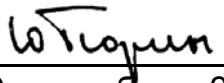


УТВЕРЖДАЮ

Декан ЕНМФ

 Ю.И. Тюрин
« 19 » ноября 2008 г.

Н.Н. Никитенков, В.Д. Хоружий

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫХОДА ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА МЕТОДАМИ ТЕРМОГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Основы анализа поверхности твердых тел и тонких пленок»
для студентов IV курса, обучающихся по направлению 010700
«Физика», специальности «Физика конденсированного состояния»

УДК 539.211/(076.5)
ББК 22.37:24.5я73
Н62

Никитенков Н.Н.

Н62 Исследование выхода изотопов водорода методами термогазо-выделения: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Основы анализа поверхности твердых тел и тонких пленок» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 010700 «Физика», специальности «Физика конденсированного состояния» / Н.Н. Никитенков, В.Д. Хоружий. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 46 с.

ISBN 5-98298-345-4


УДК 539.211/(076.5)
ББК 22.37:24.5я73

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
к изданию методическим семинаром кафедры
общей физики ЕНМФ
«10» октября 2007 г.

Зав. кафедрой ОФ ЕНМФ

доктор физико-математических наук  И.П. Чернов

Председатель учебно-методической
комиссии

 В.В. Ларионов

Рецензент

Доктор физико-математических наук,
декан факультета естественных наук и математики ТПУ
Ю.И. Тюрин

ISBN 5-98298-345-4

© Никитенков Н.Н., Хоружий В.Д., 2008
© Томский политехнический университет, 2008
© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2008

1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

История исследований эмиссии атомов и молекул из поверхности твердых в вакуум при различных воздействиях насчитывается многие десятилетия. Но лишь в последние 30–40 лет, благодаря бурному техническому прогрессу, в частности, прогрессу вакуумной техники, на основе этих исследований удалось создать тонкие спектроскопические методы, позволяющие получать информацию о характеристиках твердых тел и о механизмах изменений этих характеристик при различных технологических процессах [1–14]. К числу таких методов относится десорбционная спектроскопия, и, в частности, спектроскопия газовой выделенности при термическом и радиационном воздействии на твердые тела. Именно эти методы представлены в настоящих методических указаниях. Правильная интерпретация данных, получаемых в экспериментах по термо- и радиационно-стимулированному газовой выделенности, требует от экспериментатора знания физических процессов, протекающих в образце при указанных воздействиях. Поэтому в настоящем разделе рассмотрены основные теоретические представления лежащие в основе десорбционной спектроскопии. Изложение основано на материалах [1, 3–5].

1.1. Термоионная эмиссия

Термоионную эмиссию (ТЭ), то есть эмиссию атомных частиц с поверхности твердого тела при его нагревании до значительных температур следует рассматривать, как совокупность двух явлений: *термодесорбция* (ТД) + *поверхностная ионизация* (ПИ).

1.1.1. Термодесорбция (ТД)

Частицы, адсорбированные на поверхности и атомы самой поверхности, обладают определенной энергией связи с поверхностью. Процесс, в котором атом или молекула адсорбата получает от тепловых колебаний атомов поверхности энергию достаточную, чтобы уйти из адсорбционной потенциальной ямы и покинуть поверхность называется термической десорбцией. Увеличение температуры поверхности приводит к увеличению скорости десорбции, а десорбированные частицы могут быть обнаружены в газовой фазе (в вакуумной камере) при помощи обычных масс-спектрометров. Естественно, изучение зависимости скорости десорбции от температуры может дать информацию об энергии связи адсорбата (или, более точно, об энергии десорбции). Эксперимен-

тально наблюдалось, что скорость газовой выделения заметно меняется с температурой, и, кроме того, может существовать несколько температур, при которых она достигает относительных максимумов. В предположении, что все адсорбированные атомы или молекулы занимают идентичные места и не взаимодействуют друг с другом, скорость десорбции описывается выражением:

$$r_d = -d\Theta/dt = k_n \Theta^n = k_n^0 \Theta^n \exp(-E_d/k_B T), \quad (1)$$

где E_d – энергия активации десорбции, n – порядок кинетики десорбции, а k_n – константа скорости десорбции; k_B – постоянная Больцмана; T – температура поверхности. Соотношение (1) называют уравнением Полани-Вигнера (Polanyi-Wigner).

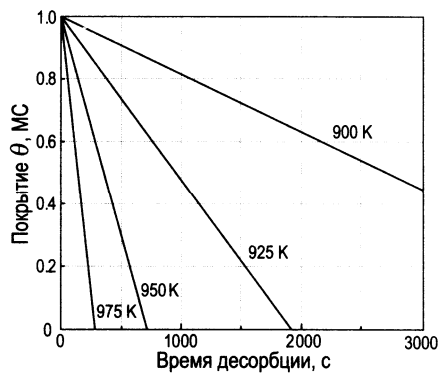
Смысл параметра E_d заключается в следующем.

Для того чтобы покинуть поверхность, адсорбированная частица (атом или молекула) должна преодолеть активационный барьер для десорбции, называемый энергией десорбции E_d . Если частицы находятся в хемосорбированном состоянии, энергия десорбции равна сумме энергии химической связи и энергии активации адсорбции: $E_d = E_a + E_{\text{хим}}$. Если частица находится на поверхности в состоянии физической адсорбции, энергия десорбции равна просто энергии активации адсорбции: $E_d = E_a$. В общем случае E_d может зависеть от величины покрытия адсорбата, тогда выражение для r_d значительно усложняется по сравнению с (1).

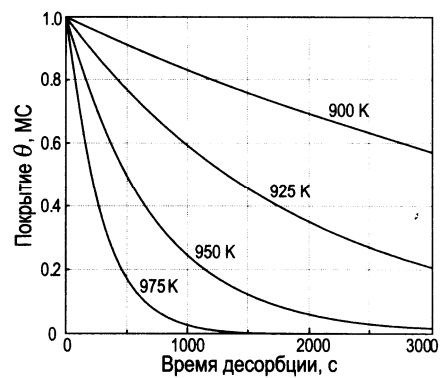
Смысл параметра n заключается в следующем. Порядок кинетики десорбции n дается величиной показателя степени в выражении (1).

1. Если $n=0$ (кинетика нулевого порядка), скорость десорбции не зависит от покрытия, то есть является постоянной при данной температуре. Кинетика нулевого порядка наблюдается в случае квазиравновесного сосуществования разреженного двумерного газа адатомов и доменов двумерной твердой фазы. Она также имеет место при десорбции из однородной многослойной пленки.

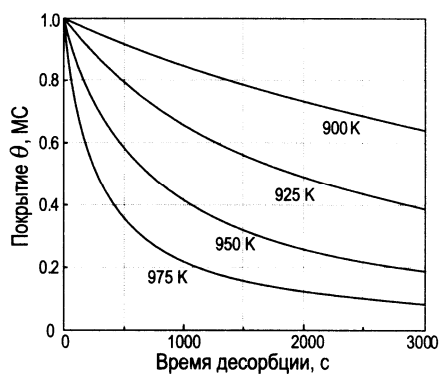
2. Если $n = 1$ (кинетика первого порядка) скорость десорбции пропорциональна Θ . Это соответствует наиболее простому случаю, когда отдельные атомы десорбируются прямо и независимо из своих адсорбционных мест. Константа скорости кинетики первого порядка k_1^0 имеет размерность частоты: с^{-1} . Эта частота, называемая *частотой попыток* (attempt frequency) ν_0 , по порядку величины соответствует частоте колебаний кристаллической решетки ($\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$). Часто используется обратная величина $\tau = 1/\nu_0$, называемая *средним временем нахождения в адсорбционном состоянии* или *средним временем жизни на поверхности*.



a



б



в

Рис. 1. Расчетные зависимости покрытия адсорбата от времени для кинетик десорбции нулевого (а), первого (б) и второго (в) порядков и разных температур. В расчетах все константы k_n предполагались равными $\nu=10^{13} \text{ c}^{-1}$, $E_d = 3 \text{ эВ}$, $\Theta_0 = 1$ монослой

3. Если $n=2$ (кинетика второго порядка) скорость десорбции пропорциональна Θ^2 . Это случай ассоциированной молекулярной десорбции, когда десорбирующаяся молекула образуется из двух радикалов, занимающих изначально отдельные адсорбционные места. Следует отметить, что в реальности сложные кинетики могут приводить к различным порядкам десорбции, включая нецелые. Наиболее общие случаи зависимости изменения величины покрытия адсорбата от времени, рассчитанные для кинетики десорбции, проиллюстрированы на рис. 1.

Для нулевого порядка кинетики (рис. 1, *a*) зависимость величины покрытия от времени дается выражением:

$$\Theta = \Theta_0 \left(1 - \frac{k_0^0 \exp(-E_d/k_B T)}{\Theta_0} t \right), \quad (2)$$

размерность константы $[k_0^0] = [\text{монослой/секунда}]$, $\Theta_0 = 1$ монослой.

Для кинетики первого порядка (рис. 1, *б*):

$$\theta = \theta_0 \exp[k_1^0 \exp(-E_d/k_B T) \cdot t], \quad (3)$$

размерность константы $[k_1^0] = [1/\text{секунда}]$.

Для кинетики второго порядка (рис. 1, в):

$$\theta = \frac{\theta_0}{1 + k_2^0 \exp(-E_d/k_B T) \cdot t}, \quad (4)$$

размерность константы $[k_2^0] - [1/\text{монослой} \cdot \text{секунда}]$.

