

УДК 539.211

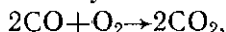
О РЕЗОНАНСНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ БОМБАРДИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОНА С МОЛЕКУЛОЙ КИСЛОРОДА, АДСОРБИРОВАННОЙ НА ОКИСНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Г. Г. Федоров

(кафедра общей физики для химического факультета)

При исследовании электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) нейтральных молекул с окисных поверхностей металлов нами было обнаружено новое явление в ЭСД, состоящее в том, что вероятность W ЭСД имеет резко выраженный максимум при определенной энергии E бомбардирующих электронов (рис. 1).

Представлялось интересным исследовать это явление подробно на окисном слое меди и окисном слое никеля по следующим причинам: как было показано ранее [1], окисный слой содержит большое количество молекул окиси углерода как в объеме, так и на поверхности окисла. Кроме того, известно [2], что реакция окисления окиси углерода, приводящая к образованию углекислого газа,



протекает на катализаторах CuO и NiO при температурах около $100^\circ C$ и выше. В связи с этим, адсорбируя кислород на окисный слой меди и окисный слой никеля, можно было бы ожидать появления десорбции молекул углекислого газа с этих поверхностей при возбуждении адсорбированных молекул кислорода бомбардирующими электронами.

О методике измерений. Применявшаяся методика исследования ЭСД нейтральных молекул была описана ранее [1]. В настоящих опытах она отличалась использованием сферического анода, что повысило чувствительность метода и позволило прямым способом измерять вероятность ЭСД в зависимости от энергии бомбардирующих электронов.

В центре двух полусфер диаметром 18 мм, приготовленных из исследуемого материала, помещался точечный ренийый катод. Катод работал в импульсном режиме насыщения и выдавал число электронов $N_e \approx 10^{13}$ эл./см², которое замерялось при каждом импульсе с точностью до 1% баллистическим гальванометром. Энергия электронов задавалась напряжением, приложенным между катодом и сферой и изменялась с шагом в 1 эВ. Разброс по энергиям в каждом пакете электронов не превышал 0,4 эВ.

Число десорбировавшихся молекул N_d определялось по изменению давления, регистрируемого самописцем с точностью $5 \cdot 10^{-11}$ Тор при вакууме 10^{-9} Тор, а состав десорбировавшихся молекул определялся масс-спектрометром АПДМ-2.

Суммарная скорость откачки (насосом НЭМ-5 и стенками камеры) определялась по спаду давления, фиксируемого самописцем после каждого измерения.

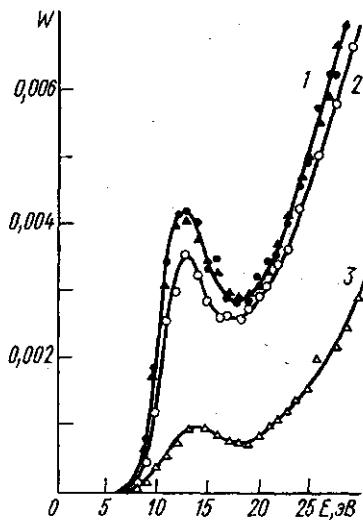


Рис. 1

Результаты опытов и их обсуждение. На рис. 1 кривой 1 представлена зависимость вероятности $W=N_d/N_s$ ЭСД молекул углекислого газа и окиси углерода от энергии электронов, бомбардирующих окисный слой меди, находившийся перед опытами в контакте с хлорородом. Как видно из этого графика, экспериментальные точки для образца 1 (отмечены черными кружочками) и образца 2 (отмечены черными треугольниками) хорошо укладываются на одну кривую 1, что указывает на надежное экспериментальное измерение максимума ЭСД. Отметим, что этот максимум воспроизводится как при увеличении энергии электронов от 5 до 30 эВ, так и при уменьшении энергии электронов от 30 до 5 эВ с разбросом экспериментальных значений не хуже представленного на кривой 1.

