

ВЕРОЯТНОСТЬ ПРИЛИПАНИЯ МОЛЕКУЛ ДЕЙТЕРИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ W(110) ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ (ДО 5 К)

В.Д.Осовский, Ю.Г.Птушинский, В.Г.Сукретный, Б.А.Чуйков

*Институт физики АН Украины,
252650 Киев, Украина*

Поступила в редакцию 23 сентября 1994 г.

Обнаружена сложная немонотонная зависимость коэффициента прилипания дейтерия от степени покрытия $S(\theta)$ на поверхности W(110) при температуре подложки ~ 5 К. Указанная зависимость свидетельствует о существовании нескольких механизмов адсорбции по мере заполнения адсорбированного слоя: лентгмюровской адсорбции и адсорбции с участием предсостояний. На аналогичной зависимости для водорода отсутствует характерный максимум и коэффициент прилипания обращается в нуль при существенно меньшей степени покрытия. Различия между зависимостями $S(\theta)$ для D_2 и H_2 трактуются как следствие различия квантовых свойств этих молекул.

Исследование кинетики адсорбции служит важным источником информации о механизме адсорбции газов, в частности, о характере потенциала взаимодействия молекула-поверхность [1, 2]. Проведение экспериментов при очень низких температурах подложки позволяет исследовать слабосвязанные состояния молекулярной адсорбции и их возможную роль как предсостояний в диссоциативной хемосорбции [3–7]. В наших предыдущих работах [4–7] исследовалась низкотемпературная адсорбция водорода H_2 и дейтерия D_2 на гранях монокристалла вольфрама, однако недостаточно внимания было уделено изучению влияния заполнения поверхности на вероятность прилипания молекул. Между тем характер этого влияния позволяет судить об участии предсостояний в процессе хемосорбции [1, 2, 8].

В настоящей работе исследовалась вероятность прилипания молекул D_2 при низких температурах до 5 К на поверхности W(110) в зависимости от покрытия. Для сравнения получены данные также для адсорбции молекул водорода, однако в значительно более ограниченном объеме. Эксперименты проводились с применением термического молекулярного пучка в установке типа "черной камеры", описанной ранее [3, 6, 7]. Коэффициент прилипания измерялся по зависимости интенсивности потока газа отраженного поверхностью образца, от времени [1].

На рис.1 приведены зависимости коэффициента прилипания от времени на поверхности W(110) при температуре подложки $T_s \approx 5$ К и различных температурах T_g газа в источнике молекулярного пучка. Обращает на себя внимание необычный характер этих зависимостей. Вначале наблюдается интенсивное спадание S с покрытием, сменяющееся затем возрастанием и резким максимумом, высота которого тем больше, чем ниже T_g . В дальнейшем S уменьшается до нуля, но несколько по-разному в зависимости от T_g . Хотя максимумы кривых рис.1 с повышением T_g смещаются к большим временам, в шкале степеней покрытия θ (см. ниже) они находятся приблизительно друг под другом.

Зависимость начального коэффициента прилипания S_0 (при $\theta \rightarrow 0$) от T_g является немонотонной (врезка на рис.1). Характер этой зависимости позво-

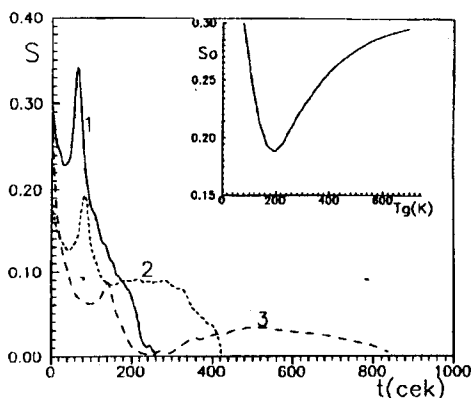


Рис.1

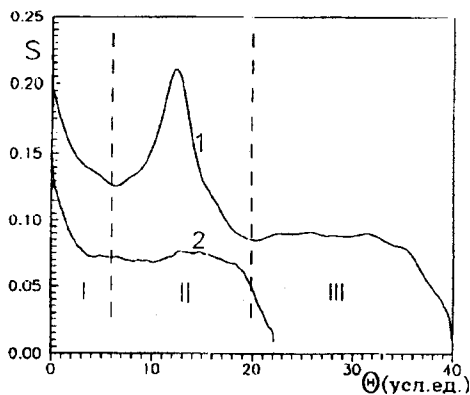


Рис.2

Рис.1. Зависимость коэффициента прилипания D_2 от времени адсорбции при разных T_g : кривая 1 - $T_g = 78$ К, 2 - $T_g = 200$ К, 3 - $T_g = 700$ К. Температура подложки $T_s = 5$ К. На врезке - зависимость начального коэффициента прилипания от T_g .

