

## Молекулярные состояния адсорбции и вероятность прилипания молекул $D_2$ на поверхности $W(110)$ при температуре жидкого гелия

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

*Институт физики НАН Украины, Украина, 252022, г. Киев, пр. Науки, 46*  
E-mail:osov@marion.iop.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 21 октября 1996 г.

Измерены зависимости коэффициента прилипания молекул  $D_2$  на поверхности вольфрама  $W(110)$  от степени покрытия  $S(\theta)$  при температуре подложки  $T_s \sim 5$  К при различных условиях формирования адсорбированного слоя. Обнаруженный ранее (В. Д. Осовский и др., *Письма в ЖЭТФ* **60**, 569 (1994)) эффект значительного повышения вероятности прилипания  $D_2$  при заселении слабосвязанных состояний физической адсорбции существенно усиливается на поверхности, покрытой упорядоченным монослоем атомов дейтерия, и в еще большей степени – при адсорбции на поверхности, покрытой атомарным и физически адсорбированным молекулярным монослоями. Наблюдаемые особенности зависимости  $S(\theta)$  при  $T_s \sim 5$  К объясняются с учетом островкового характера роста адсорбированного слоя и участия предсостояния в процессе его формирования. Получены также зависимости  $S(\theta)$  для  $T_s = 78$  и 300 К, свидетельствующие о лентгмюровском механизме адсорбции при заселении атомарного состояния 550 К и об адсорбции через предсостояние при формировании состояния 410 К.

Виміряно залежності коефіцієнта прилипання молекул  $D_2$  на поверхні вольфрама  $W(110)$  від ступеня покриття  $S(\theta)$  при температурі підкладки  $T_s \sim 5$  К за різних умов формування адсорбованого шару. Виявлений раніше (В. Д. Осовський та ін., *Письма в ЖЭТФ* **60**, 569 (1994)) ефект значного підвищення ймовірності прилипання  $D_2$  при заселенні слабкозв'язаних станів фізичної адсорбції істотно підсилюється на поверхні, вкритій упорядкованим моношаром атомів дейтерія, і в ще більшій мірі – при адсорбції на поверхні, вкритій атомарним та фізично адсорбованим молекулярним моношарами. Спостережені особливості залежності  $S(\theta)$  при  $T_s \sim 5$  К пояснюються з урахуванням острівцевого характеру росту адсорбованого шару і участі передстану в процесі його формування. Отримано також залежності  $S(\theta)$  для  $T_s = 78$  та 300 К, що свідчать про лентгмюрівський механізм адсорбції при заселенні атомарного стану 550 К і про адсорбцію через передстан при формуванні атомарного стану 410 К.

PACS: 68.45.Da

### Введение

Изучение адсорбции водорода на поверхности металлов представляет большой интерес в связи с проблемами растворения и накопления его в металлах как экологически чистого топлива, водородного охрупчивания металлов и т.п. Малый размер и масса атома и молекулы водорода, а также двукратное различие масс изотопов (без учета трития) позволяют рассчитывать на проявление особых эффектов при его взаимодействии с поверхностью, не свойственных более крупным молекулам.

Особенно интересно проведение исследований при низких температурах, когда могут быть стационарно заселены и изучены слабосвязанные состояния физической адсорбции, а также могут проявиться квантовые эффекты. Слабосвязанные молекулярные состояния адсорбции часто выступают в роли предсостояний в механизме диссоциативной адсорбции, являющейся ключевой стадией перечисленных в начале статьи процессов. Поэтому изучение низкотемпературной адсорбции изотопов водорода является весьма актуальной задачей.

