

Р. Б. ТАГИРОВ

КОЛЛЕКТИВНАЯ ДЕСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЩНОГО СВЕТОВОГО ПОТОКА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 11 VII 1974)

Известно ⁽¹⁾, что манометрическое изучение фотосорбционных процессов было впервые начато Терениным еще в 1931 г. Однако работы, посвященные исследованию механизма десорбции под действием электромагнитного излучения оптического диапазона, появились значительно позже ⁽²⁾. Было установлено, что десорбция адсорбированных молекул под действием света имеет в основном квантовую природу. В дальнейшем по исследованию элементарных процессов в молекулах возник ряд направлений ⁽³⁾, но вопросы исследования фотодесорбции адсорбированных молекул с поверхности твердых тел манометрическим или другими методами как-то оставались не затронутыми. В 1962 г. появилась первая работа ⁽³⁾, посвященная измерению квантового выхода фотодесорбции CO, адсорбированной на поверхности никеля, и оказалось, что максимальный выход равен $1 \cdot 10^{-8}$ фотон⁻¹ при длине волны 3350 Å. Измерения, проведенные тем же автором для CO, адсорбированной на поверхности вольфрама, дали приблизительно такие же результаты ⁽⁴⁾. Из-за столь малого квантового выхода фотодесорбцию не рекомендуют практикам как способ очистки поверхности деталей в вакуумной технике даже в самых поздних источниках ^(4, 5), хотя в более ранних изданиях ^(6, 7) были указания на незначительный перенос молекул под действием лучистого потока.

Настоящая работа посвящена исследованиям явления фотодесорбции и частично фотолиза под действием света импульсных ламп, мощность которых достигает миллионы ватт.

Схематический чертеж установки приведен на рис. 1. Рабочая камера состоит из стеклянной плиты 1 и цилиндрического стеклянного колпака 2. Импульсная лампа 3 (ИФП-2000) установлена осесимметрично под колпаком и фиксируется держателем 4, который одновременно служит для подвода электроэнергии из агрегата питания через латунные вводы 5. Поджигающий импульс подается по проволоке из никеля 6. Предварительное вакуумирование объема производилось по байпасному трубопроводу 7, а высокий вакуум порядка 10^{-6} тор перед измерением десорбции получался при помощи диффузионного насоса 8 через широкий трубопровод 9. Для измерения давления установка снабжена датчиками ЛТ-2 (10) и ЛМ-2 (11). Перед непосредственным запуском импульсной лампы объем отделялся от насосов при помощи вентиля 12, а вентиль 13 все время работы при высоком вакууме держится закрытым. Давление измерялось при помощи двух вакуумметров ВИТ-1А, а подсчет полного числа частиц производился по формуле:

$$N = nv = 9,656 \cdot 10^{18} \frac{P_{\text{тор}}}{T} \cdot v, \quad (1)$$

где n — число Лопшидта, v — объем вакуумируемых частей установки до вентиля 12 и 13. Число десорбированных частей с единицы площади внутренней поверхности камеры находилось путем деления полного числа частиц на примерно одинаково облучаемую площадь рабочей камеры (на рис. 1 показано точками).

Поскольку в пределах первых трех импульсов число десорбированных частиц меняется незначительно, полное число десорбированных частиц определялось как наиболее вероятное из этих трех. Это позволяло исключить данные, которые могли появиться в случаях вспышки лампы в ненормальном режиме.

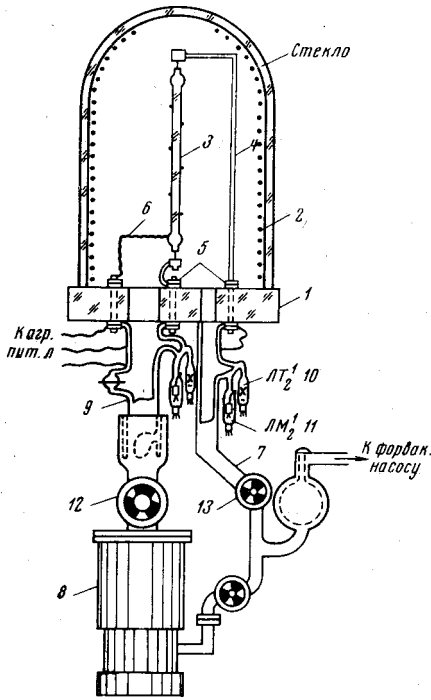


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

ванных с единицы площади частиц при этом достигает $\sim 10^{15}$, а полное число десорбированных молекул превышает 10^{18} . Далее наблюдается весьма небольшой рост.

Исследования показали⁽⁸⁾, что энергия скачка десорбции зависит от плотности мощности светового потока, спектрального состава излучения лампы и от рода поверхностной пленки твердого тела.

