ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУ
Том 17 1979 №

УДК 537.525:541

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕЗИЕВО-КИСЛОРОДНОГО ПОКРЫТИЯ ВОЛЬФРАМА

Шпильрайн Э. Э., Тоцкий Е. Е., Шелудяков И. А.

Методом десорбции с постоянной скоростью исследована совместная адсорбция кислорода и цезия на поверхности поликристаллического вольфрама. Найдено, что величина энергии активации десорбции цезия в присутствии кислорода существенно выше, чем в условиях сверхвысокого вакуума. Показано, что с увеличением давления кислорода прочность связи цезия с поверхностью уменьшается. Полученная концентрационная зависимость энергии активации десорбции имеет ступенчатый вид, что может быть связано с определенными поверхностными состояниями адсорбированных атомов.

Исследование совместной адсорбции цезия и кислорода на поверхности твердого тела интересно не только с точки зрения выявления физических закономерностей процесса [1], но и имеет важное прикладное значение [2]. До недавнего времени предполагалось [3], что Cs и O на поверхности образуют химическое соединение Cs_2O. Однако экспериментальные результаты по дифракции медленных электронов [1] показали, что Cs и O образуют поляризованный двойной слой W—O—Cs, в котором Cs располагается на поверхности O-подслоя. В данной работе экспериментально исследуется один из наиболее важных параметров взаимодействия — энергия активации десорбции цезия, а также определяется зависимость этой величины от давления кислорода и концентрации адатомов.

Процесс десорбции в общем случае описывается выражением [4]

$$u=N^nB\exp-[E(N)/kT], \tag{1}$$

где u, n, $E(N)$ — соответственно скорость, порядок, энергия активации десорбции; N — концентрация адсорбированных частиц; B — предэкспоненциальный множитель.

Если десорбция происходит по первому порядку, то при условии u=const из (1) можно получить формулу для определения $E(N)$ по зависимости температуры образца от времени

$$E(N)=kT\cdot\ln(\tau_{обр}B), \tag{2}$$

где $\tau_{обр}$ — время, отсчитываемое от конца процесса десорбции.

Соответствующая концентрация определится из выражения

$$N=u\cdot\tau_{обр}. \tag{3}$$

Неизвестная величина предэкспоненциального множителя вычисляется из результатов двух экспериментов при различных скоростях десорбции по полученной из выражения (2) формуле

$$\ln B=\left.\frac{T_2\ln\tau_{обр_2}-T_1\ln\tau_{обр_1}}{T_1-T_2}\right|_N, \tag{4}$$

где T_1 и T_2, $\tau_{обр_1}$ и $\tau_{обр_2}$ — температура образца и времена, соответствующие N=const, при двух скоростях десорбции.

Конструкция экспериментальной ячейки и система создания сверхвысокого вакуума подробно описаны в [5]. Адсорбция цезия осуществлялась из пучка медленных ионов, эмиттируемых цеолитовым источником. Для отделения ионов от нейтралей использовался электростатический сепаратор. Постоянство скорости термодесорбции обеспечивалось автоматической системой регулирования температуры. Величина u' определялась способом поверхностной ионизации десорбированного цезия на раскаленной вольфрамовой спирали. Регистрация температуры образца, измеряемой термопарой ВР-5:20, производилась с помощью цифрового вольтметра Щ-1513, соединенного с цифропечатью.

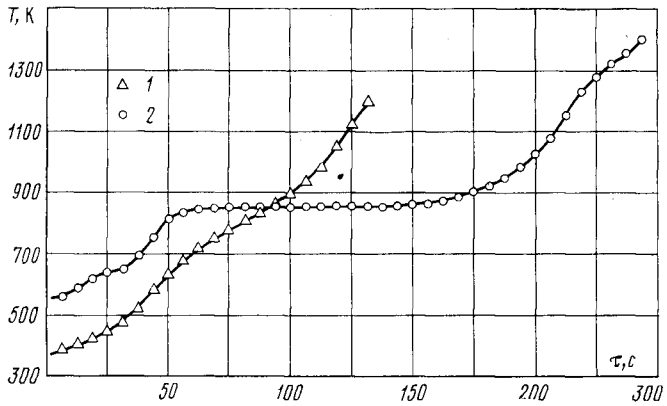

Рис. 1. Изменение температуры образца во времени при постоянной скорости десорбции: 1 – $p_{O_2}<1\cdot10^{-10}$ мм рт. ст.; 2 – $1\cdot10^{-7}$

Кислород в вакуумную систему мог подаваться двумя способами: за счет термической диссоциации окиси меди, находящейся в трубчатом нагревателе, или же через прогреваемый вентиль из баллона, содержащего кислород особой чистоты. В последнем случае, как показали измерения на омегатронном масс-спектрометре, наблюдалось меньшее количество посторонних газов. Напуск кислорода вызывал обратный выход из ионного насоса ранее откачанных газов (главным образом азота). Этот эффект уменьшался с увеличением времени термического обезгаживания вакуумной системы и насоса. Вакуумная система оборудована цеолитовым, ионным и титано-сублимационным насосом; остаточное давление газов, измеряемое ионизационным вакуумметром МИ-27 открытого типа, не превышало $1\cdot10^{-10}$ мм рт. ст.