Рис.2. Зависимость коэффициента прилипания от степени покрытия: 1 - D_2 , 2 - H_2 . 1 - D_2 , 2 - H_2 . $T_s = 5$ К, $T_g = 200$ К

ляет предположить, что на спадающем ее участке адсорбция происходит с участием собственного (intrinsic) предсостояния, вероятность захвата в которое уменьшается с ростом кинетической энергии падающих молекул. Такой характер зависимости S_0 от энергии падающих молекул наблюдался в [9] для адсорбции водорода при $T_s = 300$ К на $W(100)$ и $W(111)$, а также, хотя и значительно слабее выраженный, для адсорбции на $W(110)$. При повышении T_g выше 200 К наблюдается рост S_0 , что мы связываем с вступлением в игру нового канала адсорбции - через активационный барьер, превышающий нулевой уровень энергии. Активированный характер адсорбции водорода на $W(110)$ наблюдался также в [9]. Таким образом, адсорбция D_2 при $T_s \approx 5$ К на чистой поверхности $W(110)$ происходит по двум каналам: с участием собственного предсостояния и при достаточно высокой T_g - через активационный барьер.

Перейдем к рассмотрению зависимости коэффициента прилипания от покрытия $S(\theta)$. Поверхностная концентрация n адсорбата или степень покрытия θ может быть определена из зависимостей $S(t)$ рис.1 из выражения

$$n = \nu_0 \int_0^t S(t) dt. \quad (1)$$

Здесь ν_0 - газокинетический поток молекул, точное значение которого мы, к сожалению, не определяли. Однако для качественного рассмотрения влияния θ на S достаточно построить зависимость от площади под соответствующей частью кривой $S(t)$; указанная площадь прямо пропорциональна θ . На рис.2 кривой 1 представлена зависимость $S(\theta)$ для адсорбции D_2 при $T_s \approx 5$ К и $T_g = 200$ К. В соответствии с характером зависимости $S(\theta)$ целесообразно процесс адсорбции D_2 разделить на три этапа (на рис.2 разделены вертикальными пунктирными линиями).

Поскольку при рассмотрении зависимости $S(\theta)$ мы будем обращаться к обсуждению участия различных адсорбционных состояний в процессе адсорбции, приведем спектр термодесорбции пленки дейтерия адсорбированной при $T_s \approx 5$ К до насыщения (рис.3). Следует отметить, что этот спектр термодесорбции для дейтерия несколько отличается от спектра для водорода, приведенного в [4, 6], однако причины этого различия мы предполагаем обсудить в нашей следующей работе. Состояние адсорбции мы в дальнейшем будем именовать по температуре пика в спектре термодесорбции.

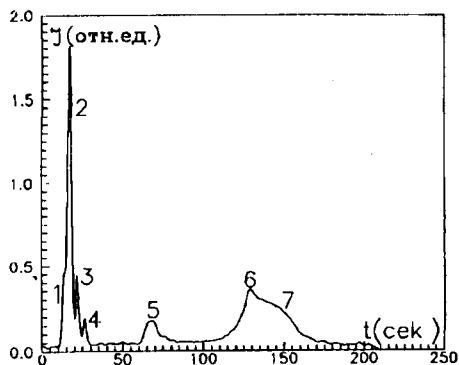


Рис.3. Спектр термодесорбции D_2 ; адсорбция при $T_s = 5$ К до насыщения. T_d – температура пика десорбции (К): 1 – 5, 2 – 8, 3 – 15, 4 – 60, 5 – 150, 6 – 410, 7 – 550

На первом этапе наблюдается весьма интенсивное уменьшение S , что характерно для ленгмюровской адсорбции, когда молекула, упавшая на занятое место, отражается обратно в вакуум, а на свободном месте происходит прямая диссоциативная хемосорбция. О ленгмюровском механизме адсорбции водорода и дейтерия на начальном этапе адсорбции на $W(110)$ свидетельствуют также результаты работ [10, 11]. В спектре термодесорбции для этого этапа наблюдается в основном пик, соответствующий атомарному состоянию дейтерия 550 К. Как известно [14], емкость состояния 550 К соответствует $\theta \approx 0,5$. Молекулярное состояние с $T_d = 60$ К, о котором сообщалось в [4, 6], содержит относительно мало дейтерия.