Зависимость потока десорбированных частиц от угла и кинетической энергии

В идеале в условиях теплового равновесия дифференциальный поток десорбирующихся молекул должен подчиняться максвелловскому распределению по скоростям, а углы вылета должны подчиняется закону косинуса, то есть должно быть справедливо выражение:

$$dr_d = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^3 \cos \vartheta d\vartheta \quad (5)$$

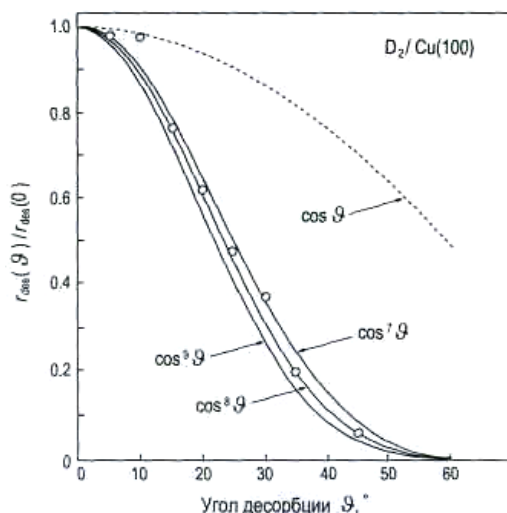


Рис. 2. Распределение по углам потока молекул D_2 , десорбирующихся с поверхности $Cu(100)$, нагретой до 1000 К. Экспериментальные данные следуют закону $\sim \cos^8 \vartheta$, а не $\cos \vartheta$ распределения Максвелла (пунктирная линия) [2]

Эксперимент, однако, показывает, что отклонения от зависимости (5) могут быть существенными. Так, в случае наличия сопутствующей активационной адсорбции распределение потока десорбции по углам более острое в нормальном направлении по сравнению с предсказываемым законом косинуса, а средняя энергия десорбированных молекул выше, чем можно ожидать из соотношения (5) для данной температуры подложки. Яркий пример такого поведения дает десорбция молекул D_2 с поверхности $Cu(100)$ (рис. 2). Как видно из кривых, показанных на этом рисунке, угловое распределение потока D_2 следует закону $\sim \cos^8 \vartheta$. В общем случае закон распределения десорбированных частиц по углам может быть представлен как $\cos^n \vartheta$, где n может принимать значения в интервале от 1 до 10. Распределение десорбированных молекул D_2 по энергии более узкое, чем распределение Максвелла, и соответствует

значительно более высокой средней энергии молекул для той же температуры 1000 К.

1.1.2. Поверхностная ионизация (ПИ)

ПИ – образование ионов в процессе термической десорбции частиц с поверхности твёрдого тела. Путём ПИ могут образовываться положительные и отрицательные ионы (последние, если частица обладает *сродством к электрону*) атомов, молекул, радикалов и ассоциатов (последние образуются присоединением к молекуле атома, не входящего в состав молекулы). ПИ – термически равновесный процесс, испарившиеся частицы имеют больцмановское распределение по энергии с температурой T распределения, равной температуре твёрдого тела.

ПИ была открыта в 1923 году И. Ленгмюром и К.Х. Кингдоном. На основании формулы Саха они получили выражение для степени ионизации атомов Cs в заполненном парами Cs цилиндрическом диоде с анодом в виде накаливаемой вольфрамовой проволоки:

$$\alpha^+ = \frac{n^+}{n^0} = A_+ \exp\left[\frac{e(\varphi - V)}{kT}\right], \quad (6)$$

где n^+ и n^0 – число положительных ионов и общее число атомов в полости диода; A_+ – отношение статистических весов состояний положительных ионов и атомов; e – элементарный заряд; $e\varphi$ – работа выхода электрона из стенки полости; V – потенциал ионизации атома; T – температура стенок полости диода. Соотношение (6) называется формулой Саха–Ленгмюра.

ПИ с образованием отрицательных ионов была обнаружена позднее. В этом случае степень ионизации определяется выражением аналогичным предыдущему:

$$\alpha^- = \frac{n^-}{n^0} = A_- \exp\left[\frac{e(S - \varphi)}{kT}\right], \quad (7)$$

здесь n^- и n^0 – число отрицательных ионов и общее число атомов в определенном рассматриваемом процессе; A_- – отношение статистических весов состояний отрицательных ионов и атомов; $e\varphi$ – работа выхода электрона; S – сродство атома к электрону, T – температура.

Для практического использования важна ПИ частиц на открытых поверхностях, в условиях отбора ионного тока при действии внешних электрических полей, ускоряющих ионы в направлении от поверхности. При этом ионизация также может быть термически равновесной, если за время жизни частиц на поверхности между ними и твёрдым телом устанавливается тепловое равновесие. В этом случае под степенью

ПИ понимают отношение числа заряженных частиц к числу нейтральных того же химического состава в испаряющемся потоке частиц и применяют для нахождения α^\pm соотношения статистической термодинамики, учитывая, что ускоряющее поле уменьшает теплоту испарения ионов. При величине напряжённости E поля у поверхности получено:

$$\alpha^\pm = \begin{cases} A_+ \exp \left[\frac{e(\varphi - V + \sqrt{eE})}{kT} \right] \\ A_- \exp \left[\frac{e(S - \varphi + \sqrt{eE})}{kT} \right] \end{cases}. \quad (8)$$

В присутствии поля значения α^\pm могут быть значительно большей, чем в отсутствие поля. В случае частиц сложного состава (молекул, ассоциатов) в (8) V – первый адиабатический потенциал ионизации; A_\pm – отношение полных статистических сумм состояний заряженной и нейтральной частиц при температуре T .

Так как величина α^\pm характеризует зарядовое равновесие в уходящем с поверхности потоке частиц, она не зависит от способа поступления частиц на поверхность, которые могут быть следующими:

- 1) поступать на поверхность из окружающего пара, в виде атомных и молекулярных потоков,
- 2) быть частицами поверхностного слоя самого твёрдого тела,
- 3) быть чужеродными частицами, предварительно нанесёнными на поверхность,
- 4) быть примесями, диффундирующими из объёма твердого к поверхности.

В условиях теплового равновесия в слое частиц на поверхности различия в способах поступления частиц сказываются лишь на температурных и временных зависимостях поступающих и испаряющихся потоков и, соответственно, ионных токов. Обычно принято разделять термически равновесную ионизацию на нагретых поверхностях на ПИ (первые два способа) и на термоионную эмиссию (3-й, 4-й способы). Однако такое разделение отражает лишь различие способов поступления первичных частиц к ионизирующей поверхности, поэтому факт регистрации ионов при любом из указанных способов можно называть термоионной эмиссией.

В стационарных условиях при поступлении частиц извне поток ν поступающих частиц сорта i равен испаряющемуся ($\nu = \nu_\pm + \nu_0$; ν_\pm – испаряющиеся потоки положительных и отрицательных ионов;

v_0 – испаряющийся поток нейтральных частиц), так что при $T = \text{const}$ и $v = \text{const}$ на поверхности устанавливается равновесное покрытие $\Theta(T, v)$ первичными частицами; потоки v_+ и v_- , и, соответственно, ионные токи постоянны во времени:

$$v_{\pm} = \Theta C \exp(-E_{D\pm}/kT), \quad v_0 = \Theta D \exp(E_{D0}/kT), \quad (9)$$

где $E_{D\pm}$, E_{D0} – энергии, необходимые для десорбции частиц, а C и D – слабо зависящие от T множители. Для вычисления плотностей j стационарных ионных токов вводят коэффициент ПИ: $\beta_{\pm} = v_{\pm}/v$, показывающий, какая часть поступающего потока частиц ионизируется, $\beta_{\pm} = \alpha_{\pm}/(1 + \alpha_{\pm})$.

В случае первичных частиц сложного состава (молекулы, ассоциаты) поток v к поверхности может превращаться в несколько видов (i) вторичных частиц в результате диссоциации, химических реакции и т. д. Его можно представлять состоящим из i потоков v_i и считать ионизацию частиц каждого вида независимой. При этом v_i и v связаны соотношением $v_i(T, E) = \gamma_i(T, E)v$, где γ_i – коэффициент выхода реакции на поверхности по i -му каналу. В общем случае $j_{\pm i} = ev(1-R)\gamma_i\beta_i$, где R – коэффициент отражения первичных частиц от поверхности. Подставляя β_i , получим:

$$J_i^+ = \frac{ev(1-R)\gamma_i}{1 + A_{i+}^{-1} \exp\left[\left(V_i - \varphi_i - \sqrt{eE}\right)/kT\right]} \quad (10a)$$

$$J_i^- = \frac{ev(1-R)\gamma_i}{1 + A_{i-}^{-1} \exp\left[e\left(\varphi - S_i - \sqrt{eE}\right)/kT\right]} \quad (10б)$$

Для ПИ атомарных потоков $R = 0$, $\gamma = 1$.

Для трудноионизируемых элементов ($\alpha \ll 1$) выражения (10) упрощаются:

$$j_i^+ = ev(1-R)\gamma_i A_{i+} \exp\left[e\left(\varphi - V_i + \sqrt{eE}\right)/kT\right] \quad (11a)$$

$$j_i^- = ev(1-R)\gamma_i A_{i-} \exp\left[e\left(S_i - \varphi + \sqrt{eE}\right)/kT\right] \quad (11б)$$

Измеряя j , можно найти каждую из входящих в (10)–(11) величин. На этом основаны поверхностно-ионизационные методы исследований поверхности твёрдого тела и процессов взаимодействия частиц с твёрдым телом.

В случае $\alpha \gg 1$, когда $e\left(\varphi - V_i + \sqrt{eE}\right) \gg kT$ и $e\left(S_i - \varphi + \sqrt{eE}\right) \gg kT$ плотность ионного тока $j_{\pm i} \approx ev(1-R)\gamma_i$.

1.2. Десорбционная спектроскопия

Для определения порядка кинетики и энергий десорбции используют два основных экспериментальных метода:

- изотермический метод;
- метод программирования температуры.

1.2.1. Изотермический метод

В изотермическом методе (который также называют изотермической десорбционной спектроскопией) температуру образца быстро поднимают и поддерживают при фиксированном значении температуры T_S в ходе эксперимента, то есть процесс десорбции происходит в изотермических условиях. В эксперименте измеряют скорость десорбции или покрытие адсорбата, как функцию времени. По форме измеренных зависимостей можно определить порядок кинетики n и величину константы скорости k_n (см. рис. 1 и формулы 2–4). Имея набор зависимостей, измеренных при различных температурах, можно получить величину десорбционной энергии E_d из наклона зависимости Аррениуса: $\ln k_n$ от $1/T_S$.

В качестве примера, на рис. 3 и 4 приведены результаты экспериментального исследования термической десорбции в системе Ag/Si(111). На рис. 3 показаны кинетические зависимости Θ_{Ag} от времени, аппроксимированные набором кинетик нулевого порядка. Исходная поверхность представляет собой поверхностную фазу Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag с покрытием Ag в 1 монослой (МС), на которой располагаются трехмерные островки Ag. Сначала десорбция происходит из островков Ag, а когда они исчерпываются, то из фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag. Уменьшение покрытия Ag приводит к появлению доменов фазы Si(111) 3×1 -Ag с покрытием $1/3$ МС Ag. При дальнейшем отжиге происходит десорбция из фазы 3×1 -Ag, которая продолжается до тех пор, пока не десорбируются все атомы Ag и не восстановится чистая поверхность Si(111) 7×7 .