В ходе проведения основных экспериментов на образец при некотором давлении кислорода направлялся пучок ионов цезия с энергией не выше 9 эВ. После создания монослойного покрытия источник ионов отключался и начинался процесс десорбции, постоянство скорости которого обеспечивалось автоматической системой регулирования температуры. При этом одновременно производилась запись изменения температуры во времени.

Полученные экспериментальные зависимости $T=f(\tau)$ представлены на рис. 1, из которого видно, что в присутствии кислорода изменение температуры имеет ступенчатый вид в отличие от плавного возрастания T при десорбции цезия с вольфрама в условиях сверхвысокого вакуума.

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости температуры образца от концентрации адатомов цезия, посчитанной по формуле (3), при постоянной скорости десорбции для различных давлений кислорода. Видно, что при давлении $p=1\cdot10^{-7}$ мм рт. ст. имеется значительный горизонтальный участок в диапазоне концентрации $(2-4)\cdot10^{14}$ ат/см^2. При

температурах ~650 и 600 К имеются два слабо выраженных горизонтальных участка. Так как энергия активации десорбции прямо пропорциональна температуре (см. формулу (2)), то, следовательно, для таких покрытий E не зависит от концентрации адсорбированного цезия, что, возможно, обусловлено определенными поверхностными состояниями (фазами) адатомов. Из рис. 2 также следует, что при возрастании давления кислорода, когда на поверхности образуется толстый

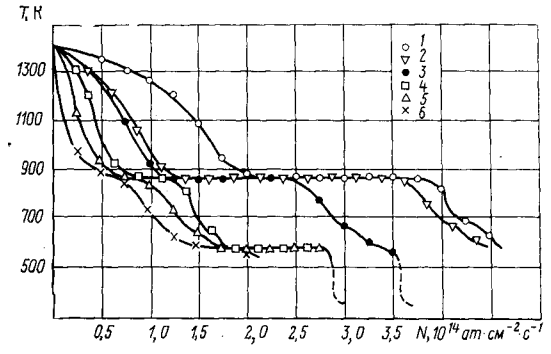

Рис. 2

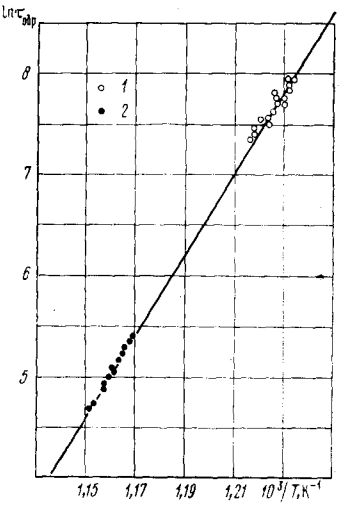

Рис. 3

Рис. 2. Концентрационная зависимость температуры образца при различных давлениях кислорода: *1* – $p_{O_2}=1\cdot10^{-7}$ мм рт. ст.; *2* – $2\cdot10^{-7}$; *3* – $5\cdot10^{-7}$; *4* – $1\cdot10^{-6}$; *5* – $1\cdot10^{-5}$; *6* – W—Cs—O

Рис. 3. Температурная зависимость $\ln\tau_{обр}$ для двух скоростей десорбции: *1* – $u=1{,}9\cdot10^{11}$ ат·см$^{-2}$·с$^{-1}$; *2* – $1{,}9\cdot10^{12}$

слой, концентрация адсорбированного цезия уменьшается, т. е. к моменту начала процесса десорбции цезий успевает испариться при низких температурах, возможно, в форме легколетучего соединения с кислородом. Так, в [6, 7] при исследовании адсорбции кислорода на вольфраме показано, что летучие окислы вольфрама образуются только после монослойного покрытия, т. е. при высоких давлениях кислорода или длительном экспонировании в кислородной среде.

