

11;12

Энергия разрушения адсорбированной пленки окиси углерода на монокристалле вольфрама

© О.Л. Голубев, В.Н. Шредник

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 7 февраля 2000 г.

В полевом эмиссионном микроскопе исследовались адсорбция и десорбция окиси углерода на монокристалле вольфрама. Наиболее интересные эффекты наблюдались при десорбции в окружении граней куба $\{100\}$. По мере десорбции к полюсам $\langle 100 \rangle$ стягивалась электроположительная пленка, сохранявшая резкую границу. Энергия десорбции, определенная по скорости движения границы (по методу прямых Аррениуса), равная 3.4 ± 0.1 eV, свидетельствовала о значительной прочности пленки окиси углерода. Поведение десорбирующейся фазы CO в областях $\{100\}W$ можно непротиворечиво объяснить, допустив, что эта фаза образована сеткой диполей CO, нормальных к поверхности и обращенных атомом углерода к вакууму.

В данной работе методами полевой электронной микроскопии исследовались адсорбция и десорбция окиси углерода на монокристалле вольфрама. Интерес к такого рода работам обусловлен возможностью наблюдения динамики процессов десорбции с высоким пространственным разрешением. Методами полевой электронной микроскопии изучались двумерные фазы на монокристаллическом скругленном кристалле-острие, характеризующиеся разным типом межатомного взаимодействия внутри фазы. Притяжение атомов друг к другу типично для ряда металлических адсорбатов в системах Zr-W [1], Hf-W [2], Hf-Mo [3] и т.п., тогда как для щелочных металлов с сильно поляризованными атомами характерно расталкивание в пределах фазы, это типично, например, для Cs на W [4], Na на W [5] и др.

Работа посвящена развитию подобного рода исследований для газовых пленок, у которых, в принципе, возможны оба типа латерального взаимодействия. При этом весьма интересным оказывается вопрос о термической стойкости адсорбированной пленки.

Адсорбция остаточных газов в отпаянном стеклянном приборе производилась в течение стандартного времени 1 h при комнатной температуре T . Такая экспозиция давала покрытие несколько больше моноатомного в вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ Тогг. Эмиссионная картина при этом слабо отличалась от чистого вольфрама (рис. 1, *a*). Слабый прогрев такого состояния при $T = 500$ К приводит к характерной картине (рис. 1, *b*) с темным косым крестом вдоль зонных линий $\langle 111 \rangle$, содержащих грани типа $\{110\}$, $\{112\}$, $\{123\}$. Согласно данным работы [6], при прогреве покрытия СО на W в интервале $T = 300\text{--}400$ К происходит десорбция физадсорбированного состояния СО и на поверхности остается только хемисорбированный СО. Такие картины, сопровождающиеся заметным повышением работы выхода φ , типичны для адсорбции ряда простых газов (H_2 , N_2 , СО, H_2O , O_2 [7–11]), однако при десорбции эволюции эмиссионных картин индивидуальны. То, как десорбция происходит в нашем случае (рис. 1, *c–e*), указывает на наличие в адсорбированном слое окиси углерода СО и примеси H_2 .

Прогрев состояния типа рис. 1, *b* при $T = 640\text{--}900$ К вызывает исчезновение темного креста вдоль зонных линий $\langle 111 \rangle$ и формирование картины псевдоочистого вольфрама (рис. 1, *c*). Согласно [12], при таких низких T полностью десорбируется только молекулярный водород. График Аррениуса для подобной десорбции (рис. 2, *a*) дал величину энергии активации $Q_d = 0.49 \pm 0.06$ eV и предэкспоненциальный множитель $\tau_0 = 8 \cdot 10^{-2}$ s. Согласно [12], величина Q_d для молекулярного водорода, адсорбированного на вольфраме, составляет $Q_d \approx 1$ eV при покрытиях $\theta = 0.15\text{--}0.45$ монослоя и резко падает с ростом покрытия до $Q_d = 0.15\text{--}0.2$ eV при $\theta \geq 0.6$. Таким образом, в нашем случае количество водорода составляет $\theta \sim 0.5$.

Дальнейший рост T вызывает в интервале $T = 1200\text{--}1400$ К десорбцию СО с характерным движением фронта пленки к областям вокруг граней куба $\{001\}$ СО (рис. 1, *d, e*). После достижения состояния, показанного на рис. 1, *e*, движение фронта прекращается и покрытие десорбируется, с постепенным исчезновением контраста на эмиссионной картине. График Аррениуса для десорбции СО, показанный на рис. 2, *b*, дал величину $Q_d = 3.43 \pm 0.05$ eV и $\tau_0 = 4 \cdot 10^{-12}$ s.

