атомами двумерной графитовой пленки на металлах вызывает большой научный и практический интерес, так как, с одной стороны, позволяет глубоко понять физико-химическую природу явления, а с другой, вскрывая свойства частиц, существенных при интеркалировании, — расширить круг интеркалированных систем. Возможно, механизм интеркалирования двумерной графитовой пленки на металлах удастся распространить на интеркалирование массивного графита (HOPG) и других слоистых систем (MoS_2 , ...).

Механизм интеркалирования атомами двумерной графитовой пленки на металлах был разработан в [13]. Он базируется на учете хаотических тепловых движений С-атомов графитового слоя. В [13] была предложена и новая модель графитового островка в адслое на металле: островок представляет сплошной твердый диск толщиной $h = 3,35 \text{ \AA}$, которая может быть уменьшена при приложении внешнего давления подобно сжатию внешним давлением кристалла графита [53]. Графитовый островок прижат к поверхности слабыми силами Ван-дер-Ваальса. При адсорбции на островке графита на металле, например, атома Cs (атомный радиус — $2,68 \text{ \AA}$, ионный — $1,65 \text{ \AA}$) он мигрирует по поверхности островка и располагается в его торце в стартовой позиции для интеркалирования. Рис. 19 иллюстрирует тяжелую ситуацию у частицы перед интеркалированием: большому атому Cs надо проникнуть под край сплошной, толстой, прижатой к металлу, графитовой пластины. Предполагается, что время от времени каждый С-атом графитового слоя, участвуя в хаотическом тепловом движении, накапливает на связи с поверхностью достаточно большую кинетическую энергию, чтобы, двигаясь от поверхности, разорвать с ней свою связь и связи ряда соседних С-атомов. В результате в графитовом островке образуется "пузырь", а интеркалированные атомы мигрируют по его внутренним поверхностям. Пузыри все время рождаются и исчезают в любой точке островка. Для начала интеркалирования частицы пузырь должен образоваться у края островка. Если связь частицы с торцом островка сильнее, чем с металлом, то при образовании пузыря она окажется на торце островка. В противоположном случае частица окажется на поверхности металла и будет мигрировать под островок. С ростом времени адсорбции интеркалят заполняет краевые области островка, а центральная его часть опущена на металл. В конце адсорбции частицы заполняют интеркалированное и адсорбированное состояние вдоль всей поверхности островка. Если такую систему нагреть, то при $\sim 800 \text{ K}$ десорбируются все атомы Cs из адсорбированного состояния и часть интеркалированных атомов, расположенных около края островка. Затем края островка силами Ван-дер-Ваальса опускаются на поверхность и препятствуют миграции интеркалированных атомов из центра островка, которые удаляются только при чрезвычайно высоких $T > 2000 \text{ K}$, когда островки в адслое с краев растворяются.

Для количественного описания механизма ин-

теркалирования в [13] оригинально использована формула Френкеля $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$ для среднего времени жизни частицы, например, к десорбции при заданных энергии E активации десорбции и температуре T . При традиционном применении формулы Френкеля к десорбции к концу промежутка времени τ частица, участвуя в хаотическом тепловом движении, набирает кинетическую энергию E , равную потенциальной энергии активации десорбции, и десорбируется. В [13] предлагается использовать формулу Френкеля для иной цели — для расчета кинетической энергии E , которая накапливается при хаотическом тепловом движении на связи частицы за заданное время наблюдения τ при заданной температуре T . А именно, эта энергия существенна в модели интеркалирования, так как она используется на рождение пузыря. Так, при 300 K и времени наблюдения процесса интеркалирования $\tau = 1 \text{ с}$ на связи каждого С-атома графитового островка с подложкой накапливается энергия $E = 0,78 \text{ эВ}$ (при $\tau_0 = 10^{-13} \text{ с}$), а при времени $\tau = 10^3 \text{ с}$ энергия $E = 0,95 \text{ эВ}$. Энергия, накапливаемая на связи, резко растет с ростом температуры, и при $T = 1500 \text{ K}$ за время наблюдения $\tau = 1 \text{ с}$ аккумулированная на связи энергия увеличивается до $E = 3,9 \text{ эВ}$. Пусть, например, энергия связи с подложкой С-атома из физадсорбированного на металле графитового островка равна $0,2 \text{ эВ}$. Тогда при 300 K графитовый пузырь будет содержать ~ 4 атома, а при 1500 K формируется большой графитовый пузырь, содержащий ~ 20 атомов.