Аналогичные кривые были получены и для окисных поверхностей никеля и алюминия. Для всех трех поверхностей максимум вероятности ЭСД лежал в одной области энергий электронов $E_{\max}=13 \pm \pm 0,5$ эВ, а значение вероятности ЭСД с исходных поверхностей составляло в максимуме $W_{\text{Cu}}=0,4 \cdot 10^{-2}$; $W_{\text{Al}}=1,0 \cdot 10^{-2}$; $W_{\text{Ni}}=1,6 \cdot 10^{-2}$. При этом масс-спектральный анализ ЭСД показал, что с никеля и меди десорбировалось 75% CO_2 и 25% CO , а с алюминия 60% CO_2 и 40% CO . После измерений, представленных кривой 1 рис. 1, образец 1 был облучен потоком электронов $8 \cdot 10^{15}$ эл./ cm^2 с энергией в 30 эВ, а образец 2 — потоком электронов, в десять раз большим, с той же энергией в 30 эВ. Зависимость вероятности ЭСД от энергии электронов, определенная после облучения образцов электронами, представлена кривой 2 для образца 1 и кривой 3 для образца 2. Эти кривые показывают, что вероятность ЭСД в максимуме уменьшается после облучения поверхности электронами. Допустив, что число десорбирующихся молекул прямо пропорционально числу бомбардирующих электронов, и измерив уменьшение максимума ЭСД под действием известного числа электронов с энергией, соответствующей максимуму ЭСД, можно рассчитать число электронов, приводящих к полному исчезновению максимума, а зная вероятность ЭСД, легко определить концентрацию центров адсорбции N_x на поверхности, ответственных за исследуемый максимум ЭСД.

Эти измерения и расчеты были проведены для исходных поверхностей окисла указанных выше металлов, и на рис. 2 представлены полученные значения N_x . Рис. 2 подтверждает линейную зависимость

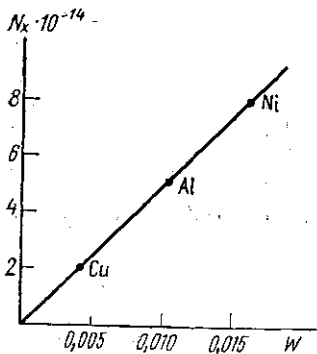


Рис. 2

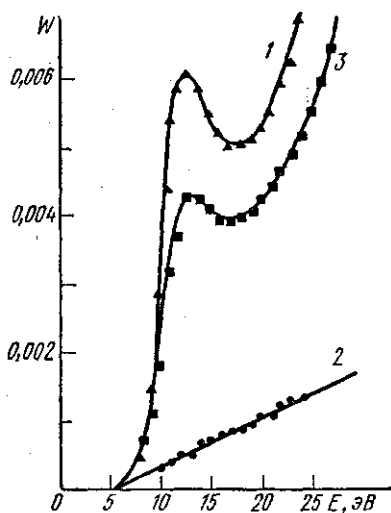


Рис. 3

вероятности ЭСД от концентрации заполненных адсорбционных центров поверхности: $N_x = 5 \cdot 10^{16} \cdot W_{\max}$. Следует отметить, что при опустошении адсорбционных центров за счет облучения поверхности электронами эта зависимость соблюдалась для различных заполнений адсорбционных центров, что позволяет определять концентрацию заполнения адсорбционных центров только по одному экспериментально измеренному параметру — вероятности ЭСД, измеренной при облучении электронами с энергией в 13 эВ. Из рис. 2 также видно, что полученные значения N_x близки к концентрации молекул кислорода в монослое ($6 \cdot 10^{14}$ мол./см²). Это позволило предположить, что адсорбционные центры N_x , ответственные за исследуемый максимум, заполнены адсорбированными молекулами кислорода.

Для проверки этого предположения был поставлен прямой опыт по влиянию адсорбции кислорода на восстановление исследуемого максимума ЭСД. На рис. 3 кривая 1 дает зависимость вероятности ЭСД от энергии электронов, бомбардирующих поверхность окисла алюминия. После экспериментов, проведенных для определения этой кривой, образец был облучен потоком электронов $6 \cdot 10^{17}$ эл./см² с энергией в 30 эВ. Зависимость вероятности ЭСД от энергии электронов, полученная после облучения и представленная кривой 2, показывает, что указанное облучение электронами полностью ликвидировало максимум ЭСД. Затем в ячейку был введен кислород при атмосферном давлении и оставлен в ячейке с образцами на сутки. Отметим, что образцы после контакта с кислородом прогреву не подвергались и перед опытами находились в вакууме 10^{-10} Тор в течение 10 сут при комнатной температуре. Вновь определенная зависимость вероятности ЭСД от энергии электронов после адсорбции кислорода представлена кривой 3, которая показывает, что адсорбция молекул кислорода на поверхности окисла восстанавливает максимум ЭСД (примерно на 70%). Отметим, что электроны с энергией в 13 эВ взаимодействуют только с внешним монослоем адсорбированных молекул [3], т. е. в описываемых опытах бомбардирующие электроны взаимодействуют с адсорбированными молекулами кислорода. Аналогичный эксперимент, проведенный после адсорбции молекул углекислого газа, показал, что максимум ЭСД в этом случае не восстанавливается (влияние адсорбции углекислого газа менее 5%).