Хорошо известно, что молекула СО адсорбируется на W без диссоциации и также десорбируется. В противном случае могла бы наблюдаться карбидизация W при нагреве его в атмосфере СО. Подобная карбидизация легко наблюдается при прогреве W в парах различных

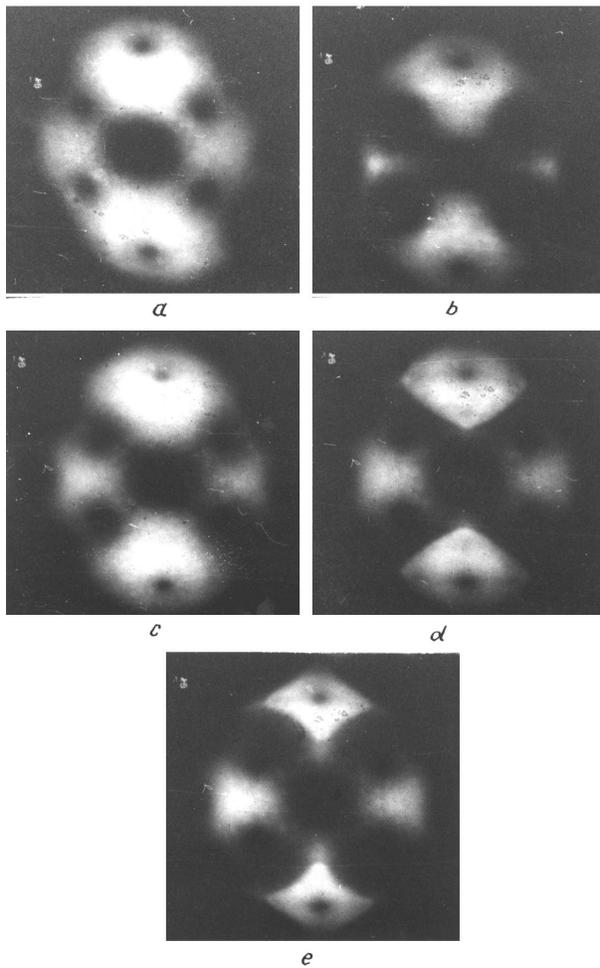


Рис. 1. Полевые эмиссионные изображения поверхности W в процессе адсорбции остаточных газов: *a* — исходный чистый W (радиус острия $r = 0.6 \mu\text{m}$, $U_{10} = 6350 \text{ V}$, U_{10} — напряжение, необходимое для получения эмиссионного тока $i = 10 \text{ nA}$); *b* — после адсорбции в течение $t = 1 \text{ h}$ и прогрева при $T = 500 \text{ K}$, $t = 15 \text{ s}$, $U_{10} = 6400 \text{ V}$; *c* — после десорбции H_2 при $T = 900 \text{ K}$, $t = 30 \text{ s}$, $U_{10} = 6200 \text{ V}$; *d* — после прогрева при $T = 1265 \text{ K}$, $t = 100 \text{ s}$, $U_{10} = 6129 \text{ V}$; *e* — после прогрева при $T = 1265 \text{ K}$, $t = 250 \text{ s}$, $U_{10} = 6100 \text{ V}$.

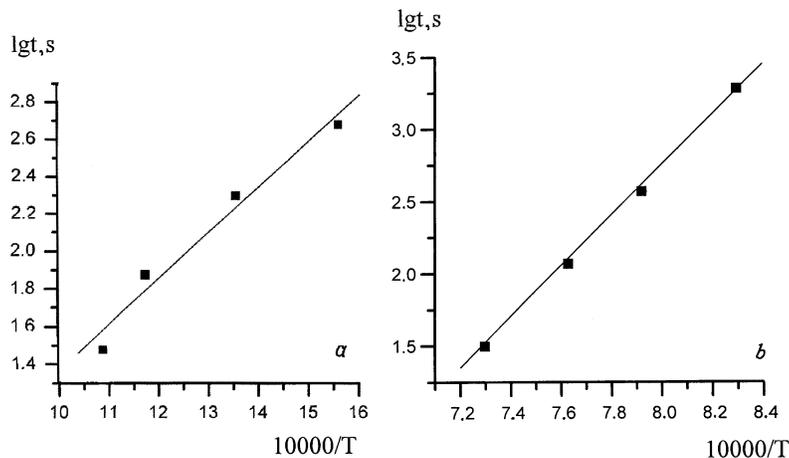


Рис. 2. Графики Аррениуса для десорбции H_2 (*a*), и CO (*b*). Для (*a*) исходное состояние — рис. 1, *b*, конечное — рис. 1, *c*. Для (*b*) исходное — рис. 1, *d*, конечное — рис. 1, *a*.

углеводородов, однако ни в одной из ранее выполненных работ по взаимодействию CO с W , ни в данной работе никаких следов науглероженного вольфрама не наблюдалось.

Обращают на себя внимание два интересных факта. Во-первых, пленка CO в областях $\{001\}$ выглядит на эмиссионной картине светлой, т.е. должна понижать исходную работу выхода (φ) граней W . Согласно работе [13], адсорбция CO вызывает заметное повышение φ вольфрама, если CO адсорбируется на переходных металлах атомами углерода к подложке [14,15]. Однако в работе [6] с помощью метода термодесорбции показано, что CO на грани $\{001\}$ W присутствует в пяти состояниях: первичном адсорбированном состоянии, десорбирующемся при $T_d = 220$ К, физадсорбированном с $T_d = 360$ К и трех хемосорбированных состояниях β_1 , β_2 и β_3 с $T_d = 930$ К, 1070 К и 1375 К соответственно. Все состояния, кроме β_3 , повышают исходную φ грани $\{001\}$ W , а наиболее высокотемпературное β_3 -состояние, начиная с $T > 820$ К, вызывает слабое понижение φ на величину $\Delta\varphi = -0.1$ eV при $T = 1000$ К, при $T > 1200$ К величина φ достигает φ исходной

границы $\{001\}$ W. Именно десорбция этого состояния и наблюдается на рис. 1, *d, e* со слабым эмиссионным контрастом.