Поскольку здесь речь идет об эффекте, отличающемся от ранее известных на многие порядки, представляется возможным ограничиться оценкой усредненной по длинам волн величины квантового выхода. Для большей надежности были использованы два способа: импульсный метод, позволяющий найти значение квантового выхода в размерности фотон^{-1} , и безразмерный метод, исключающий необходимость непосредственного измерения абсолютной величины световой энергии.

Первый способ в некоторой степени аналогичен ранее применявшемуся. Разница заключается лишь в том, что здесь вместо стационарно горящей лампы применяется импульсная лампа с очень большой мощностью с из-

На рис. 2 приведены типичные кривые⁽⁸⁾, которые получаются каждый раз при изучении зависимости числа десорбированных частиц от энергии, когда последняя достигает и даже превышает величину, необходимую для десорбции полного мономолекулярного слоя за один импульс. Сначала строились кривые в координатах: по оси абсцисс откладывалась энергия, накопленная на обкладках конденсаторной батареи агрегата питания лампы, а по оси ординат — полное число десорбированных молекул. Однако, как выяснилось позже, для лучшего понимания физики явления по оси ординат лучше откладывать число молекул, десорбированных с единицы площади облучаемой поверхности (1 см^2). Как видно из рис. 2, число десорбированных частиц сначала растет линейно, а при накоплении энергии до некоторого критического значения происходит скачок — функция претерпевает разрыв. Число десорбиро-

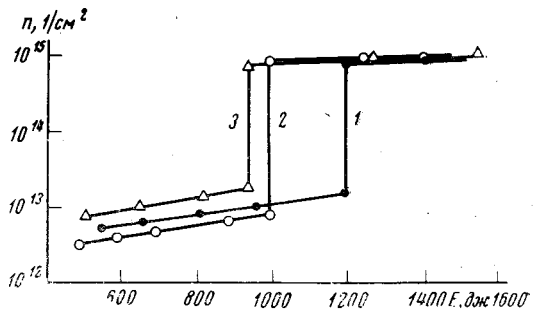


Рис. 2. Кривые зависимости числа десорбированных молекул от энергии импульса для трех веществ: стекла (1), алюминия (2) и индия (3)

вестным к.п.д. Усредненный квантовый выход находится как отношение полного числа десорбированных молекул N к числу фотонов i :

$$\gamma = N/i.$$

Используя соответствующие параметры, известные для импульсной лампы из ⁽⁹⁾, находим:

$$\gamma = Nhc/E\eta k\lambda \cdot 10^7,$$

где η — к.п.д. импульсной лампы, k — параметр, показывающий долю световой энергии, обладающей десорбирующим действием, определяемый графически из кривых спектрального распределения энергии лампы, λ — длина волны света, для которой наблюдался максимальный квантовый выход фотодесорбции СО с поверхности никеля ⁽⁴⁾, являющаяся примерно средней в спектре, обладающем квантовым десорбирующим действием, h — постоянная Планка, c — скорость света. Подставив значения параметров $N = 5 \cdot 10^{18}$ молекул за один импульс, $E = 1200$ дж, $\eta = 0,5$, $k = 0,5$, $\lambda = 3350 \text{ \AA}$, находим для стеклянного объема $\gamma = 1 \cdot 10^{-2}$ фотон⁻¹.

Второй безразмерный способ является графическим. По кривым рис. 2 получена эмпирическая формула для определения квантового выхода:

$$\gamma = \frac{\Delta N}{\Delta E} \frac{S}{S^*} \frac{E_0}{N_0}, \quad (2)$$

где S^* — истинная, а S — кажущаяся площадь облучаемой поверхности, ΔN — изменение числа десорбированных молекул от изменения энергии импульса света ΔE , E_0 — энергия, при которой наблюдается скачок десорбции и число десорбированных молекул достигает величины, необходимой для образования мономолекулярного слоя N_0 . Эта величина табличная практически для всех составляющих атмосферы ⁽¹⁰⁾. Для молекул воды, например, $N_0 = 5,27 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Отношение S^*/S для различных поверхностей меняется в широком диапазоне в зависимости от способа обработки. Однако для поверхностей, образующихся в результате затвердевания из жидкого состояния, это отношение колеблется всего в пределах 1,2—1,8 ⁽¹⁰⁾. Покрывая внутреннюю поверхность стеклянного колпака различными металлами методом испарения в вакууме, можно получить, очевидно, вполне воспроизводимые профили, так как тонкие вакуумные покрытия, как правило, профили поверхности существенно не меняют ⁽¹¹⁾. Квантовый выход, вычисленный по формуле (2) с использованием экспериментальных данных для стекла, алюминия и индия, оказался соответственно равным $6 \cdot 10^{-2}$; $1,1 \cdot 10^{-2}$ и $1,7 \cdot 10^{-2}$ фотон⁻¹.

Таким образом, оба метода с точностью до коэффициентов, дали приблизительно одинаковые результаты. В последнем случае из формулы не ясно, получаем мы усредненное или наиболее вероятное значение квантового выхода. По-видимому, некоторое завышение связано избирательностью способа.