Приведенные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод, что взаимодействие бомбардирующих электронов с адсорбированными молекулами кислорода приводит к окислению молекул углекислого газа и десорбции молекул CO_2 с поверхности окисла. Некоторые сведения об элементарных актах при ЭСД можно получить из анализа максимума ЭСД. Прежде всего отметим, что только ионизацией или диссоциацией молекул кислорода нельзя объяснить возникновение максимума ЭСД, так как процессы ионизации и диссоциации в газах не имеют максимума в рассматриваемой области энергий. Очевидно, что исследуемый максимум ЭСД отражает квантовые свойства процессов, происходящих при соударении бомбардирующего электрона с адсорбированной молекулой кислорода (или с адсорбционным комплексом: адсорбированная молекула кислорода плюс адсорбционный центр). По-видимому, определяющими в образовании максимума ЭСД являются захват бомбардирующего электрона и резонансное возбуждение адсорбированной молекулы кислорода. Остановимся на этом подробнее.

Известно [4], что вероятность возбуждения определенного энергетического уровня в атоме и молекуле, характеризующая долю столк-

новений, вызывающих данный переход, имеет в среднем величину порядка 10^{-2} , что хорошо согласуется с полученными нами значениями вероятности ЭСД в исследуемом максимуме. Отметим также, что существование этого максимума говорит о том, что при электронном обмене, когда ударяющий электрон захватывается молекулой, уходящий валентный электрон должен уносить только определенную порцию энергии. В самом деле, если бы уходящий электрон мог уносить с собой любое количество энергии, то в этом случае, так же как и при ионизации, не наблюдалось бы максимума ЭСД при определенной энергии бомбардирующего электрона.

С нашей точки зрения при рассматриваемой ЭСД протекают следующие процессы: в результате захвата бомбардирующего электрона адсорбированная молекула кислорода диссоциирует ($E_{\text{дис}}$) с образованием атома кислорода, возбужденного до метастабильного уровня $E_{O(^1D)}$ и связанного с поверхностью отрицательного иона атома кислорода, возбужденного до метастабильного уровня $E_{O(^1S)}$. Образовавшийся отрицательный адсорбированный ион атома кислорода отдает электрон на адсорбционный центр поверхности, т. е. электрон уносит энергию, равную энергии сродства атома кислорода к электрону ($E_{\text{ср}}$).

Таким образом, подводимая энергия к адсорбированной молекуле кислорода в виде энергии электрона, вызывающего максимум ЭСД, расходуется в процессах:

$$E_{\text{max}} = E_{\text{дис}} + E_{O(^1D)} + E_{O(^1S)} + E_{\text{ср}}$$

Эти известные величины энергии для кислорода [5] дают следующий результат:

$$E_{\text{max}} = 5,082 \text{ эВ} + 1,967 \text{ эВ} + 4,190 \text{ эВ} + 1,461 \text{ эВ} = 12,7 \text{ эВ},$$

который хорошо согласуется с полученным значением энергии электрона, вызывающим максимум ЭСД.

Предложенный механизм взаимодействия бомбардирующего электрона с адсорбированной молекулой кислорода позволяет объяснить причину возникновения наблюдаемого максимума ЭСД в области 13 эВ и десорбцию молекул углекислого газа. В настоящих опытах наблюдалась также ЭСД молекул окиси углерода, которая здесь не обсуждается, так как механизм взаимодействия бомбардирующего электрона с адсорбированной молекулой окиси углерода был нами рассмотрен ранее [1]. Отметим, что различие в количестве десорбирующегося углекислого газа с окисных поверхностей никеля, алюминия и германия [1], возможно, связано с различной каталитической активностью окисного слоя поверхности. Эта взаимосвязь исследуется нами в настоящее время экспериментально по описанной методике.

Автор благодарен В. Ф. Киселеву за обсуждение работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Федоров Г. Г. Вести. Моск. ун-та. Физ. Астрон., 1982, 23, № 1, с. 60.
[2] Волькенштейн Ф. Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973, с. 254. [3] Трейси Д. К., Баркстред Д. М. В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела. М.: Мир, 1977. Вып. 2, с. 87. [4] Энгель А. Ионизированные газы. М.: ГИФМЛ, 1959, с. 52—63. [5] Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М.: ИЛ, 1949, с. 320.