Адсорбция водорода на поверхности металлов довольно обстоятельно изучена [1], однако это не относится к области низких температур подложки. Опубликовано лишь незначительное количество работ по низкотемпературной адсорбции водорода, в которых в основном изучалась симметрия адсорбированного слоя, подвижность адсорбированных частиц и фазовые переходы при температурах близких к температуре жидкого гелия [2–8]. Нами опубликовано несколько работ, в которых получены данные о спектрах и кинетике заселения слабосвязанных состояний адсорбции водорода [9–13]. В частности, в работе [13] был обнаружен эффект резкого повышения вероятности прилипания молекул  $D_2$  на поверхности  $W(110)$  при температуре подложки  $T_s \sim 5$  К в процессе заселения слабосвязанных состояний молекулярной адсорбции. Указанный эффект был интерпретирован как следствие повышенной эффективности рассеяния кинетической энергии падающей молекулы при ее ударе о ранее адсорбированную слабосвязанную молекулу по сравнению с ударом о чистую поверхность или покрытую жесткосвязанными адсорбированными атомами. В настоящей работе, проводя эксперименты с многократным заселением и опустошением слабосвязанных адсорбированных состояний, мы обнаружили существенное усиление указанного эффекта. Для сравнения получены также данные о вероятности прилипания молекул  $D_2$  при  $T_s \approx 78$  и 300 К.

### Методика эксперимента

Эксперименты проводились на сверхвысоковакуумной установке типа «черной камеры» методами молекулярного пучка и термодесорбционной спектроскопии. Методика эксперимента подробно описана в [12,14]. Коэффициент (вероятность) прилипания  $S$  определялся по зависимости интенсивности потока рассеянных или десорбированных с поверхности образца молекул от времени адсорбции [15]:

$$S(t) = 1 - I(t)/I_m, \quad (1)$$

где  $I(t)$  и  $I_m$  — ионные токи детектора рассеянных молекул соответственно в момент

времени  $t$  и после достижения полного отражения молекул от насыщенной поверхности образца.

Степень покрытия  $\theta = n/n_0$  ( $n$  — поверхностная концентрация адсорбированных частиц;  $n_0 \sim 1,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  — концентрация поверхностных атомов подложки) определялась по временной зависимости  $S$  из выражения

$$\theta = v/n_0 \int_0^t S(t) dt, \quad (2)$$

где  $v$  — газокинетический поток молекул на поверхность образца. В наших предыдущих работах [9–13] приведена величина  $\theta$  в относительных единицах, так как мы не измеряли интенсивность потока  $v$ . Однако, воспользовавшись данными [2,16] о том, что при насыщении атомарной фазы адсорбции водорода на поверхности  $W(110)$  степень покрытия  $\theta = 1$ , можно определить коэффициент пропорциональности между величиной  $\theta$  и площадью, ограниченной кривой  $S(t)$ . С помощью подобной калибровки в настоящей работе получены абсолютные значения  $\theta$ . Подобный способ оценки  $\theta$  является приближенным и не учитывает возможной ошибки при регистрации молекул, рассеянных холодной поверхностью или термически десорбированных.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 показаны зависимости  $S(\theta)$  при  $T_s \sim 5$  К для трех различных процессов. Первый процесс (кривая 1) соответствует адсорбции  $D_2$  на первоначально чистую поверхность  $W(110)$ . В данном эксперименте температура газа  $T_g = 550$  К и значение начального коэффициента прилипания ( $\theta = 0$ )  $S_0 \sim 0,3$  приблизительно соответствует зависимости  $S_0(T_g)$  [13]. Наиболее характерная особенность зависимости  $S(\theta)$  — возрастание  $S$  с началом заселения слабосвязанных состояний физической адсорбции — имеет место при  $T_g = 550$  К, как и при более низких  $T_g$  [13]. Для удобства на рис. 2 воспроизведен из [13] спектр термодесорбции адсорбированного слоя  $D_2$ , насыщенного при  $T_s \sim 5$  К. В [13] мы предположили, что слабосвязанные состояния молекулярной адсорбции 15 К и 8 К\* соответствует второму и третьему монослоям,

\* Как и в [13], состояние адсорбции мы обозначаем температурой пика в спектре термодесорбции.