Для сравнительного анализа полученных нами и имеющихся литературных данных составлена табл. 1. Здесь квантовый выход для ОКГ с модулированной добротностью вычислен нами, исходя из измеренных величин, приведенных в работе ⁽¹²⁾. Как видно из табл. 1, приведенные в ней данные относятся к различным системам. Однако (см. рис. 2) различие систем картины существенно не меняет: из-за этого можно ожидать лишь изменения коэффициента.

В результате анализа данных установлено, что свет оптических квантовых генераторов (ОКГ), сколь большую плотность энергии он бы не нес, не обладает большим квантовым выходом, т. е. механизм десорбции термический как в режиме свободной генерации, так и модулированной добротности.

Механизм взаимодействия некогерентного света с адсорбированными молекулами зависит от плотности фотонов. При малых интенсивностях квантовый выход чрезвычайно мал. По возрастании интенсивности кван-

Таблица 1

№№ п.п.	Характер источника света, спектральная область	Десорбат и десорбент	Квант. выход, фотон ⁻¹	Основной механизм	Энергия и площадь мощности	Источник
1	Ртутная лампа стационарного горения, мощность 200—300 вт, $1850 < \lambda < 5000 \text{ \AA}$	СО на Ni	$1 \cdot 10^{-8}$	Фотодесорбция	40 мвт/см ²	(³ , ⁶)
2	То же	СО на Ni	$1 \cdot 10^{-8}$	То же	40 мвт/см ²	(⁴)
3	ОКГ с модулированной добротностью $\lambda = 6943 \text{ \AA}$	СО на Ni	$1,7 \cdot 10^{-6}$	Термический	0,37 дж, $23 \cdot 10^6$ вт/см ²	(¹³)
4	ОКГ со свободной генерацией, $\lambda = 1,06 \text{ мкм}$	H ₂ O на стекле и на Ni	$1 \cdot 10^{-6}$	То же	1 дж, $2,5 \cdot 10^3$ вт/см ²	Наши измерения
5	Импульсный источник света, лампа ИФП-2000, $r = 100 \text{ мм}$, $1800 < \lambda < 10\,000 \text{ \AA}$	К ₂ O на стекле	$1 \cdot 10^{-2}$ и $6 \cdot 10^{-2}$	В основном фотодесорбция	300 дж, 250 вт/см^2	То же
6	То же	Атмосф. газы на Al	$1,1 \cdot 10^{-2}$	То же	То же	» »
7	» »	Атмосф. газы на In	$1,7 \cdot 10^{-2}$	» »	» »	» »

товый выход увеличивается и при больших плотностях света, когда число квантов становится достаточным для отрыва примерно одной десятой доли адсорбированных молекул, наступает коллективный отрыв молекул, входящих в один мономолекулярный адсорбированный слой. Квантовый выход возрастает на 5—6 порядков по сравнению с эффектом, наблюдаемым для стационарно горящих источников света.

Дальнейшее увеличение плотности фотонов, сверх необходимой для отрыва мономолекулярного слоя, не приводит к существенному увеличению квантового выхода. Причем это имеет место, как показали наши исследования, как для закрытых источников света (лампы), так и для открытых источников света (взрыв проволоки или импульсная вакуумная искра большой мощности).

Столь большой квантовый выход светодесорбции импульсных источников света большой мощности делает их конкурентноспособными с другими методами в деле очистки подложек перед покрытием в вакууме или для пницирования десорбции адсорбированных газов в вакуумируемых объемах.

Автор благодарен акад. В. Н. Кондратьеву за обсуждение результатов и поддержку.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
18 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Элементарные фотопроцессы в молекулах, «Наука», 1966. ² П. Е. Вальнев, ЖФХ, т. 30, 1308 (1956). ³ W. J. Lange, H. Riemersma, Nat. Vacuum Symp., VIII Pittsburgh, 1961, 1962, p. 167. ⁴ Г. Левин, Основы вакуумной техники, М., 1969. ⁵ Н. В. Черепнин, Сорбционные явления в вакуумной технике, М., 1973. ⁶ Э. Тределлебург, Сверхвысокий вакуум, М., 1966. ⁷ Н. В. Черепнин, Основы чистки, обезгаживания и откачки в вакуумной технике, М., 1967. ⁸ Р. Б. Тагиров, Н. А. Зюзин и др., Тез. докл. на V Всесоюзн. конференц. по науке и технике вакуума, Казань, 1972. ⁹ И. С. Маршак, Импульсные источники света. М.—Л., 1963. ¹⁰ С. Дэйшман, Научные основы вакуумной техники, М., 1964. ¹¹ С. Мерфессель, Тонкие пленки, их изготовление и измерение, М.—Л., 1963. ¹² L. P. Levine, T. E. Ready, E. G. Bernal, J. Appl. Phys., v. 38, № 1 (1967).