На втором этапе S значительно растет, затем проходит через максимум. С началом второго этапа в спектре термодесорбции появляется и приблизительно в максимуме кривой I насыщается пик, соответствующий второму состоянию атомарной адсорбции 410 К. Параллельно с ростом указанного пика растет пик состояния молекулярной адсорбции 15 К. На спадающем участке кривой $S(\theta)$ для второго этапа насыщается состояние 15 К и появляется состояние 8 К. Мы думаем, что именно состояние 15 К выступает в роли предсостояния для адсорбции в атомарное состояние 410 К. Поведение $S(\theta)$ на втором этапе мы интерпретируем, как результат включения механизма адсорбции через внешнее (extrinsic) предсостояние, когда упавшая на занятое место молекула имеет возможность мигрировать к свободному месту и там адсорбироваться. Неожиданным является рост S вместо обычной стабилизации. Причину этого роста мы усматриваем в том, что на поверхности накапливается слабосвязанная физически адсорбированная фаза дейтерия 15 К и соударение падающей молекулы с ранее адсорбированной слабосвязанной молекулой сопровождается гораздо более эффективной потерей кинетической энергии, чем при соударении с чистой поверхностью или покрытой жестко связанным атомарным дейтерием. При этом резко увеличивается вероятность захвата молекулы. Подобный

эффект увеличения коэффициента прилипания с покрытием наблюдается для различных адсорбционных систем [3, 7, 13, 14]. Уменьшение коэффициента прилипания после максимума можно объяснить во-первых, тем, что на этой стадии уже исключена возможность для стока молекул в атомарный слой и, во-вторых, ограниченной емкостью состояния 15 К. К заключению об участии предсостояния в образовании атомарной фазы адсорбции водорода при $\theta > 0,5$ пришли также авторы работы [11].

Наконец, на третьем этапе адсорбции наблюдается стабилизация коэффициента прилипания D_2 и последующее падение к нулю, что типично для адсорбции через предсостояние. В спектре термодесорбции на этом этапе наблюдается рост пика десорбции 8 К, и в самом конце процесса на его переднем фронте проявляется плечо, которое мы относим к состоянию адсорбции 5 К. Мы думаем, что именно последнее состояние служит предсостоянием для адсорбции в молекулярное состояние 8 К.

В значительной степени условно можно приписать разные адсорбционные состояния разным адсорбированным монослоям. Тогда можно сказать, что насыщенная пленка дейтерия на $W(110)$ при 5 К состоит из трех слоев с зачатками четвертого: атомарные состояния 550 К и 410 К – первый слой, молекулярное состояние 15 К – второй слой, молекулярное состояние 8 К – третий слой и, наконец, состояние 5 К – четвертый слой, который в этих условиях заполняется лишь в малой степени.

На рис.2 приведена также зависимость $S(\theta)$ для адсорбции H_2 на поверхности $W(110)$ для $T_s \approx 5$ К и $T_g = 200$ К. Отметим следующие количественные и качественные отличия зависимостей для дейтерия и водорода: 1) коэффициент прилипания H_2 при всех θ , в том числе на чистой поверхности, существенно меньше, чем для D_2 . Это свидетельствует в пользу фононного механизма диссипации энергии падающей молекулы; 2) в случае H_2 после лентгюровской адсорбции наступает стабилизация S с едва заметными признаками максимума; 3) при адсорбции H_2 поверхность насыщается при существенно меньших θ , чем в случае D_2 ; по-видимому, в случае H_2 при $T_s \approx 5$ К не формируется стабильное слабосвязанное состояние, соответствующее третьему участку кривой $S(\theta)$ для D_2 .

