

ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ NaCl НА ПОВЕРХНОСТИ
РЕНИЯ И РЕНИЯ С УГЛЕРОДНЫМ ПОКРЫТИЕМЮ.Г.НУРУЛЛАЕВ, А.К.ОРУДЖОВ, А.К.ЕЛЧИЕВА
Бакинский Государственный Университет

При постоянном потоке молекул NaCl и атомов Na измерены зависимости ионных токов температуры монокристаллического иридия (III). Эти зависимости резко отличаются для поликристаллического иридия. Используя цикл Шоттки, найдена разность энергий диссоциации и десорбции молекул NaCl на поверхности чистого иридия (III). Показано, что графитовый монослой прекращает диссоциацию молекул NaCl на поверхности Ir (III).

Известно, что одна из более распространенных видов ЦГС является натрий-хлор. До настоящего времени поверхностная ионизация молекул NaCl изучалась только на поверхности поликристаллического вольфрама и рения в виде проволок [1]. Температурные зависимости тока поверхностной ионизации (ПИ) атомов Na и молекул NaCl, полученные в ранних работах, имеют большие методические недостатки, поэтому некоторые результаты этих работ представляется сомнительными. Изучение реакции диссоциации молекул из группы щелочно-галогидных солей на чистых и углеродосодержащих пассивных металлических поверхностях имеет большое практическое и теоретическое значение. Поэтому мы сочли продолжением исследование в этом направлении. Эксперименты проводились в высоко вакуумной магнитной масс-спектрометрической (М-С) установке, подробное описание которого содержится в [2,3,4]. Рениевая лента с размерами 50мм x 1,5 мм x 0,03 мм помещалась в фокусе М-С перед входной щелью. Поток молекул и атомов на поверхность иридиевой ленты поступал из испарителя, при необходимости которого его можно было перекрыть заслонкой, управляемый извне прибором электромагнитом. Ток термоэлектронной эмиссии ТЭЭ измеряли на коллекторе с антидинаatronной сеткой, а ток поверхностной ионизации ПИ атомов на выходе М-С с помощью вторичного ионно-электронного умножителя. Поток нейтральных атомов десорбируемых с ленты, при необходимости ионизировали электронным ударом в камере ионизации. Монослой графита на грани (1010) рения при $T > 1300\text{K}$ получили путем напуска бензола в источник М-С из системы напуска. При образовании монослоя графита на грани (1010) рения, работа выхода уменьшалась от 5,1 эВ до 4,5 эВ и кроме того образо-

вание монослоя графита на рение так же определили по диссоциации молекул CsCl, NaCl, и KI, коэффициент диссоциации которого уменьшался от $\gamma=1$ для грани (1010) Re до $\gamma=10^{-3} \div 10^{-5}$ для грани (1010) Re с монослоем графита (Re-C) [4]. Температуру иридиевой ленты измеряли оптическим пирометром через пирометрическое окно, а в непирометрической области ее находили из зависимости температуры от тока накала путем экстраполяции этой зависимости к комнатной температуре. Давление остаточных газов в приборе было $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ тор. Для получения информации о токе ПИ молекул NaCl нами было взято калибровочный поток атомов Na и молекул CsCl.

Согласно теории ПИ связь между β_{Na} и $\beta_{Na(NaCl)}$ осуществляется соотношением

$$\beta_{M(MX)} = \beta_M \cdot \frac{1}{1 + \frac{F}{C} \exp \frac{E_S - E_{MX}}{kT}}, \quad (1)$$

$$\beta_M = \frac{1}{1 + A \exp \left(\frac{V - \varphi}{kT} \right) e}, \quad (2)$$

где E_S – энергия активации диссоциации молекул на поверхности; E_{MX} – энергия активации десорбции молекул MX, T – температура эмиттера, k – постоянная Больцмана; а F и C константы скоростей диссоциации и десорбции, соответственно; A – является отношение статистических сумм ионного состояния к атомному состоянию; V – потенциал ионизации натрия $V=5,14$ В; $e\varphi = 5,10$ еВ работа выхода рения. ПИ атомов Na на поверхности рения представляет собой особый случай. Эта особенность заключается в том, что ионизации атомов Na на поверхности рения нельзя отнести к трудному ($V > \varphi$) или же к легкому ($V < \varphi$) виду ионизации, потому что при ($V \approx \varphi$) зависимость ионного тока от температуры приближенно определяется выражением

$$I^+ = \frac{e \nu S}{1 + A(T)}. \quad (3)$$

Мы считаем, что такое допущение является очень грубым, потому что имевшуюся в экспериментах зависимость тока от температуры (рис.1) относят еще к менее зависящему члену A(T) от температуры, несмотря что при ($V \approx \varphi$) $\exp \left(\frac{V - \varphi}{kT} \right) e$ сама является слабозависящим членом от температуры. Используя цикл Шоттки и зная β_{Na} , легко можно