Эти оценки показывают, что для эффективного интеркалирования необходима слабая связь между графитовым островком и поверхностью металла. Действительно, при хемосорбции С-атома с большой энергией связи с подложкой, например, $6,0 \text{ эВ}$, даже при 1500 K необходимый для интеркалирования пузырь не формируется из-за недостатка накопленной энергии. Опыты подтвердили эти соображения. Для этого на иридий нанесли монослой хемосорбированного углерода с энергией десорбции С-атома $\sim 6,0 \text{ эВ}$ и концентрацией $\sim 3,9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ такой же, как в графите. Если на монослой хемосорбированного С при 300 K адсорбировать атомы К, то интеркалирования не происходит. Если иридий с поверхностным углеродом нагреть до 1600 K , то он графитизируется и интеркалирование калием имеет место. Механизм пузырей формирует в момент интеркалирования под двумерной графитовой пленкой группы атомов, а не их равномерное распределение.

Рассмотрим, почему при высоких $T \approx 2000 \text{ K}$

интеркалированные частицы длительное время не уходят из-под островка. Пусть при 300 К концентрация островков графита в адслое на металле $n = 10^8 \text{ см}^{-2}$, а концентрация интеркалированного калия равна $N = 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Тогда под одним островком графита содержится $4 \cdot 10^6$ атомов К и он занимает площадку с линейными размерами: 2000 атомов К $\times$ 2000 атомов К. Пусть при подъеме T до 1000 К 75 % интеркалированного К десорбировалось, а 25 % калия осталось под центром островка и занимает площадку с размерами: 1000 атомов К $\times$ 1000 атомов К. При этом между краем графитового островка и краем островка интеркалированного К имеется большое пустое пространство, в котором могли бы разместиться с каждой стороны 500 атомов К. Поэтому, если линейный размер пузыря заметно меньше этого расстояния, то атомы К не выходят из-под прижатых силами Ван-дер-Ваальса к поверхности металла краев графитовых островков.

Отметим, что предложенное в [13] новое применение формулы Френкеля для расчета кинетической энергии частицы, накопленной на связи, во время тепловых колебаний частицы может быть использовано при решении такого рода задач.

4. Заключение. Таким образом, в последние годы мы, базирясь на развитой технике производства и характеристики двумерных графитовых пленок на поверхности металлов, обнаружили явление интеркалирования этих пленок атомами. Была получена детальная и принципиально новая информация о процессе интеркалирования. Установлено, что атомы с малыми потенциалами ионизации (Cs, K, Ba ...) формируют в интеркалированном состоянии двумерную пленку, а атомы с большими потенциалами ионизации (Pt, Si, C, ...) — многослойную толстую пленку. Анализ экспериментальных результатов привел к развитию моделей процессов и выявлению важных характеристик изучаемых объектов. Ожидается, что расширение круга интеркалированных атомов, как и переход к интеркалированию молекулами (C_{60} , ...), а также к использованию неметаллических подложек (кремний ...) приведет к дальнейшему прогрессу в этой области.