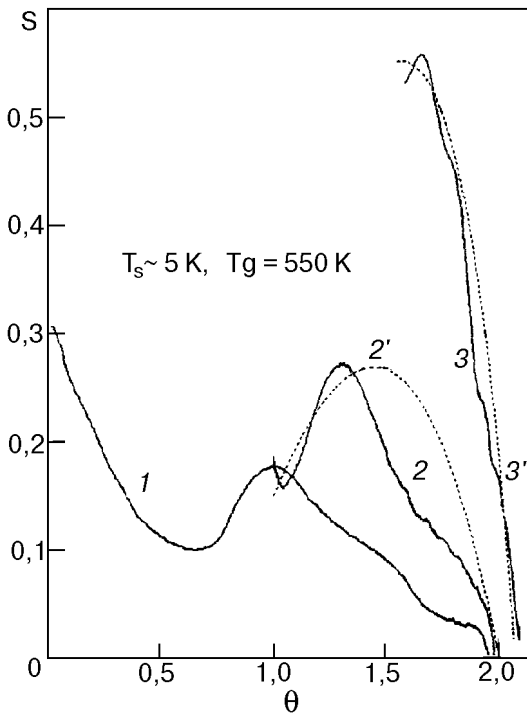


Рис. 1. Зависимость коэффициента прилипания молекул  $D_2$  от степени покрытия: первоначально чистая поверхность (1); поверхность, первоначально покрытая монослоем атомарного дейтерия (2); поверхность, дополнительно покрытая монослоем молекулярного дейтерия (3); 2' и 3' – расчетные зависимости.

однако пик 15 К в спектре термодесорбции очень мал по сравнению с пиком 8 К, и мы считаем, что оба эти состояния соответствуют второму монослою. Возможно, появление двух пиков при термодесорбции молекул из одного и того же слоя связано с наличием дефектов структуры поверхности или с тем, что адсорбированный слой является двухфазным, состоящим из двумерных конденсированных островков и двумерного газа. Поэтому в дальнейшем мы не будем обсуждать состояние 15 К, как не содержащее существенного количества молекул  $D_2$ .

Второй процесс (кривая 2) — это адсорбция  $D_2$  при  $T_s \sim 5$  К в условиях, когда после завершения первого процесса образец был отожжен при 300 К. Как показано в [2], вследствие такого отжига поверхность W(110) остается покрытой упорядоченным монослоем дейтерия\*. Видно, что область резкого возрастания  $S$  сместилась в сторону больших  $\theta$ , а максимальное значение  $S$  существенно возросло.

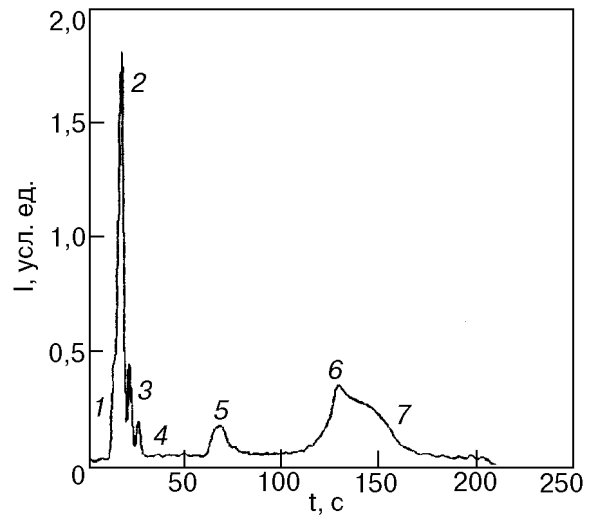


Рис. 2. Спектр термодесорбции  $D_2$ . Температуры пиков десорбции  $T_d$ , К: 5 (1); 8 (2); 15 (3); 60 (4); 150 (5); 410 (6); 550 (7).

Причину наблюдаемого различия зависимостей 1 и 2 мы видим в том, что в первом процессе из-за островкового механизма роста атомарного слоя слабосвязанные состояния адсорбции  $D_2$  заселяются еще до того, как вся поверхность будет покрыта атомарным слоем. Поэтому условия для возрастания коэффициента прилипания наступают при меньших значениях суммарной  $\theta$ , чем во втором процессе, когда слабосвязанные состояния адсорбции формируются поверх уже образовавшегося монослоя молекулярного покрытия. Характер зависимости  $S(\theta)$  для этого процесса свидетельствует о том, что в заполнении второго монослоя участвует предсостояние, скорее всего, состояние 5 К.