Мы склонны видеть основную причину столь существенных различий в вероятности прилипания дейтерия и водорода в различии масс этих изотопов и связанном с этим различии квантовых свойств физически адсорбированных молекул. Поскольку уровень нулевых колебаний в физадсорбционной потенциальной яме для более тяжелых молекул дейтерия располагается по шкале энергий существенно ниже, чем уровень для водорода, то это может привести к последствиям, существенным для механизма адсорбции через внешнее предсостояние. Во-первых, время жизни молекулы в адсорбированном состоянии по отношению к процессу десорбции, а следовательно, и поверхностная концентрация при данной температуре в случае дейтерия может быть существенно больше. Во-вторых, поверхностная диффузия, обеспечивающая достижение свободного места при адсорбции через предсостояние, в случае D_2 существенно замедлена по сравнению с H_2 .

Мы считаем, что по этой причине в случае H_2 , в отличие от D_2 , на втором этапе (рис.2) не происходит накопления физадсорбированных молекул, обеспечивающих более эффективную диссипацию энергии падающих молекул и повышение коэффициента прилипания. Падающие и захватываемые в со-

стояние физадсорбции молекулы H_2 очень быстро мигрируют к свободным участкам поверхности, и равновесная концентрация таких молекул мала. Третий этап адсорбции, в случае водорода при $T_s \approx 5K$ не реализуется из-за высокого уровня нулевых колебаний.

В заключение подытожим основные результаты. Зависимость коэффициента прилипания S для D_2 от степени покрытия θ на поверхности $W(110)$ при $T_s \approx 5K$ имеет сложный и весьма необычный характер, что выражается, в первую очередь, в наличии резкого максимума. Резкое увеличение S с ростом θ объясняется накоплением поверх слоя атомарного дейтерия слабосвязанных физически адсорбированных молекул D_2 , соударение с которыми падающих молекул D_2 сопровождается эффективной диссипацией энергии и захватом. В случае адсорбции H_2 подобный эффект не наблюдается. Мы усматриваем причину указанного различия в адсорбции D_2 и H_2 в различии их квантовых характеристик – положении уровней нулевых колебаний в физадсорбционной яме.

На начальном этапе при формировании атомарного адсорбционного состояния $550K$ наблюдается ленгмюровский механизм адсорбции как для D_2 , так и для H_2 . В дальнейшем с увеличением θ преобладающим является механизм адсорбции через внешнее (extrinsic) предсостояние. Благодаря отмеченным выше различиям квантовых характеристик D_2 и H_2 , в первом случае при $T_s \approx 5K$ реализуется большее число стационарных состояний адсорбции.

Начальный коэффициент прилипания для D_2 ($\sim 0,2$) оказался заметно больше, чем для H_2 ($\sim 0,15$), что свидетельствует в пользу фононного механизма диссипации энергии падающей молекулы.

-
1. Ю.Г.Птушинский, Б.А.Чуйков, Поверхность N9, 5 (1992).
 2. A.Winkler and K.D.Rendulic, Intern. Rev. Phys. Chem. 11, 101 (1992).
 3. В.А.Чуиков, В.Д.Осовский, Ю.Г.Птушинский et al., Surface Sci. 213, 359 (1989).
 4. В.В.Двуреченских, В.Д.Осовский, Ю.Г.Птушинский и др., Письма в ЖЭТФ 54, 41 (1991).
 5. В.В.Двуреченских, В.Д.Осовский, Ю.Г.Птушинский и др., УФЖ 37, 716 (1992).
 6. В.А.Чуиков, В.В.Двуреченских, В.Д.Осовский et al., Surface Sci. 285, 75 (1993).
 7. В.Д.Осовский, Ю.Г.Птушинский, В.Г.Сукретный и др., ФНТ 19, 570 (1993).
 8. P.Kisliuk, J. Phys. Chem. Solids 5, 78 (1958).
 9. H.F.Berger, Ch.Resch, E.Grösslinger et al., Surface Sci. Lett. 275, 1627 (1992).
 10. B.D.Barford and R.R.Rye, J. Chem. Phys. 60, 1 (1974).
 11. P.P.Lutsishin, O.A.Panchenko, and V.F.Shpagin, Surface Sci. 278, 218 (1992).
 12. P.W.Tamm and L.D.Schmidt, J. Chem. Phys. 54, 4775 (1971).
 13. H.P.Steinrück and R.J.Madix, Surface Sci. 185, 36 (1987).
 14. H.Schlichting, D.Menzel, Surface Sci. 272, 27 (1992).