определить $\beta_{Na(NaCl)}$ для потока молекул NaCl формулой

$$\beta_{Na(NaCl)} = \beta_{Na} \frac{1}{1 + A \exp\left(\frac{V - \phi - D}{kT}\right) e}, \quad (4)$$

или же экспериментально как отношение токов

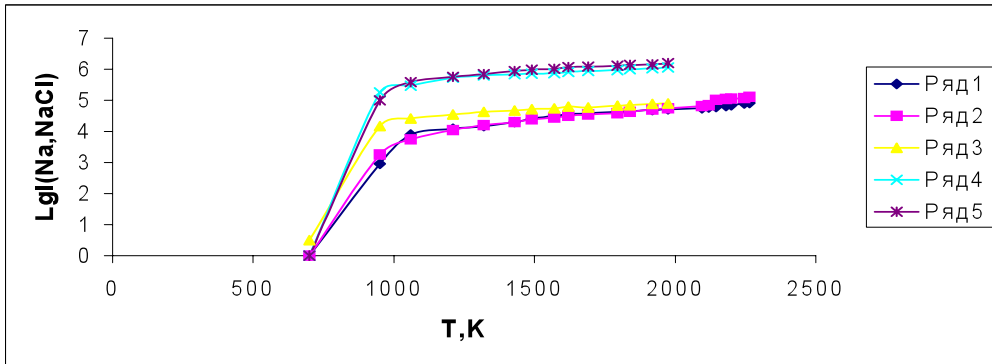


Рис.1. Графики зависимостей ионного тока от температуры рениевой ленты при ПИ атомов Na и молекул NaCl для разных потоков: 1,2,3,4-поток молекул NaCl соответственно

$$v_{NaCl} = 4,8 \cdot 10^{11} \frac{\text{молекул}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}, v_{NaCl} = 5 \cdot 10^{11} \frac{\text{молекул}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}},$$

$$v_{NaCl} = 8 \cdot 10^{11} \frac{\text{молекул}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}, v_{NaCl} = 1 \cdot 10^{12} \frac{\text{молекул}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}; \quad \text{5-поток атомов Na}$$

$$v_{Na} = 1 \cdot 10^{12} \frac{\text{атом}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}};$$

$$\beta = \frac{v_{Na(NaCl)}^+}{v_{NaCl}} = \frac{I_{Na(NaCl)}^+}{I_0^+}, \quad (5)$$

где - $I_{Na(NaCl)}^+$ ионный ток, соответствующий десорбированному потоку $v_{Na(NaCl)}^+$, I_0^+ ионный ток, соответствующий падающему потоку

v_{NaCl} .

При постоянном потоке v молекул NaCl была снята зависимость ионного тока $I_{Na(NaCl)}^+$ от температуры ленты. Типичные графики для этого случая представлены на рисунке 1. Полученные нами эти зависимости отличаются от результатов единственной, до сих пор работы [1]. В указан-