Во-вторых, легко видеть из рис. 1, *d, e*, что пленка CO десорбируется с резкой границей, т. е. CO ведет себя как адсорбат с притягивательным латеральным взаимодействием. При этом после достижения состояния рис. 1, *d, e* движение фронта (а это области граней $\{310\}$ – $\{311\}$) прекращается и покрытие только десорбируется, исчезая на эмиссионной картине. В этих областях террасы ступени переходят от структуры типа $\{110\}$, $\{112\}$ к террасам типа $\{100\}$. Вблизи $\{100\}$ ступени шире и молекулы — диполи CO, расположенные в потенциальных ямах подложки, оказываются дальше друг от друга. В то же время в областях $\{311\}$ – $\{310\}$ расположение диполей ближе и возможно их латеральное притягивательное взаимодействие за счет свободных C–C связей, превышающее некоторое кулоновское расталкивание диполей. Это может объяснить существование резкой границы слоя и ее движение в данных областях на поверхности острия. Взаимное притяжение диполей CO не укладывается в схему их расположения углеродом к подложке и кислородом в сторону вакуума. В последнем случае между атомами кислорода существует только отталкивательное взаимодействие.

В описываемых экспериментах происходит именно десорбция, а не двумерная сублимация пленки CO. Это подтверждает тот факт, что после получения состояния типа рис. 1, *e* и последующего понижения T движения светлого фронта пленки в обратном направлении (в сторону граней $\{112\}$ и центральной грани $\{110\}$), т. е. процесса двумерной конденсации, не наблюдается. Наконец, энергия десорбции, измеренная в описанных опытах (3.4 eV), достаточно велика. Пленка CO весьма прочна. Ее разрушение требует затрат энергии как на разрыв связи с подложкой, так и на разрыв связей внутри пленки.

Все наблюдаемые факты уложатся в логически оправданную картину, если допустить, что в окружении полюсов $\langle 100 \rangle$ CO на W при определенных условиях образует плотную сетку диполей, расположенных нормально к поверхности и обращенных атомами углерода в сторону вакуума.

Такой слой диполей обеспечивает некоторую электроположительность. Вместе с тем атомы углерода с ненасыщенными связями могут обеспечить притяжение между диполями. С другой стороны, связь CO с вольфрамом через кислород с большей вероятностью обеспечивает десорбцию CO без диссоциации. Карбидная связь W–C могла бы быть прочнее, чем связь через кислород.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 97-02-18066.

Список литературы

- [1] *Одишария Г.А., Шредник В.Н.* // ДАН СССР. 1968. Т. 182. С. 542–544.
- [2] *Голубев О.Л., Судакова Т.И., Шредник В.Н.* // ЖТФ. 2000. Т. 70.
- [3] *Шредник В.Н.* // Проблемы современной кристаллографии / Под ред. Б.К. Вайнштейна, А.А. Чернова. М.: Наука, 1975. С. 150–171.
- [4] *Гаврилюк В.М., Наумовец А.Г., Федорус А.Г.* // ЖЭТФ. 1966. Т. 51. № 5. С. 1332–1340.
- [5] *Клименко Е.В., Медведев В.К.* // ФТТ. 1968. Т. 10. № 7. С. 1986–1990.
- [6] *Wang C., Gomer R.* // Surf. Sci. 1979. V. 90. № 1. P. 10–36.
- [7] *Gomer R., Wortman R., Lundry R.* // Journ. Chem. Phys. 1957. V. 26. N 5. P. 1147–1164.
- [8] *Worthman R., Gomer R., Lundy R.* // Journ. Chem. Phys. 1957. V. 27. N 5. P. 1099–1117.
- [9] *Gomer R., Hulm J.K.* // Journ. Chem. Phys. 1957. V. 27. N 6. P. 1363–1376.
- [10] *Ehrlich G., Hudda F.G.* // Journ. Chem. Phys. 1961. V. 35. N 4. P. 1421–1439.
- [11] *Engel T., Gomer R.* // Journ. Chem. Phys. 1969. V. 50. N 6. P. 2428–2446.
- [12] *Gomer R.* // Field emission and field ionization. USA: Harv. Univ. Press. Cambridge, 1961. P. 125–126.
- [13] *Klein R.* // Journ. Chem. Phys. 1959. V. 31. N 5. P. 1306–1315.
- [14] *Madey T., Czyzewski J., Yates J.T.* // Surf. Sci. 1976. V. 57. P. 580–590.
- [15] *Behm R.J., Christmann K., Ert G.* Journ. Chem. Phys. 1980. V. 73. N 6. P. 2984–2995.