Кинетики нулевого порядка указывают на то, что десорбция Ag происходит из двумерного газа адатомов Ag, которые отрываются от края доменов «твердой» фазы (то есть островков Ag или некоторой поверхностной фазы Ag/Si(111)). Каждый случай (островки Ag, фаза $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag и фаза 3×1 -Ag) характеризуется своей константой скорости десорбции. Наклон зависимостей Аррениуса этих констант скорости (рис. 4) дает следующие величины энергий десорбции: 1,47 эВ для трехмерных островков Ag, 2,78 эВ – для фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag и 2,99 эВ – для фазы 3×1 -Ag.

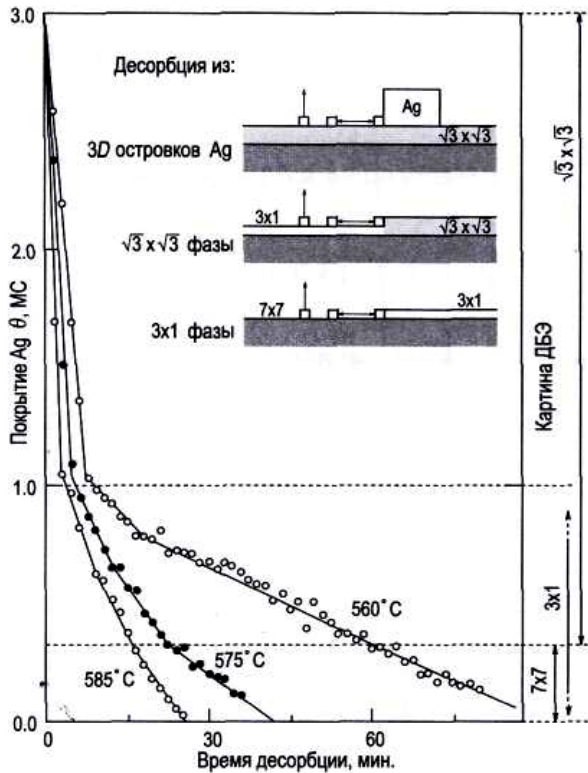


Рис. 3. Изменение покрытия Ag на поверхности Si(111) в ходе изотермической десорбции, проводимой при температуре 560 °С, 575 °С и 585 °С.

Десорбция представлена набором кинетик нулевого порядка с константами скорости, зависящими от структуры поверхности. Картины, наблюдаемые в ходе десорбции, указаны на правой панели. На вставке проиллюстрирован механизм десорбции, соответствующий кинетике нулевого порядка [2]

1.2.2. Метод программирования температуры

В этом методе температура образца со слоем адсорбата монотонно увеличивается согласно заданной программе, а увеличение давления, вызванное десорбцией адсорбата, одновременно регистрируется как функция температуры. Общая связь между скоростью десорбции адсорбата и его парциальным давлением в вакуумной камере описывается уравнением откачки:

$$-A \frac{d\theta}{dt} = \frac{V}{k_B T} \left(\frac{dp}{dt} + \frac{S}{V} p \right), \quad (12)$$

где A – площадь поверхности образца, V – объем камеры, p – парциальное давление адсорбата, S – скорость откачки.

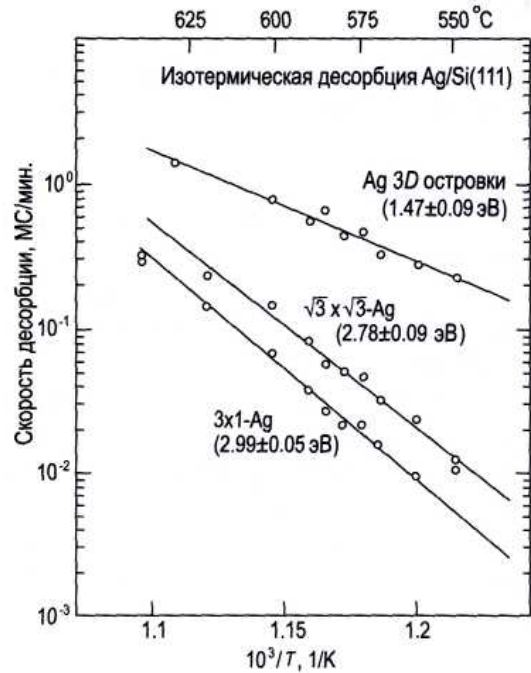


Рис. 4. Графики Аррениуса скоростей десорбции атомов Ag из каждой фазы в системе Ag/Si(111).

Скорости десорбции получены из наклона соответствующих отрезков на кинетических зависимостях на рис. 3

В зависимости от соотношения величин скорости десорбции и скорости откачки выделяют два возможных режима получения данных.

- Если скорость откачки очень мала, скорость нарастания давления пропорциональна скорости десорбции: $(dp/dt \propto d\Theta/dt)$, как видно из выражения (12). Этот режим называют *мгновенной десорбцией* (flash desorption), и он достаточно редко используется на практике. Его возможное применение – оценка общего количества адсорбата.

- Если скорость откачки очень велика, то давление пропорционально скорости десорбции: $(p \propto d\Theta/dt)$. Это наиболее часто используемый режим, и названия *температурно-программированная десорбция* (ТПД) (temperature programmed desorption (TPD)) и *термическая десорбционная спектроскопия* (ТДС) (thermal desorption spectroscopy (TDS)) обычно относятся именно к этому конкретному режиму. Последующее рассмотрение относится только к этому режиму ТПД.

1.2.3. Определение энергии активации десорбции

В большинстве экспериментов методом ТПД применяется линейный рост температуры:

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (13)$$

где t – время, а β – скорость роста температуры (обычно порядка 1–10 К/с).

Из соотношений (1) и (13) следует:

$$p \propto -\frac{d\theta}{dt} = \frac{k_n^0 \theta^n}{\beta} \exp(E_{des}/k_B T) \quad (14)$$

Общий вид зависимости $p(T)$, описываемой соотношением (14), можно представить себе следующим образом. При низких температурах экспоненциальный член пренебрежимо мал, следовательно, очень мала и скорость десорбции. При достаточно высоких температурах скорость десорбции быстро увеличивается, следуя росту экспоненциального члена. Однако неизбежное уменьшение покрытия адсорбата в ходе десорбции замедляет рост скорости десорбции, пока она не обращается в ноль, когда адсорбат полностью испарится. В результате на зависимости $p(T)$ наблюдается пик при определенной характеристической температуре T_m .

В общем случае температура пика T_m зависит от энергии десорбции, порядка кинетики, начального покрытия адсорбата и так далее. Для случая кинетики первого порядка и в предположении, что E_d и ν_1 не зависят от покрытия, Редхед (Redhead) установил приблизительное соотношение между E_d и T_m :

$$E_d = k_B T_m \left(\ln \frac{\nu_1 T_m}{\beta} - 3,64 \right) \quad (15)$$

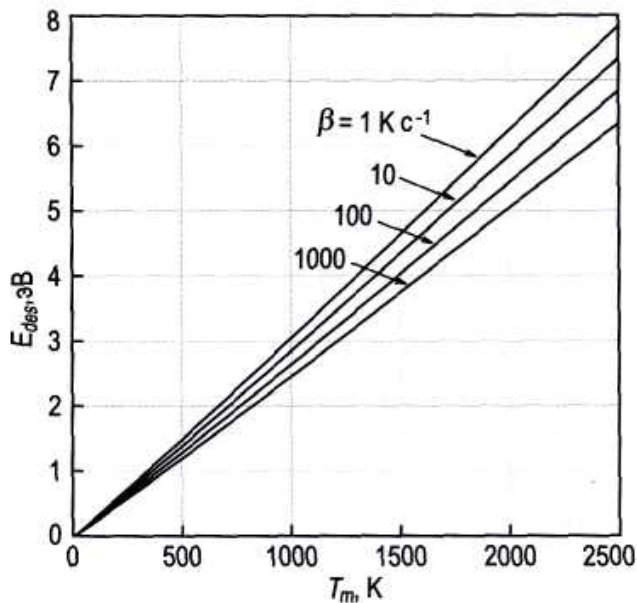


Рис. 5. Энергия десорбции E_d как функция температуры пика T_m на спектре ТПД для кинетики десорбции первого порядка и линейного роста температуры $T(t) = T_0 + \beta t$ в предположении, что $\nu_1 = 10^{13} \text{ c}^{-1}$

График соотношения (15) для $\nu_1 = 10^{13} \text{ c}^{-1}$ и $\beta = 1, 10, 100$ и 1000 K/c показан на рис. 5. Он предоставляет удобную возможность для оценки величины E_{des} из данных ТПД. Однако при этом надо помнить, что получаемый результат зависит от предположения о величине ν_1 . Форма кривых ТПД, как функция начального покрытия адсорбата, содержит информацию о порядке кинетики десорбции.