ной работе получено, что ближе к пороговой области температур ток Γ_{Na}^+ и $\Gamma_{\text{Na(NaCl)}}^+$ в обоих случаях достигается максимума в виде горба, а потом с повышением температуры уменьшается. Это объясняется поликристаллическостью проволоки. В нашей работе, как видно из рис.1, ток не имеет никакого максимума и он плавно увеличивается согласно формуле Саха-Ленгмюра. Как видно из этих зависимостей в области высоких температур, температурные зависимости для атомов Na и молекул NaCl совпадают и ток увеличивается с ростом температуры. Однако начальная температура, при которой наблюдается совпадение температурных ходов тока, стала значительно более высокой, чем для других солей. Для молекул NaCl в области температур $900\text{K} < T < 1000\text{K}$ наблюдался порог ионизации при ускоряющем напряжении $U_{\text{уск}} = 1500\text{В}$, а для атомарного Na пороговая температура на $\sim(200 \dots 300)\text{K}$ ниже. Разница в пороговых температурах при ПИ атомов Na и молекул NaCl больше, чем в случае K и KI, Cs и CsCl и т. д.. Прекращение ионизации ниже пороговой температуры связано с увеличением концентрации атомов щелочного металла Na, которая уменьшает работу выхода и, следовательно не выполняется условие поверхностной ионизации атома Na, так как $(\varphi - V) \ll kT$. При высоких температурах, полагая что $\beta_{\text{Na}} \approx \beta_{\text{Na(NaCl)}}$, из (1) получается, что на чистой поверхности Re (1010) скорость диссоциации молекул NaCl намного больше, чем скорость испарения $F_0 \ll C_0$. Если процессы диссоциации и испарения молекул NaCl не активированные и, полагая, что отсутствует ассоциация атомов Na и Cl, по температурной зависимости $\beta_{\text{Na(NaCl)}}$ можно найти разность $(E_S - E_{MX})$. С этой целью при постоянном потоке молекул NaCl $\nu_{\text{NaCl}} = 1 \cdot 10^{12} \frac{\text{мол}}{\text{см}^2 \text{сек}^2}$ измерялся ток ионов $\Gamma_{\text{Na(NaCl)}}^+$ с поверхности Re (1010) в пределах температур от $T=1000\text{K}$ до $T=2200\text{K}$. В данном интервале температур ионный ток в прямом и обратном направлении совпадает за время измерений, на что указывала воспроизводимость величин токов при прямом и обратном ходе изменения T. Тогда для молекул NaCl получается $E_S - E_{MX} = 0,66\text{эВ}$.

Диссоциация молекул NaCl на поверхности рения покрытой графитовой монослоем практически прекращается. Коэффициент диссоциации уменьшается более чем 1000 раз.

Сравнение скоростей диссоциации и испарения показывает, что нанесение углеродной пленки изменяет соотношение C_0 и C , F_0 и F . При отсутствии углеродного покрытия скорость диссоциации F_0 значительно превышает скорость испарения C_0 , а при наличии углеродного покрытия скорость испарения C превышает скорость диссоциации F . Это приводит к тому, что $E_S^0 < E_{MX}^0$ и $E_S > E_{MX}$. Для нахождения абсолютных значений E_S^0 , E_S , E_{MX}^0 , E_{MX} потребуется постановка специальных опытов.

ЛІТЕРАТУРА

1. A.Ya.Tontegode. Carbon on Transition Metal Surfaces. Progress in Surfaces Science, 1991, vol.38,Nr3/4, p.201-429.
2. А.К.Оруджов. Изучение начальной стадии образования двумерных островков графита на Ir(III). Вестник БГУ.1998.№2.стр.86-92.
3. Э.Я.Зандберг, Н.И.Ионов. Поверхностная ионизация. Москва, Наука, 1969, с.432.
4. Ю.Г.Нуруллаев, А.К.Оруджов, А.О.Дашдемиров. Поверхностная ионизация молекул KI на поверхности Ir(111) и Ir(111)-С.Вестник БГУ. 2002. №1 стр.26-31.

RENİUMUN VƏ SƏTHİ KARBONLA ÖRTÜLMÜŞ RENİUMUN ÜZƏRİNDƏ NaCl MOLEKULUNUN DISSOSİASİYASI

Y.Q.NURULLAYEV, A.K.ORUCOV, A.K.YOLÇİYEVA

ANNOTASIYA

NaCl molekullarının və Na atomlarının sabit sellərində ion cərəyanların iridium(III) monokristalının temperaturdan asılılığı ölçülmüşdür. Bu asılılıqlar polikristallik iridium üçün kəskin fərqlənirlər. Şottki tsiklindən istifadə edərək NaCl molekulunun dissosiasiya və desorbsiya enerjilərinin fərqi tapılmışdır. Göstərilmişdir ki, Ir(III) səthində qrafit monotəbəqəsi NaCl molekulunun dissosiasiyasını kəsir.

DISSOCIATION OF NaCl MOLECULES ON THE RENIUM SURFACE AND RENIUM SURFACE WITH CARBON COVER

Yu.G.NURULLAYEV, A.K.ORUJEV, A.K.YELCHİYEVA

ABSTRACT

The dependence of the ion current on the single crystalline iridium (III) temperature have been measured at constant flow of NaCl molecules and Na atoms. By using Schottky cycle the difference between dissociation and desorption energies for NaCl molecules on have been iridium surface (III) have been found. It have been shown that graphite monolayer molecules on Ir (III) surface.