Как указывалось выше, формула (2) для определения концентрационной зависимости энергии активации адсорбции верна только при первом порядке десорбции; критерием справедливости этого условия $n=1$ может служить линейная зависимость $\ln\tau_{обр}=f(1/T)$. Действительно, если $E=\text{const}$ в некотором диапазоне концентрации при определенном состоянии адатомов, то из выражения (2) следует прямая пропорциональная связь этих величин

$$\ln\tau_{обр}=[(E/k)\cdot(1/T)]-\ln B. \qquad (5)$$

Из данных, представленных на рис. 3, видно, что экспериментальные точки для двух существенно различных скоростей десорбции хорошо укладываются на прямую; это является доказательством первого порядка десорбции. Обнаруженный экспериментальный факт позволяет сделать предположение, что наиболее вероятна десорбция цезия в виде одиночных атомов. Подобный подход согласуется с выводом [1] о наличии на поверхности двойного слоя W—O—Cs. Действительно, кислород находится на поверхности вольфрама в атомарном виде в двух поверхностных состояниях β_1 и β_2 с очень прочной связью с вольфрамом: $E_{\beta_2}=7{,}8$ и $E_{\beta_1}=4{,}1$ эВ [7]. Следовательно, при совместной адсорбции кислород в результате конкуренции займет адсорбционные центры вольфрама, вытесняя цезий на

поверхность хемосорбированного слоя кислорода. Таким образом, при нагреве наиболее вероятен разрыв относительно слабой связи цезия с кислородом.

Вычисленная по формуле (4) величина предэкспоненциального множителя для среднетемпературного уровня оказалась равной $B=10^{17}$ c^{-1}, что на четыре порядка превышает значение для десорбции цезия с чистого вольфрама. Такая высокая величина свидетельствует о неподвижности адсорбированного цезия на слое кислорода.

В данной работе исследовался такой случай раздельной адсорбции, когда кислород подавался после нанесения слоя цезия. Эксперименты по

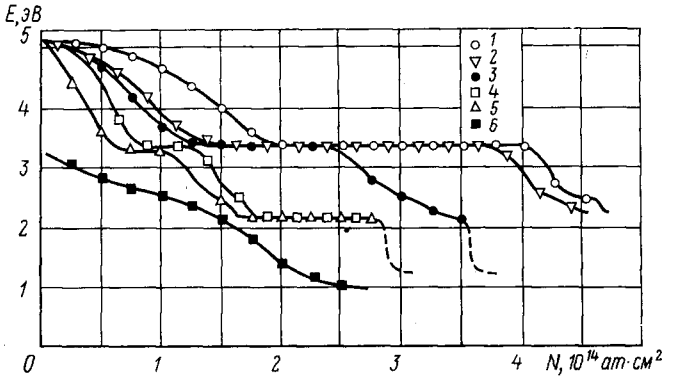

Рис. 4. Концентрационные зависимости энергии активации десорбции цезия при различных давлениях кислорода: 1 – $p_{O_2}=10^{-7}$ мм рт. ст.; 2 – $2\cdot10^{-7}$; 3 – $5\cdot10^{-7}$; 4 – $1\cdot10^{-6}$; 5 – $1\cdot10^{-5}$; 6 – $<1\cdot10^{-10}$

десорбции выявили такие же состояния адсорбированного цезия (см. рис. 2), которые наблюдались при одновременной адсорбции Cs и O. Этот факт подтверждает вывод [1] о независимости вида структур W–O–Cs от порядка нанесения слоев.

По полученным данным были определены концентрационные зависимости энергии активации десорбции при различных давлениях кислорода. Из приведенных на рис. 4 данных видно, что E для случая W–O–Cs превышает величину, полученную в условиях сверхвысокого вакуума во всем диапазоне концентраций. Горизонтальный участок пунктирной линии соответствует предполагаемой десорбции цезия в виде летучего соединения с кислородом, возможно, в виде Cs_2O. Величина энергии активации десорбции на этом участке равна 1,3±0,1 эВ, что неплохо согласуется с величиной теплоты сублимации Cs_2O, равной 1,2 эВ [8].

Московский энергетический институт
Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
27 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *C. A. Papageorgopoulos, I. M. Chen.* J. Vacuum Sci. and Techn., *9*, № 2, 570, 1972.
2. Термоэмиссионные преобразователи и низкотемпературная плазма (под ред. Б. Я. Мойжеса и Г. Е. Пикуса). «Наука», 1973, стр. 54.
3. *A. H. Sommer.* J. Appl. Phys., *42*, 2158, 1971.
4. *В. Д. Белов, Ю. К. Устинов, А. П. Комар.* Кинетика и катализ, *28*, № 6, 1448, 1977.
5. *Э. Э. Шпильрайн, Е. Е. Тоцкий, И. А. Шелудяков.* ТВТ, *17*, № 3, 605, 1979.
6. *Ю. Г. Птушинский. Б. А. Чуйков.* ФТТ, *10*, № 3, 722, 1968.
7. *В. Н. Агеев, Н. И. Ионов.* ЖТФ, *39*, № 8, 1523, 1969.
8. *Ph. Touzain.* J. Thermal Analysis, *9*, 441, 1976.