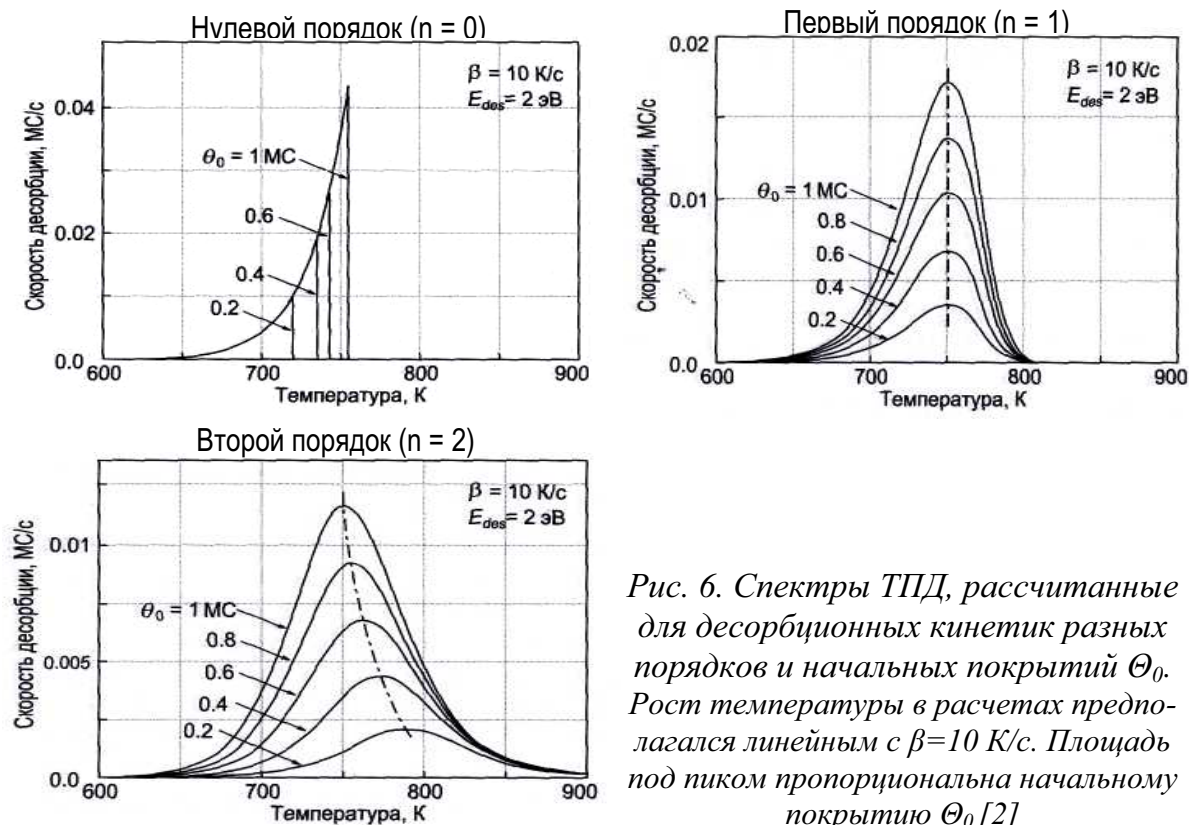


Рис. 6. Спектры ТПД, рассчитанные для десорбционных кинетик разных порядков и начальных покрытий θ_0 . Рост температуры в расчетах предполагался линейным с $\beta = 10 \text{ K/c}$. Площадь под пиком пропорциональна начальному покрытию θ_0 [2]

В качестве примера на рис. 6 показан набор идеальных спектров ТПД для рассчитанных кинетик нулевого, первого и второго порядков. Можно выделить следующие характерные черты указанных кинетик. Для кинетики *нулевого порядка* ($n = 0$) кривые для всех начальных покрытий имеют общий передний фронт и резко убывают при температурах выше T_m ; температура пика T_m смещается в сторону более высоких температур при росте начального покрытия Θ_0 .

Для кинетики *первого порядка* ($n = 1$) пик имеет характерную асимметричную форму; температура пика T_m остается неизменной при увеличении Θ_0 .

Для кинетики *второго порядка* ($n = 2$) пик имеет почти симметричную форму; температура пика T_m смещается в сторону более низких температур при увеличении Θ_0 . Экспериментальные спектры ТПД для Au на W(110) представлены на рис. 7. При начальном покрытии Au менее ~ 1 МС наблюдается единственный пик около 1430 К (показан сплошной линией на рис. 7). Когда покрытие Au превышает ~ 1 МС, появляется второй пик в районе 1300 К (показан пунктирной линией на рис. 7).

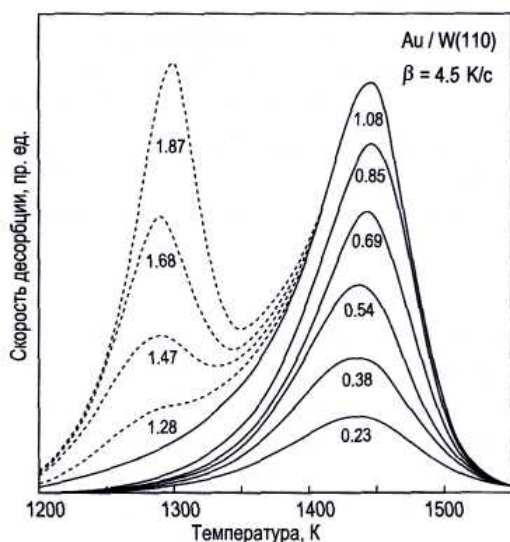


Рис. 7. Спектры ТПД для Au на W(110). Высокотемпературный пик соответствует десорбции первого монослоя атомов Au, низко-температурный пик соответствует десорбции второго монослоя Au. Цифры у кривых начальное покрытие Au в единицах МС [2]

Таким образом, высокотемпературный пик соответствует атомам Au первого монослоя, связанным с подложкой W(110), а низкотемпературный пик соответствует атомам Au второго монослоя, расположенным на атомах Au первого слоя. Форма пика для второго монослоя указывает на кинетику нулевого порядка, а форма пика для первого монослоя соответствует кинетике первого порядка с постоянными величинами E_{des} и ν_1 в диапазоне покрытий от 0,2 МС до 0,8 МС, но с некоторыми отклонениями при более низких и более высоких покрытиях.

1.3. Нетермическая десорбция

Существует набор десорбционных явлений, в которых определяющую роль играет не температура. Наиболее важные из них, с точки зрения анализа материалов и технологий, следующие:

- электронно-стимулированная десорбция;
- фотодесорбция;
- десорбция ионным ударом;
- полевая десорбция.

1.3.1. Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД)

Кинетический механизм ЭСД

Типичные значения энергий, используемых в спектроскопии ЭСД, лежат в диапазоне сотен эВ (~500 эВ и ниже). Кинетическую энергию ΔE передаваемую атому при столкновении с электроном, можно оценить на основе теории столкновений по формуле:

$$\Delta E = E_0 \frac{4m_e m_a \cos^2 \theta}{(m_a + m_e)^2}, \quad (16)$$

где m_a и m_e – массы атома и электрона, E_0 – энергия налетающего электрона, θ – угол рассеяния.

На основании (16) для атомов водорода, бомбардируемых электронами с энергией 100 эВ, $\Delta E \sim 0,2$ эВ. Но уже при энергиях электрона ~10 кэВ, энергия, переданная электронами атому водорода может составлять ~10–20 эВ, что вполне достаточно для его удаления с поверхности после упругого столкновения первичного электрона с атомом образца, расположенным под поверхностным слоем. Таким образом, одним из эффективных механизмов ЭСД водорода при энергиях электронов выше 10 кэВ, является *прямая передача импульса от первичного электрона атому водорода*. Подробнее об этом механизме см. [3].

Заметим, что при энергиях первичных электронов выше 10 кэВ, очень эффективны процессы ионизации внутренних оболочек атомов в твердом теле, в результате которых появляются как вторичные электроны, возникающие в результате ионизации, так и Оже-электроны. Общее число тех других может существенно превышать число первичных электронов, а их энергия вполне достаточна, чтобы при столкновении с атомами водорода, расположенными на поверхности, выбить их за пределы твердого тела.

Механизмы ЭСД, основанные на возбуждении электронной системы адсорбата

Известны два таких механизма. По имени разработчиков первый из них называют механизмом Мензеля–Гомера–Редхеда (Menzel–Gomer–Redhead), а второй – механизмом Кнотека–Фейбельмана (Knotek–Feibelman) [3].

Механизм Мензеля–Гомера–Редхеда схематически проиллюстрирован на рис. 8, который показывает потенциальные кривые для адсорбированной частицы в основном состоянии (нижняя кривая) и в ионизованном (или возбужденном) состоянии (верхняя кривая). На большом расстоянии от поверхности кривые разделены энергией ионизации (возбуждения) частиц в свободном состоянии. Электронно-стимулированная ионизация (возбуждение) адсорбированных частиц означает переход с нижней на верхнюю кривую, как показано вертикальной стрелкой на рис. 8, а.

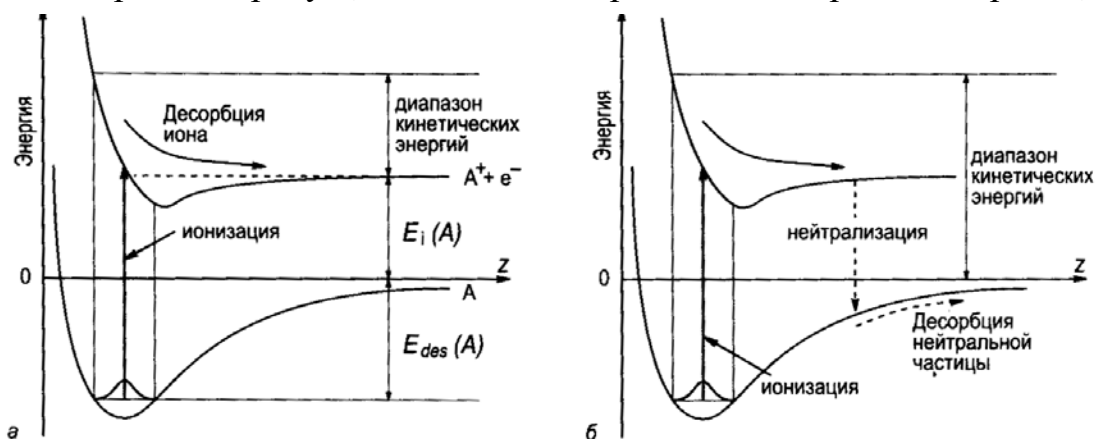


Рис. 8. Диаграммы потенциальной энергии, иллюстрирующие процессы, участвующие в электронно-стимулированной десорбции адсорбированных частиц: а – в виде ионов; б – в виде нейтральных частиц в соответствии с моделью Мензеля–Гомера–Редхеда [2]

Переход «вертикальный», так как за время быстрого электронного перехода положение адсорбированной частицы остается неизменным. Как видно, если переход происходит в область отталкивания на верхней кривой, то частица может десорбироваться в виде иона или возбужденного атома (или молекулы) с кинетической энергией, находящейся в диапазоне, указанном на рис. 8, а. Однако, на своем пути от поверхности ион имеет конечную вероятность нейтрализоваться (соответственно возбужденные частицы имеют конечную вероятность вернуться в невозбужденное состояние). В результате частица возвращается на энергетическую кривую основного состояния, но с избыточной кинетической энергией, запасенной за время, когда она была в ионизированном (возбужденном) состоянии (рис. 8, б). Если кинетическая энергия достаточно высока, то частица десорбирует в нейтральном невозбужденном состоянии с кинетической энергией, указанной на рис. 8, б.

Механизм Кнотека–Фейбельмана относится к электронно-стимулированному разложению ионных кристаллов с преимущественной десорбцией анионов. На рис. 9 этот механизм проиллюстрирован для случая оксида TiO_2 . На первой ступени процесса в результате электронного удара образуется электронная вакансия на глубоком уровне металла.