Третий процесс (кривая 3) представляет собой адсорбцию  $D_2$  после изотермической десорбции из состояния 5 К, происходящей при перекрытии молекулярного пучка. Молекулы  $D_2$  не удерживаются стационарно в состоянии 5 К, и некоторое их количество присутствует на поверхности при открытом молекулярном пучке вследствие динамического равновесия между адсорбцией и десорбцией. Уменьшение степени покрытия после перекрытия молекулярного пучка определялось из временной зависимости тока детектора после перекрытия молекулярного пучка.

Как видно из рис. 1, при включении молекулярного пучка после паузы перекрытия

\* В [2] эксперименты проведены с водородом, однако нет оснований полагать, что в случае дейтерия ситуация будет иной.

коэффициент прилипания существенно превышает таковой для чистой поверхности. Мы считаем, что большая величина  $S$  в начале третьего процесса определяется, во-первых, тем, что перед включением молекулярного пучка поверхность практически полностью покрыта слабосвязанными молекулами в состоянии 8 К, которые обеспечивают эффективную потерю кинетической энергии падающих молекул и поэтому большую вероятность захвата. Во-вторых, в начале третьего процесса еще отсутствуют молекулы в состоянии 5 К и скорость их испарения, уменьшающая измеряемый коэффициент прилипания, равна нулю. Во втором процессе, вероятно, вследствие островкового характера роста второго монослоя (состояние 8 К) адсорбционное состояние 5 К заселяется еще до образования полного монослоя 8 К, и на этом этапе происходит интенсивное испарение молекул  $D_2$ .

Феноменологическое рассмотрение процесса адсорбции через предсостояние и при различных значениях коэффициентов прилипания над занятым и свободным местами было проведено Ждановым [17] при некоторых упрощающих предположениях и получено следующее уравнение для коэффициента прилипания:

$$S = (1 - \theta_2)S_e + \theta_2 S_f K_{fe}(1 - \theta_2) / [K_{fe}(1 - \theta_2) + K_{fd}] \quad (3)$$

где  $S_e$  и  $S_f$  — коэффициенты прилипания над свободным и занятым местами соответственно;  $K_{fe}$  — константа скорости перехода молекул из предсостояния над занятым местом в предсостояние над свободным местом;  $K_{fd}$  — константа скорости десорбции из предсостояния над занятым местом;  $\theta_2$  — степень покрытия во втором монослое.

На рис. 1 пунктирной кривой 2' показана расчетная зависимость  $S(\theta)$  для 2-го процесса, полученная с помощью уравнения (3) при значениях  $S_e = 0,15$  и  $S_f = 0,55$ , что приблизительно равно экспериментальным значениям коэффициента прилипания в начале 2-го процесса (поверхность покрыта монослоем атомов дейтерия) и в начале 3-го процесса (поверхность покрыта также монослоем молекул  $D_2$  в состоянии 8 К). Для согласования расчетной кривой с экспериментальной подгонялся параметр  $K_{fe}/K_{fd}$ .

При моделировании 3-го процесса к правой части уравнения (3) (обозначим ее  $f(\theta_3)$ ) следует добавить член, учитывающий испарение молекул из состояния 5 К:

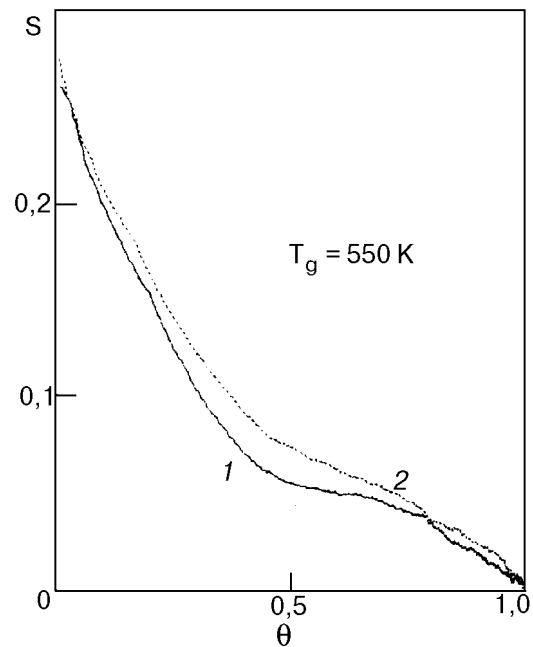


Рис. 3. Зависимость коэффициента прилипания  $D_2$  от степени покрытия при  $T_g = 78$  (1) и 300 (2) К.

$$S = f(\theta_3) - K_d n_0 \theta_3 / v \quad (4)$$

где  $K_d$  — константа скорости десорбции;  $n_0 \sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$  — поверхностная концентрация атомов подложки;  $v \sim 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  — газокинетический поток молекул в нашем эксперименте;  $\theta_3$  — степень покрытия в третьем монослое.

Кривой 3' на рис. 1 представлена рассчитанная по уравнению (4) зависимость  $S(\theta)$  при  $S_e = 0,55$  (что равно экспериментальному значению  $S$  в начале 3-го процесса),  $S_f = 0,95$ ,  $K_d = (kT/h) \exp(-q/kT)$  ( $k$  и  $h$  — соответственно постоянные Больцмана и Планка;  $q$  — энергия активации десорбции). Используя уравнение (4), предполагаем, что заполнение 3-го монослоя (состояние 5 К) также происходит с участием предсостояния.

Как видно из рис. 1, наблюдается качественное соответствие между экспериментальными и расчетными кривыми, что делает более достоверным предложенное в [13] и в настоящей работе объяснение особенностей зависимости  $S(\theta)$  при  $T_g \sim 5$  К в различных экспериментальных условиях. Кроме того, из сопоставления экспериментальной и теоретической зависимости  $S(\theta)$  для 3-го процесса получено значение вероятности прилипания  $S_f = 0,95$  при падении молекулы  $D_2$  на место, занятое молекулой, ранее адсорбированной в состоянии 5 К.

Зависимости  $S(\theta)$ , измеренные при более высоких температурах подложки (78 и 300 К),

представлены на рис. 3. Естественно, что предельная степень покрытия при указанных температурах достигает лишь единицы, поскольку слабосвязанные адсорбционные фазы при этих температурах нестабильны. В интервале степеней покрытия  $0 < \theta < 0,5$  величина  $S$  резко уменьшается с увеличением  $\theta$ , что соответствует ленгмюровскому механизму адсорбции при заполнении атомарного адсорбционного состояния 550 К (см. рис. 2). Второе атомарное состояние 410 К, по-видимому, заполняется с участием предсостояния (скорее всего, это состояние 8 К), о чем свидетельствует замедление спада коэффициента прилипания с ростом  $\theta$ . Это замедление, как и следовало ожидать [15], более ярко выражено для  $T_s = 78$  К, чем для  $T_s = 300$  К. С подобным усилением роли предсостояния при понижении температуры подложки мы сталкивались при исследовании адсорбции кислорода на вольфраме [14].

### Заключение

В работе обнаружены новые проявления позитивного влияния слабосвязанных состояний физической адсорбции на вероятность прилипания молекул  $D_2$  на поверхности  $W(110)$  при низкой температуре. Различия в характере этого влияния в зависимости от условий формирования адсорбированного слоя объясняются в предположении об островковом механизме его роста. Непосредственно из эксперимента и путем сопоставления экспериментальных и расчетных зависимостей  $S(\theta)$  определены значения коэффициентов прилипания при падении молекулы  $D_2$  на чистую поверхность ( $\sim 0,3$ ), на поверхность, покрытую монослоем адсорбированных атомов дейтерия ( $\sim 0,15$ ), на поверхность, дополнительно покрытую физически адсорбированным молекулярным монослоем ( $\sim 0,55$ ), а также определена вероятность прилипания молекулы  $D_2$  при ее ударе о ранее адсорбированную молекулу в состоянии 5 К ( $\sim 0,95$ ). Зависимости  $S(\theta)$  при повышенных температурах ( $T_s > 78$  К) свидетельствуют о реализации двух различных механизмов формирования атомарной фазы адсорбции дейтерия — ленгмюровского и через extrinsic-предсостояние.