Приведенный в обзоре экспериментальный материал убедительно показывает, что уже сегодня интеркалирование атомами двумерной графитовой пленки на металлах является мощным методом синтеза новых пленочных материалов с необычными свойствами. Так, в [54] было обнаружено явление

суперэффективной диффузии интеркалированных на Ir — C атомов К в иридий, которое базируется на удивительно высокой термостойкости интеркалированных атомов К ($T_{\text{дес}} > 2000 \text{ К}$). Оказалось, что при высоких $T \sim 1700 \text{ К}$ до 25 % от падающего на монослой графита на иридий поток атомов К диффундирует в иридий, что в $\sim 10^8$ раз превышает эффективность диффузии калия в иридий со свободной от углерода поверхностью. Суперэффективную диффузию в металл интеркалированных на металле атомов можно использовать, как способ активного легирования атомами приповерхностных слоев металлов, с целью создания новых материалов с уникальными свойствами.

Можно ожидать, что содержащиеся в обзоре экспериментальные результаты и развитые физические представления, связанные с интеркалированием атомами (Cs, K, Ba, Sr, Pt, Si, C, Ag, Cu, Ir, Mo) двумерной графитовой пленки на металлах, окажутся полезными при изучении новых углеродных материалов, базирующихся на недавно открытом семействе чисто углеродных молекул фуллеренов [55]. Так, например, они важны для понимания транспорта атомов по поверхности углеродных нанотрубок, прямолинейная часть которых построена из графитовых шестиугольников, а криволинейная — из смеси шестиугольников и пятиугольников и, вероятно, имеет фуллереновое строение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tontegode A.Ya. Prog. Surf. Sci. 1991, **38**, 201.
2. Зандберг Э.Я., Тонтегоде А.Я., Юсифов Ф.К. ЖТФ. 1972, **42**, 171.
3. Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. Письма ЖТФ. 1981, **7**, 1122.
4. Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. ЖТФ. 1982, **52**, 921.
5. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Advan. Phys. 1981, **30**, 139.
6. Intercalation in Layered Materials. Ed. M.S. Dresselhaus. NATO ASI. — Physics B. 1986, 148.
7. Graphite Intercalation Compounds. Eds. D. Davidov, H. Selig. Proc. of the 4th Intern. Symposium on Graphite Intercalation Compounds. Jerusalem, Israel, 1987. — Synth. Metals. 1988, **23**, 1—534.
8. Graphite Intercalation Compounds. Eds. K. Luders, R. Schollhorn. Proc. of the 5th Intern. Symposium on Graphite Intercalation Compounds. Berlin, 1989. — Synth. Metals. 1989 — 1990, **34**, 1—762.
9. Intercalation Compounds ISIC-6. Eds. D. Tchoubar, J. Conard. Proc. of the 6th Intern. Conference on Intercalation Compounds. Orleans, France, 1991. — Mater. Sci. Forum. 1992, **91 — 93**, 1 — 854.
10. Graphite Intercalation Compounds. Eds. H. Zabel, S.A. Solin — Springer Ser. Mater. Sci. 1990, **14**; 1992, **18**.
11. Tontegode A.Ya. Chemical Physics of Intercalation II, Eds. P. Bernier, J.E. Fischer, S. Roth, S.A. Solin, NATO ASI Ser. B: Physics. 1993. V. 305.
12. Tontegode A.Ya. Abstract of the 7th Intern. Symposium on Intercalation Compounds ISIC 7. Louvain-la-Neuve, Belgique, May 10—14, 1993.