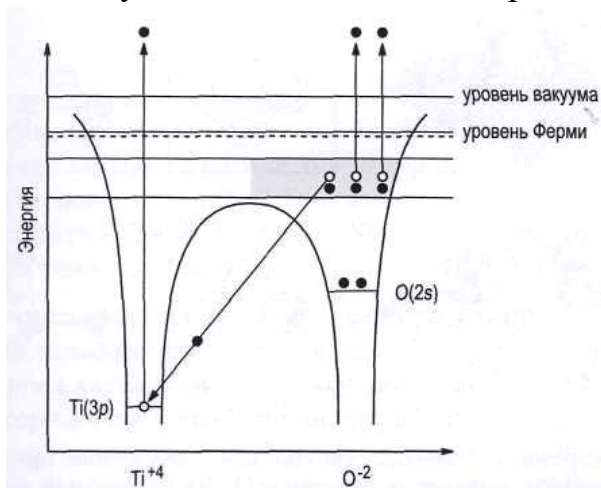


Рис. 9. Энергетическая диаграмма для TiO_2 , иллюстрирующая механизм электронно-стимулированной десорбции Кнотека-Фейбельмана [2]

электронного удара образуется электронная вакансия на глубоком уровне металла. В ионном кристалле у атомов металла нет валентных электронов и заполнение вакансии возможно только в результате *межатомного оже-процесса*, при котором вакансия заполняется электроном от атома кислорода и при этом испускается оже-электрон. Из-за потери двух электронов атом кислорода становится нейтральным. При двукратном оже-процессе атом кислорода становится ионом O^+ , который окружен положительно заряженными атомами металла и потому легко десорбируется с поверхности.

Распределение по углам ионов и нейтральных частиц, генерируемых в процессе ЭСД, отражает геометрию связей адсорбированных частиц, так как они десорбируются приблизительно вдоль направления связи, разрываемой в результате возбуждения.

1.3.2. Фотодесорбция

Электронное возбуждение может быть вызвано фотонами соответствующей энергии и процесс фотодесорбции в целом подобен электронно-стимулированной десорбции. Однако сечение ионизации для фотонов обычно меньше, чем для электронов. При использовании интенсивного пучка фотонов невозможно избежать нагрева образца и часто невозможно четко разделить фотодесорбцию и обычную термическую десорбцию.

1.3.3. Десорбция ионным ударом

Энергетические ионы (например, ионы Ar^+ с энергией 100 эВ) при столкновении с образцом передают свою кинетическую энергию атомам поверхности, вызывая их десорбцию. Это известные процессы прямого выбивания атомов ионами и ионного распыления, подробно рассмотренные, например, в [1, 2].

1.3.4. Полевая десорбция

Сильные электрические поля с напряженностью порядка 10^8 В/см могут также вызывать десорбцию атомов и молекул с поверхности. Такие процессы используются для получения изображений в полевом ионном микроскопе и для некоторых атомных манипуляций с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Механизм полевой десорбции и ее приложения рассмотрены в [1, 2, 5].

2. СХЕМА И ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТЕРМО- И РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОГО ВЫХОДА ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА

Схема установки приведена на рис. 9. В составе установки можно условно выделить следующие системы:

1. Высоковакуумная система.
2. Системы радиационного воздействия на образец (электронная пушка, устройство измерения тока электронов).
3. Система управления нагревом образца и измерения его температуры.
4. Система управления разверткой масс-спектрометра и записи сигнала с вторичного электронного умножителя (ВЭУ).

2.1. Высоковакуумная система

В состав высоковакуумной системы установки, позволяющей достигать предельного (минимального) давления 10^{-6} Па, входят:

- камера нагрева образца 2, служащая для помещения в вакуум и нагрева образца при исследовании термостимулированного газовыделения;
- камера масс-спектрометра 7, в которой размещаются устройства масс-спектрометра МХ-7304: ионизатор 6, анализатор 8; вторичный электронный умножитель 9;
- шлюзовое устройство 14, позволяющее производить замену образца без разгерметизации масс-спектрометра;
- высоковакуумные вентили 15 и затвор 17, позволяющие разгерметизировать отдельные части вакуумной системы, без разгерметизации других частей;
- средства откачки: форвакуумный насос НВР-2М (не схеме не показан) и 2 магниторазрядных насоса 16 (НОРД-250 и НОРД-100);
- камера электронной пушки 21;
- позиции 1 и 18 схемы указывают места для установки исследуемых образцов: при исследовании термостимулированного газовыделения – 1, при исследовании радиационно-стимулированного газовыделения – 18.

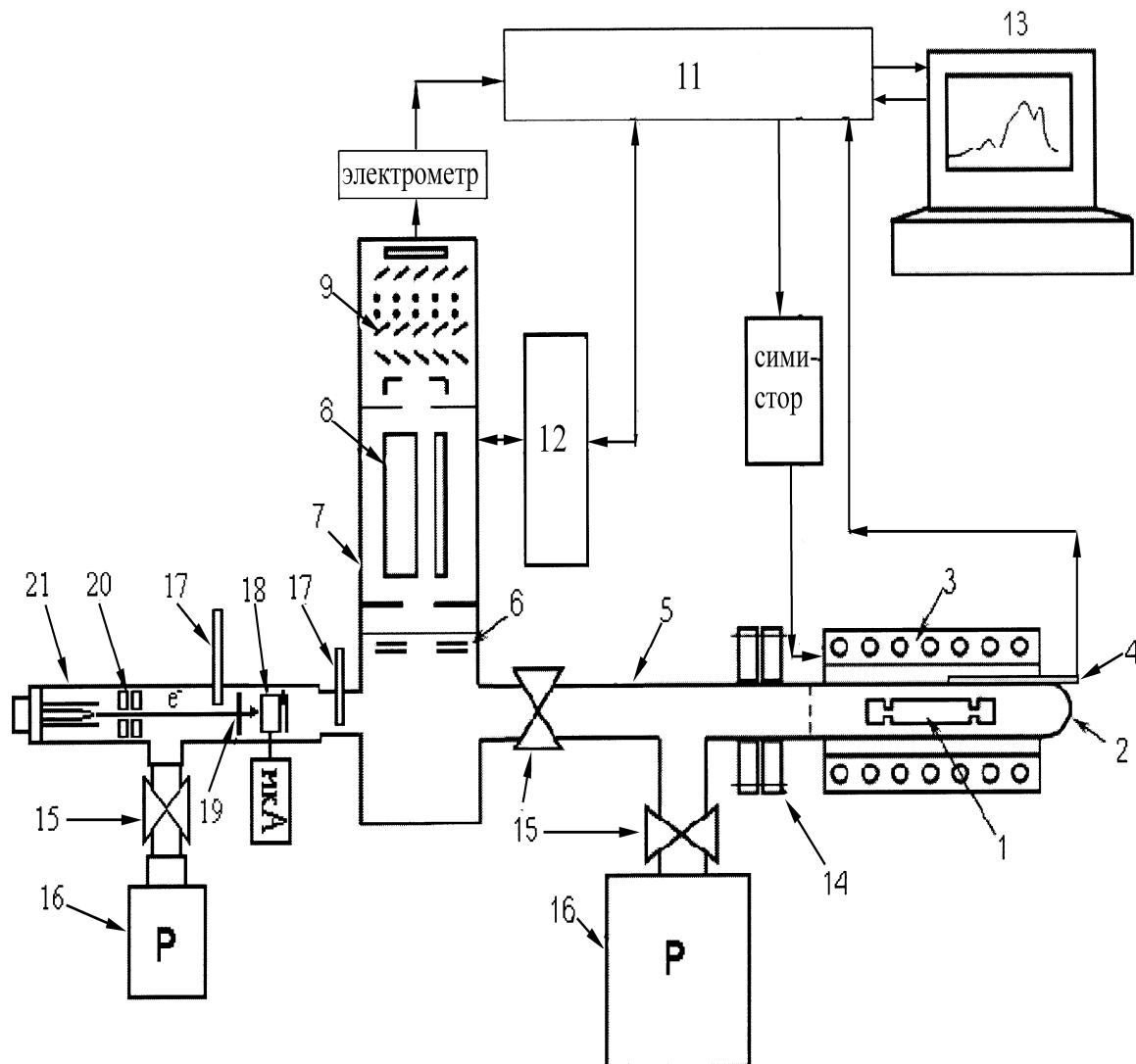


Рис. 9. Схема вакуумной части установки для исследования термо- и радиационно-стимулированного газовыделения:

- 1, 18 – исследуемый образец; 2 – камера нагрева образца; 3 – нагреватель;
 4 – термопара; 5 – вакуумная система; 6 – ионизатор; 7 – масс-спектрометр МХ-7304;
 8 – масс-анализатор; 9 – вторичный электронный умножитель (ВЭУ-2А);
 11 – система автоматизации; 12 – блок управления масс-спектрометром;
 13 – компьютер; 14 – шлюз; 15 – вакуумный вентиль; 16 – магнито-разрядный насос;
 17 – затвор; 19 – флажок (вольфрамовая фольга); 20 – фокусирующая система;
 21 – катодный блок электронной пушки

2.2. Система радиационного воздействия на образец

Система радиационного (как электронного, так и рентгеновского) воздействия на образец состоит из высоковакуумной электронной пушки и системы измерения тока электронов.

Высоковакуумная электронная пушка обеспечивает получение электронного пучка с энергиями 10–100 кэВ при токе в пучке 1–150 μA и состоит из:

- блока фокусировки электронного пучка 20;
- высоковакуумного катодного блока 21;

и, не показанных на схеме:

- системы нагрева катода;
- высоковольтной системы ускорения электронов.

Система измерения тока электронов состоит из флажка 19 и микроамперметра (на рисунке не показано). Флажок 19 позволяет без нарушения вакуума закрыть исследуемый образец от воздействия электронного пучка и измерить ток в пучке;

2.3. Система управления нагревом образца и измерения температуры образца

Данная система состоит из симистора (см. рис. 9), нагревателя 3 и термопары 4, управляемых системой автоматизации 11, которая в свою очередь, управляется программой Project, размещенной в компьютере 13. Нагреватель 3 представляет собой кварцевую печь, состоящую из кварцевой трубки, на которую намотана спираль из нихрома, закрытая теплоизолятором (асбест); кварцевая печь надевается на камеру нагрева образца 2, представляющую собой цилиндрическую трубку из нержавеющей стали, присоединенную вакуумплотно к вакуумной системе. Между печью и камерой нагрева образца помещается термопара 4. Система автоматизации 11 позволяет производить линейный нагрев образцов от 20 до 1100 °С с заданной скоростью от 0,1 до 5 град/с., и одновременно, с той же скоростью фиксировать температуру с термопары 4.