Авторы благодарны Государственному комитету Украины по вопросам науки и технологий и INTAS за финансовую поддержку работы.

1. K. Christman, *Surface Sci. Rep.* **9**, 1 (1988).
2. П. П. Луцишин, Т. Н. Находкин, О. Г. Панченко, Ю. Г. Птушинский, *ЖЭТФ* **82**, 1306 (1982).
3. В. В. Гончар, Ю. М. Каган, О. В. Канаш, А. Г. Наумовец, А. Г. Федорус, *ЖЭТФ* **84**, 249 (1983).
4. В. В. Гончар, О. В. Канаш, А. Г. Федорус, *Письма в ЖЭТФ* **38**, 162 (1983).
5. П. П. Луцишин, О. А. Панченко, С. В. Сологуб, *Письма в ЖЭТФ* **41**, 31 (1985).
6. В. В. Гончар, О. В. Канаш, И. А. Котлярова, А. Г. Федорус, А. Ф. Федосенко, *ЖЭТФ* **95**, 1773 (1989).
7. P. P. Lutsishin, O. A. Panchenko, and V. F. Shpagin, *Surface Sci.* **278**, 218 (1992).
8. V. F. Koval, P. P. Lutsishin, O. A. Panchenko, and S. V. Sologub, *Surface Sci.* **331–333**, 1317 (1995).
9. В. В. Двуреченских, В. Д. Осовский, Ю. Г. Птушинский, В. Г. Сукретный, Б. А. Чуйков, *Письма в ЖЭТФ* **54**, 41 (1991).
10. В. В. Двуреченских, В. Д. Осовский, Ю. Г. Птушинский, В. Г. Сукретный, Б. А. Чуйков, *УФЖ* **37**, 716 (1992).
11. B. A. Chuikov, V. V. Dvurechenskikh, V. D. Osovskii, Yu. G. Ptushinskii, and V. G. Sukretnyi, *Surface Sci.* **285**, 75 (1993).
12. В. Д. Осовский, Ю. Г. Птушинский, В. Г. Сукретный, Б. А. Чуйков, *ФНТ* **19**, 570 (1993).
13. В. Д. Осовский, Ю. Г. Птушинский, В. Г. Сукретный, Б. А. Чуйков, *Письма в ЖЭТФ* **60**, 569 (1994).
14. B. A. Chuikov, V. D. Osovskii, Yu. G. Ptushinskii, and V. G. Sukretnyi, *Surface Sci.* **213**, 359 (1989).
15. Ю. Г. Птушинский, Б. А. Чуйков, *Поверхность* №9, 5 (1992).
16. P. W. Tamm and L. D. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **54**, 4775 (1971).
17. В. П. Жданов, *Элементарные физико-химические процессы на поверхности*, Наука, Новосибирск (1988).

### Molecular adsorption states and sticking probability of $D_2$ molecules on the $W(110)$ surface at liquid helium temperature

V. D. Osovskii, Yu. G. Ptushinskii, V. G. Sukretnyi, and B. A. Chuikov

The sticking probability of  $D_2$  molecules on the  $W(110)$  surface versus coverage degree is measured at a substrate temperature  $T_s \sim 5$  K for different conditions of adlayer formation. It has been earlier (V. D. Osovskii et al., *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **60**, 569 (1994)) found that the sticking probability of  $D_2$  increases appreciably with populating weakly bound physical adsorption states. This effect becomes more pronounced on a surface covered by an ordered monolayer of deuterium atoms and even much more on a surface covered by atomic and physisorbed molecular monolayers. The peculiarities of  $S(\theta)$  at  $T_s \sim 5$  K may be treated with due account of the island mechanism of adlayer growth and the involvement of the precursor in its formation.