13. Тонтегоде А.Я. Письма ЖТФ. 1989, **15**, 57.
14. Kholin N.A., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. Surf. Sci. 1984, **139**, p. 155.
15. Ионов Н.И., Зандберг Э.Я. Поверхностная ионизация. М., Наука, 1969.
16. Зандберг Э.Я., Назаров Э.Н., Расулев У.Х., Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. ЖТФ. 1982, **52**, 746.
17. Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. ФТТ. 1985, **27**, 2351.
18. Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. ЖТФ, 1986, **56**, 732.
19. Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. Surf. Sci. 1987, **191**, 185.
20. Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. ФТТ. 1986, **28**, 2521.
21. Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. Synthetic Metals. 1989, **34**, 497.
22. Агеев В.Н., Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я., Холин Н.А. ФТТ. 1982, **24**, 780.
23. Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. Поверхность, 1987, № 4, 22.
24. Зандберг Э.Я., Кнатъко М.В., Палеев В.И. Письма ЖТФ. 1986, **12**, 388.
25. Кнатъко М.В., Палеев В.И., Потехина Н.Д. ЖТФ. 1989, **59**, 154.
26. Тонтегоде А.Я., Абдуллаев Р.М., Юсифов Ф.К. ЖТФ. 1975, **45**, 1904.
27. Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. Поверхность. 1986, № 12, 14.
28. Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. Surf. Sci. 1990, **226**, 381.
29. Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. ФТТ. 1990, **32**, 2960.
30. Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. Intercalation Compounds ISIC — 6, 1992, Material Science Forum, v. 91—93, pt. 2, p. 709. Editors P.Tchoubar, J. Conard.
31. Зандберг Э.Я., Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. Письма ЖТФ. 1975, **1**, 741.
32. Зандберг Э.Я., Потехина Н.Д., Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. Письма ЖТФ. 1975, **1**, 805.
33. Зандберг Э.Я., Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. ЖТФ. 1976, **46**, 2610.
34. Зандберг Э.Я., Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я., Потехина Н.Д. ФТТ. 1977, **19**, 1665.
35. Зандберг Э.Я., Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. Тезисы докладов XVII Всесоюзной конференции по эмиссионной электронике. Л., ЛИЯФ АН СССР, 1978. С. 95.
36. Галль Н.Р., Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. Письма ЖТФ. 1988, **14**, 527.
37. Галль Н.Р., Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. Поверхность. 1989, № 10, 47.
38. Painter G.S., Ellis D.E. Phys. Rev. 1970, **B1**, 4747.
39. Willis R.F., Fitton B.E., Painter G.S. Phys. Rev. 1974, **B9**, 1926.
40. Marchand D., Fretigny C., Lagues M., Botallan F., Simon Ch., Roseman I., Pinchax R. Phys. Rev. 1984, **B30**, 4788.
41. Pfluger P., Oelhafen P., Kunzi N.H., Ieker R., Hauser E., Ackermann K.P., Muller M., Guntherodt H.I. Physica B f C. 1980, **99**, 395.
42. Oelhafen P., Pfluger P., Guntherodt H.I. Sol. State Commun. 1979, **32**, 885.
43. Gurney R. Phys. Rev. 1935, **47**, 479.
44. Lander J.J., Morrison J. Appl. Phys. 1964, **35**, 3593.
45. Rosei R. De Crescenzi M., Sette F., Quaresima C., Savoia A., Perfetti P. Phys. Rev. 1983, **B28**, 1161.
46. Zi-pu Hu, Ogletree P.P., van Hove M.A., Somorjai G.A. Surf. Sci. 1987, **180**, 433.
47. Тонтегоде А.Я. Поверхностная ионизация атомов и молекул и ее новые применения. Тезисы... докт. физ.-мат. наук. Л., ФТИ АН СССР, 1974.
48. Haas T.W., Grant J.T. Appl. Phys. Lett. 1970, **16**, 172.
49. Coad J.P., Riviere J.C. Surf. Sci. 1971, **25**, 609.
50. Grant J.T., Haas T.W. Surf. Sci. 1971, **24**, 332.
51. Shelton J.C., Patil H.R., Blakely J.M. Surf. Sci. 1974, **43**, 493.
52. Nieuwenhuys B.E., Hagen D.I., Rovida G., Somorjai G.A. Surf. Sci. 1976, **59**, 155.
53. Hanfland M., Beister N., Syassen K. Phys. Rev. **B88**, 303.
54. Тонтегоде А.Я., Юсифов Ф.К. ФТТ. 1993, **35**, 987.
55. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. УФН. 1993, **163**: 6,33.