2.4. Система управления разверткой масс-спектрометра и записи сигнала с вторичного электронного умножителя

Данная система служит для управления разверткой масс-спектрометра МХ-7304 7 и для отслеживания интенсивностей линий масс-спектра ионов, попадающих в ВЭУ-2А 9 при термостимулированном газовыделении. Система состоит из электрометрического усилителя (на схеме «электрометр»), блока управления масс-спектрометром 12, системы автоматизации 11, управляемой программой Project, размещенной в компьютере 13. Система позволяет: а) записывать полный спектр масс (от 1 до 250 а.е.м.) газов содержащихся в камере масс-спектрометра 7, с разрешением 1М; б) одновременно и непрерывно отслеживать от 1 до 6-ти масс (любых из состава масс-спектра), выделяющихся из образца газов в процессе облучения или нагрева. Шаг измерений при этом может варьироваться от 1 до 100 точек в секунду.

2.5. Используемых средства откачки и их устройство

В установке предусмотрены 3 ступени откачки для получения высокого вакуума:

1. Откачка от атмосферного давления до $P \sim 10^{-1}$ Па производится форвакуумным насосом НВР-2М ротационно-лопастного типа.
2. От $P \sim 10^{-1}$ до $P \sim 10^{-3}$ Па криогенным цеолитовым насосом.
3. От $P \sim 10^{-3}$ до $P \sim 10^{-8}$ Па магниторазрядными насосами НОРД-100 и НОРД-250

Ротационные лопастные насосы. Эти насосы широко используются для откачки систем от атмосферного давления до 10^{-1} Па. Они также используются как вспомогательные насосы для турбомолекулярных насосов. Принцип работы ротационного насоса проиллюстрирован на рис. 10. Ротор вращается по часовой стрелке. Газ попадает во входной порт и оказывается захваченным в объем между пластинами ротора и статором. В результате вращения эксцентрически установленного ротора газ сжимается, а затем выталкивается в атмосферу через выпускной клапан. В насосе для уплотнения и смазки используется специальное вакуумное масло. Чтобы избежать обратного выброса паров масла, на входном порту может быть установлена ловушка, охлаждаемая жидким азотом.

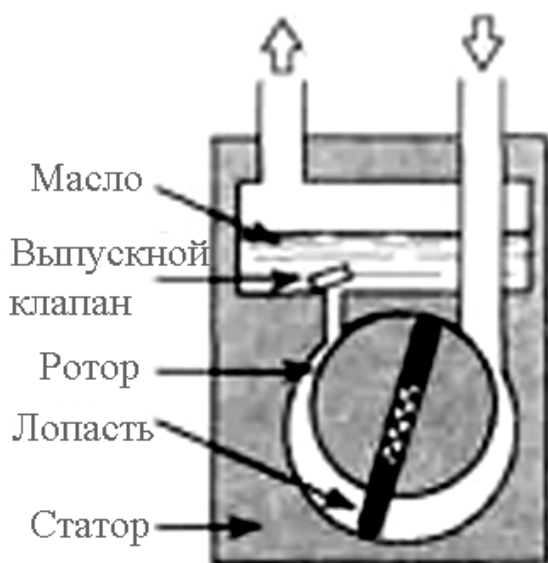


Рис. 10. Иллюстрация принципа действия ротационного лопастного насоса

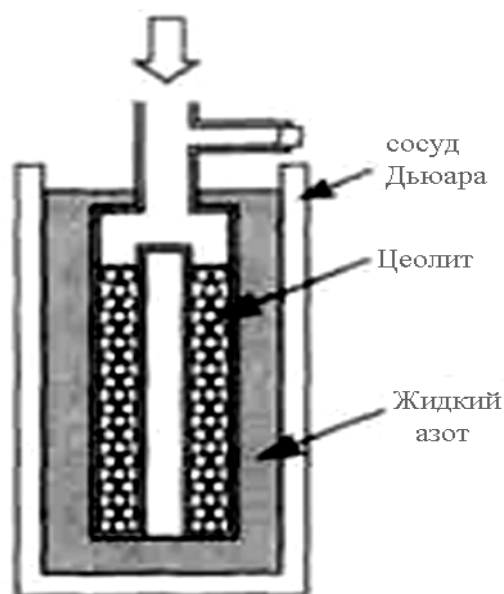


Рис. 11. Схематическая диаграмма, показывающая внутреннее устройство цеолитового насоса

Криогенные цеолитовые насосы. Их обычное применение – предварительная откачка СВВ систем с магниторазрядными и ионными насосами, в которых давление редко поднимается до атмосферного. Они эффективно откачивают систему от 10 до $\sim 10^{-2}$ Па. Цеолитовый насос содержит гранулы цеолита в замкнутом объеме (рис. 11). Значительное увеличение сорбционной способности цеолита при охлаждении стенок насоса жидким азотом составляет принцип откачки. Для удобства работы обычно используют два насоса один за другим (предварительная откачка с помощью первого насоса и откачка до предельных давлений с помощью второго). После завершения цикла откачки цеолит восстанавливают простым прогревом, при этом абсорбированные газы выпускаются в атмосферу через выпускной клапан.

Магниторазрядные насосы. В основе действия магниторазрядного насоса лежит поглощение газов титаном, распыляемым при высоковольтном разряде в магнитном поле. Одиночная разрядная ячейка насоса (рис. 12) образована двумя титановыми катодными пластинами и анодом из нержавеющей стали.

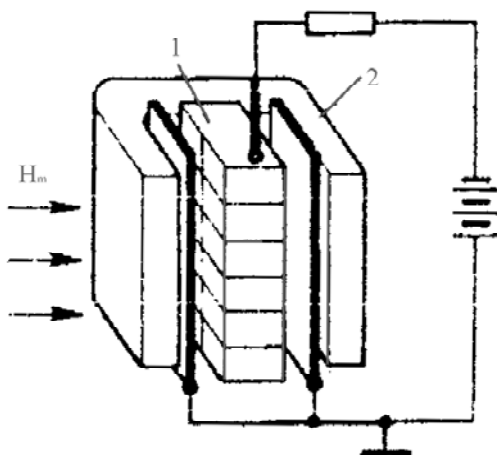


Рис. 12. Схема разрядной ячейки:
1 – пористый анод; 2 – катодные пластины

Разрядная ячейка помещена в магнитное поле, перпендикулярное плоскости катодов. При подаче на электроды разрядной ячейки высокого напряжения (положительного на анод по отношению к катодам в насосах НЭМ или отрицательного на катоды по отношению к аноду в насосах НОРД) в ячейке возникает газовый разряд в широкой области низких давлений. Образующиеся в разряде положительные ионы газа ускоряются электрическим полем к катодам и внедряются в них, при этом происходит распыление материала катода (титана) и осаждение его на стенках анода и других поверхностях насоса. Откачное действие насоса определяется внедрением ионов газа в материал катода (ионной откачкой) и поглощением остаточных газов распыленным титаном (сорбционной откачкой). В зависимости от производительности магниторазрядные насосы содержат десятки и сотни разрядных ячеек, которые объединяются в электроразрядные блоки, помещенные в корпус из нержавеющей стали. Магнитное поле напряженностью 700 Э создается оксидно-бариевыми магнитами, расположен-

ными с внешней стороны корпуса. Насос обезгаживается прогревом при температуре 400–500 °С.

Благодаря отсутствию в насосах нагретых и движущихся деталей, а также рабочей жидкости они обладают высокой надежностью, большим сроком службы (десятки тысяч часов), просты в обслуживании и не выходят из строя при аварийном попадании атмосферы в вакуумную систему. Насосы позволяют оценивать давление в системе по разрядному току. Они работают в области высокого и сверхвысокого вакуума и дают возможность получить предельное остаточное давление $1 \cdot 10^{-8}$ Па.

Таблица 2

Относительная быстрота откачки газов магниторазрядными насосами

Газ	Быстрота откачки, %	Газ	Быстрота откачки, %
Водород	270	Оксид углерода	85
Метан	270	Двуокись углерода	85
Аммиак	170	Кислород	55
Пары воды	130	Гелий	11–20
Воздух	100	Аргон	1–4
Азот	100		

3. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ НАСЫЩЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ВОДОРОДОМ

Для насыщения исследуемых образцов атомами водорода используется экспериментальная установка, представленная на рис. 13. Установка изготовлена из молибденового стекла, отдельные элементы которой соединены друг с другом вакуумноплотно с помощью бензиновой горелки.

Экспериментальная установка состоит из вакуумной части, источника атомарного водорода, нагревателя и термопары с милливольтметром для измерения температуры образца.

Вакуумная часть установки состоит из форвакуумного насоса 18, проточного реактора 19, в который помещается исследуемый образец 31, системы получения, очистки и хранения молекулярного водорода, измерителя вакуума, системы вакуумных кранов и соединительных трубок. В качестве материала для изготовления отдельных элементов вакуумной части использовалось, как уже отмечалось, молибденовое стекло, обладающее высокими механическими свойствами и хорошей термо-

стойкостью. Только один элемент установки изготовлен из кварцевого стекла – это реактор. Необходимость в кварцевом стекле для реактора обусловлена нагревом образца, в зависимости от его материала, до высоких температур (в ряде случаев до $\sim 500\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$).

Молекулярный водород в данной установке получается электролитическим способом с помощью электролизера *12* и собирается в накопительных резервуарах *13* и *14*. Получаемый электролитический водород обладает достаточно высокой степенью чистоты по отношению к другим газам, однако в нем присутствуют пары воды. Следовательно, такой водород необходимо осушать, что обеспечивается вымораживающей ловушкой *16*, представляющей собой змеевик, помещенный в дьюар с жидким азотом. Замороженные пары воды, накапливаемые в ловушке в процессе эксперимента, после его окончания удаляются откачкой через краны *10* и *11*. Молекулярный кислород, выделяемый в процессе работы электролизера, можно или накапливать в резервуаре *15* или через кран *9* выпускать в атмосферу. Через этот же кран в систему, если это будет необходимо по замыслу эксперимента, можно вводить посторонний газ.

Форвакуумный насос *18* обеспечивают в системе вакуум $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Измерение вакуума осуществляется вакуумметром *4* (ВТ-2А) с датчиком *3* (ЛТ-2), предварительно прокалиброванным с помощью укороченного манометра Мак-Леода.

Основным узлом вакуумной части является проточный реактор *19*.

Реактор представляет собой кварцевую трубку диаметром 25 мм и длиной 500 мм с фланцами *22* и *23*, изготовленными из нержавеющей стали. Фланцы и кварцевая трубка имеют вакуумно-плотные соединения, способные обеспечить вакуум $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Присоединение реактора к вакуумной части установки выполнено переходами *25* и *26* из ковара. Фланец *22* с крышкой *24* образуют шлюз, через который в реактор доставляется исследуемый образец *31*. Вакуумно-плотное соединение крышки *24* с фланцем *22* обеспечивается с помощью уплотняющего кольца из витона.

Нагрев образца осуществляется с помощью наружного цилиндрического нагревателя *20*. Регулируемое напряжение на нагревателе обеспечивает источник питания *21*. Атомарный водород, взаимодействующей с поверхностью образца, получается с помощью высокочастотного разряда в молекулярном водороде. Для этого используется генератор высокой частоты (ГВЧ) *29*, напряжение которого подается на электроды *30*, охватывающие кварцевую трубку с наружной ее стороны

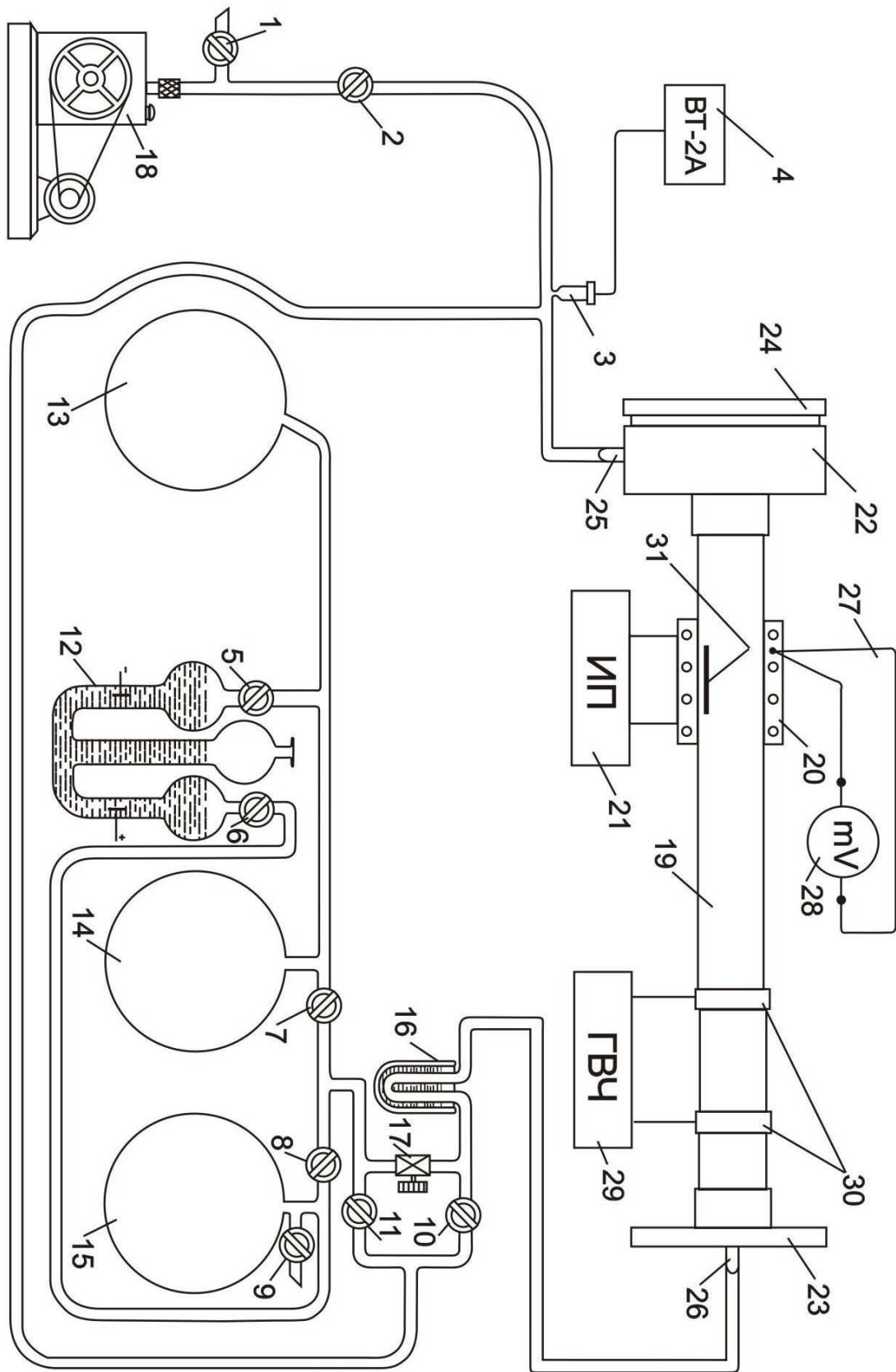


Рис. 13. Схема экспериментальной установки для насыщения образцов водородом

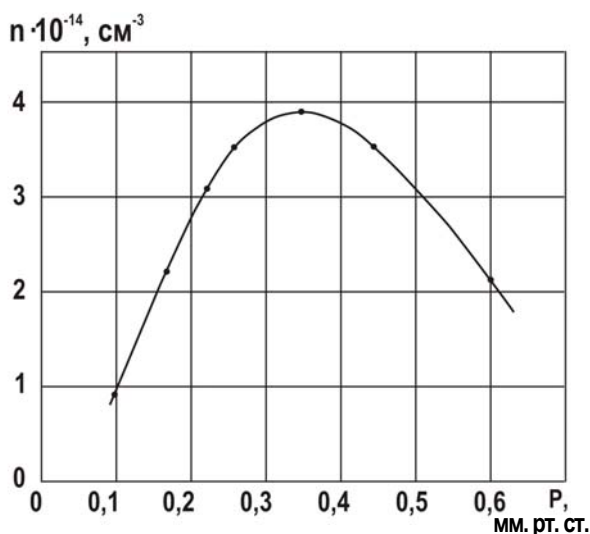


Рис. 14. Зависимость концентрации атомов водорода от давления газа в реакторе при передаваемой в разряд мощности 30 Вт

Концентрация атомов водорода в области расположения исследуемого образца зависит от расстояния образца до зоны разряда, выходной мощности ВЧ-генератора и общего давления газа в реакторе. Зависимость концентрации атомов водорода от давления газа в реакторе при передаваемой в разряд мощности 30 Вт и заданном расположении образца в реакторе относительно зоны разряда показана на рис. 14.

3.1. Подготовка экспериментальной установки для получения молекулярного водорода

После проверки экспериментальной установки на вакуум ее необходимо подготовить для получения и накопления молекулярного водорода. Для этого при открытых кранах 5–9 в электролизер 12 через его средний патрубков заливают электролит, представляющий дистиллированную воду, в которую предварительно добавляют 2 % серной кислоты (H_2SO_4). Уровень электролита в электролизере должен доходить до центра шаров левого и правого его патрубков. Заметим, что электролит заливается в электролизер один раз на очень продолжительный (до 1000 часов) период его работы. Спустя это время в электролизер можно добавлять лишь дистиллированную воду, причем до прежнего уровня. Затем всю вакуумную систему, в том числе и накопительные резервуары 13 и 14, необходимо «промыть» молекулярным водородом. Для этого при закрытых кранах 1, 2, 5, 6, 8, и открытых – 7, 9–11 включают форвакуумный насос. Как только форвакуумный насос войдет в рабочий режим (это определяется по издаваемому им звуку), постепенно, очень и очень медленно (чтобы насос не «захлебнулся») открывают кран 2. Когда кран 2 полностью открыт, включают вакуумметр ВТ-2А, после чего его переключатель диапазонов измерения вакуума устанавливают на диапазон

10^{-3} мм рт. ст. Затем переключатель режимов «ток накала-измерение» устанавливают на режим «ток накала» и, вращая ручку реостата, устанавливают ток накала 120 мА, после чего переключатель режимов переводят в положение «измерение». Поскольку при заправке электролизера электролитом вся экспериментальная установка была заполнена воздухом, то на первый раз ее откачка происходит достаточно долго (примерно полтора-два часа). Одновременно с откачкой установки на электроды электролизера от регулируемого источника питания (на схеме он не показан) подают постоянное напряжение. Рабочее напряжение на электролизере не должно превышать 25 В. В процессе работы электролизера необходимо постоянно следить за уровнем электролита в патрубке, где находится отрицательный электрод (на нем выделяется водород). Нельзя допускать, чтобы этот уровень опускался ниже самого электрода. Как только расстояние от уровня электролита до отрицательного электрода окажется равным 1,5–2 см, электролизер необходимо выключить. После того как показания вакуумметра достигнут значения ~ 80 мВ, всю вакуумную систему, в том числе и накопительные резервуары, начинают «промыть» водородом. Для этого кран 2 закрывают, а кран 5 медленно и осторожно чуть-чуть приоткрывают. При этом уровень электролита в трубке с отрицательным электродом поднимается, а в средней трубке и в трубке с положительным электродом – опускается. Если по неосторожности кран 5 будет открыт резко, то электролит будет переброшен в накопительные резервуары 13 и 14, но это аварийная ситуация. Как только расстояние от уровня электролита до положительного электрода окажется равным 1,5–2 см, кран 5 необходимо закрыть. Теперь вся система оказывается заполненной водородом и частично воздухом, который до начала включения электролизера находился между уровнем электролита в трубке с отрицательным электродом и краном 5. После этого кран 2 вновь очень медленно открывают и производят откачку системы до прежнего значения 80 мВ по шкале вакуумметра на диапазоне 10^{-3} мм рт. ст. Вновь включают электролизер и дают ему возможность работать пока уровень электролита, как и в предыдущем случае, не окажется на расстоянии 1,5–2 см от отрицательного электрода. В этот момент электролизер выключают, кран 2 закрывают, а кран 5 чуть-чуть приоткрывают и опять заполняют систему водородом, в котором еще присутствует некоторое количество воздуха, однако его концентрация на этот раз будет существенно меньше. Необходимо учесть, что дальнейшее приоткрывание крана 5 всякий раз необходимо прекращать, как только через него в систему начинает поступать водород, что всегда заметно по перемещению уровня электролита вверх в трубке с отрицательным электродом и вниз – в трубке с положи-

тельным электродом и в среднем патрубке. Как и ранее, кран 5 необходимо закрыть при расстоянии между уровнем электролита и положительным электродом около 1,5–2 см. Затем систему вновь откачивают до прежнего показания вакуумметра, одновременно получая водород для последующего заполнения им системы. Этот цикл (откачка системы – заполнение ее водородом и вновь откачка) необходимо повторить не менее 10-и раз. При этом между уровнем электролита в трубке с отрицательным электродом и краном 5 воздух будет полностью вытеснен, а само это пространство будет заполнено исключительно молекулярным водородом.

После промывки системы водородом и последующей ее откачки до показаний по вакуумметру 80 мВ кран 7 накопительных резервуаров 13 и 14 необходимо закрыть и приступить к получению и накоплению водорода в этих резервуарах, необходимого уже для проведения самого эксперимента по насыщению образцов. При этом насос можно не выключать, но можно и выключить, однако после выключения насоса кран 2 необходимо закрыть, а кран 1 открыть. Заметим, что после «промывки» системы водородом установка всегда готова для дальнейших действий, связанных с насыщением образцов водородом.

3.2. Порядок получения и накопления водорода

1. Включить электролизер на время, в течение которого расстояние между уровнем электролита и отрицательным электродом станет равным 1,5 – 2 см. В этот момент электролизер выключить.

2. Спустя 2–3 мин после выключения электролизера, открывая очень и очень медленно кран 5, перепустить водород из электролизера в резервуары 13 и 14. При этом необходимо следить, чтобы расстояние между уровнем электролита и положительным электродом было не меньше 1,5–2 см. Заметим, что пауза между выключением электролизера и открыванием крана 5 необходима для того, чтобы пузырьки кислорода, выделяющегося на положительном электроде, не попадали в резервуары 13 и 14 при их заполнении водородом, а освобождаясь из электролита, через краны 6 и 9 уходили в атмосферу.

3. Перепустив выделившуюся на отрицательном электроде порцию водорода в накопительные резервуары, опять включаем электролизер и выполняем последовательность действий, описанных в п. 2. Эти действия выполняем до тех пор, пока резервуары 13 и 14 не будут полностью заполнены водородом. При полностью заполненных резервуарах водородом положение уровня электролита при открытом кране 5 изменяться не будет.

Насыщение образцов водородом

1. Если при получении водорода форвакуумный насос не был выключен, то его следует выключить и заполнить систему воздухом при закрытых кранах 5, 7 и 8. Для напуска в систему воздуха необходимо открыть кран 1.

2. Открыть крышку 24 реактора 19. Крышка закреплена с помощью четырех винтов. Эти винты необходимо полностью вывернуть.

3. Поместить в реактор образец 31. Он должен находиться по центру нагревателя, как показано на рис 1. В качестве образца в данной работе используется палладий или цирконий.

4. Установить крышку реактора на прежнее место и плотно прижать с помощью четырех винтов.

5. Закрыть краны 1 и 2 и включить форвакуумный насос.

6. Как только насос войдет в рабочий режим, постепенно открыть кран 2, включить вакуумметр и откачать реактор до давления, соответствующего показанию вакуумметра на диапазоне измерений 10^{-3} мм рт. ст., равном 80 мВ.

7. Залить в ловушку 16 жидкий азот. В процессе эксперимента азот будет испаряться, поэтому его непрерывно необходимо будет доливать.

8. Закрыть краны 10 и 11 и открыть кран 7. При этом водород из накопительных резервуаров через игольчатый натекатель 17 заполнит всю систему, в том числе и реактор. Давление в системе после напуска водорода резко увеличится.

9. Установить на вакуумметре диапазон измерений 10^{-1} мм рт. ст. и ток накала на этом диапазоне 120 мА, после чего переключатель «ток накала-измерение» перевести в положение «измерение».

10. С помощью игольчатого натекателя 17 установить давление водорода в системе на диапазоне 10^{-1} мм рт. ст., соответствующего показанию вакуумметра, равном 40 мВ, что соответствует давлению газа в реакторе $\sim 0,3$ мм рт. ст.

11. Включить электролизер и непрерывно пополнять накопительные резервуары водородом так как в процессе эксперимента он будет постепенно расходоваться. При этом руководствоваться правилами, изложенными в разделе 3.

12. Включить источник питания 21 нагревателя 20. При этом необходимо плавно увеличивать напряжение на нагревателе, но оно не должно быть выше 30 В. Величина напряжения в каждом конкретном случае задается преподавателем.

13. С помощью термопары 27 по шкале милливольтметра 28 необходимо следить за температурой образца. Температура образца, как и напряжение на нагревателе, зависит от материала образца и задается преподавателем.

14. После установления необходимой для данного образца температуры с помощью генератора высокой частоты 29 и наружных электродов 30 создается разряд в молекулярном водороде. При этом в межэлектродном пространстве генерируется атомарный водород, который, распространяясь по реактору, достигает до образца и частично проникает в него. При том расположении образца в реакторе и электродов, которое реализовано в экспериментальной установке, мощности генератора, равной 30 Вт и давлении водорода, указанном в п. 10, концентрация атомов водорода над образцом равна $\sim 3,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

15. При установившихся температуре образца и концентрации атомов водорода насыщать образец водородом в течение времени, заданном преподавателем.

16. По истечении времени насыщения образца атомарным водородом источник питания нагревателя выключить, но генератор высокой частоты не выключать.

17. Как только образец охладится до комнатной температуры, кран 7 закрыть. Выключить генератор высокой частоты и форвакуумный насос. Затем открыть кран 1. При этом система заполнится атмосферным воздухом и, следовательно, можно открыть крышку реактора.

18. Достать из реактора насыщенный водородом образец и отправить его для исследования в рабочую камеру масс-спектрометра.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ

ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ИЗ МЕТАЛЛОВ

Задания

1. Освоить процедуру получения высокого вакуума в части установки, предназначенной для изучения термостимулированного газовыделения.

2. Освоить процедуру записи спектров масс остаточной атмосферы и температурных спектров выхода заданных масс с помощью масс-спектрометра МХ-7403М.

3. Освоить процедуру обработки спектров масс и температурных спектров с помощью программы OriginPro7.5.

4. Интерпретировать спектры масс и температурные спектры.

5. Разложить сложные температурные спектры H_2 на составляющие с помощью программы FunctionMinimize (см. описание в Приложение 2) и рассчитать энергии связи водорода в образцах.

Процедура подготовки к измерению и измерения спектров масс остаточных газов и температурных спектров ТСГВ

Получение высокого вакуума

В данной установке камера масс-спектрометра разгерметизируется только в экстренных случаях (замена катода ионного источника, ремонт), которые могут не происходить годами. Высокий вакуум ($\sim 10^{-6}$ Па) поддерживается постоянно путем ежедневной откачки магниторазрядным насосом НОРД-250. Поэтому приведенный ниже порядок подготовки к измерениям, вообще говоря, упрощенный, не учитывающий порядка получения высокого вакуума в камере масс-спектрометра.

Малейшие отступления от порядка получения высокого вакуума и измерений чреваты серьезными аварийными ситуациями, требующими больших затрат сил и времени на их устранение!!!

1. Нажать кнопку «Включение форвакуумного насоса».
2. Включить терморазрядный вакуумметр ВИТ – 1А.
3. Открыть форвакуумные вентили.
4. Откачать форлинию до 70 делений (~ 1 Па) по милливольтметру вакуумметра ВИТ – 1А.
5. Открыть вентиль камеры прогрева и откачать камеру нагрева образца до 70 делений по милливольтметру вакуумметра ВИТ – 1А.
6. Закрыть вентиль камеры прогрева и одновременно открыть вентиль, соединяющий камеру прогрева образца с масс-спектрометром.
7. Откачать систему до предельного вакуума ($\sim 10^{-6}$ Па).

Измерение спектра масс остаточных газов и спектра ТСГВ

После получения предельного вакуума для измерений спектров ТСГВ необходимо проделать следующие операции в следующей строго определенной последовательности.

1. Включить стойку масс-спектрометра в следующем порядке:
 - а) блок питания ВЭУ;
 - б) блок нагрева катода;
 - в) блок делителя УПТ;
 - г) блок индикации масс-спектров;
 - д) блок управления разверткой;
2. Прогрев блоков а) – д) производить в течение ~ 20 мин.
3. Установить ток катода 0,5 мА.
4. Установить напряжение на ВЭУ 2,4 кВ.
5. Включить компьютер.
6. Включить систему автоматизации (тумблер на черном блоке).

7. Записать масс-спектр остаточных газов. Для этого:
 - а) открыть программу «Проект»;
 - б) в окнах «начало-конец» и «шаг» установить требуемые преподавателем значения;
 - в) для сохранения результатов измерения щелкнуть левой кнопкой мыши на кнопке интерфейса «Масса»;
 - г) в открывшемся окне «Сохранить как» выбрать требуемую папку и задать имя файла, в который запишется масс-спектр. Нажать кнопку «Сохранить», начнется запись масс-спектра;
 - д) записать масс-спектр, при необходимости запись масс-спектра можно прекратить нажатием кнопки «Стоп» интерфейса.
8. Произвести отслеживание интенсивности выбранных масс. Для этого:
 - а) в масс-спектре выбрать требуемые массы путем нажатия правой кнопки мыши на максимумах линий масс-спектра;
 - б) щелчком левой кнопки мыши выбрать в колонке «График» опцию «Температура». При этом активируется кнопка «Температура»;
 - в) в окнах «начало», «конец» задать диапазон требуемых температур, в окне «шаг» – требуемый шаг измерений температуры;
 - г) нажать кнопку «Температура»;
 - д) в открывшемся окне «Сохранить как», выбрав требуемую папку, задать имя файла, в который запишется температурный спектр ТСГВ. После нажатия кнопки «Сохранить», начнется запись спектра;
 - е) записать температурный спектр, при необходимости запись спектра можно прекратить нажатием кнопки «Стоп» интерфейса.

Выключение установки

При выключении установки в целях предотвращения аварийных ситуаций необходимо выполнить в строго определенной последовательности следующие операции.

1. Закрыть программу «Проект».
2. Выключить блок автоматизации.
3. Закрыть высоковакуумный вентиль, отсекающий камеру нагрева от масс-спектрометра.
4. Снять высокое напряжение с ВЭУ.
5. Убрать накал катода.
6. Выключить блоки стойки масс-спектрометра в том же порядке, что и при включении.
7. Закрыть форвакуумные вентили.
8. Выключить форвакуумный насос.
9. Выключить термодарный вакуумметр ВИТ – 1А

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ИЗУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННО- И ТЕРМО- СТИМУЛИРОВАННОГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ИЗ МЕТАЛЛОВ

Задания

1. Освоить процедуру получения высокого вакуума в части установки, предназначенной для изучения радиационно-стимулированного газовыделения.
2. Освоить процедуру записи спектров масс остаточной атмосферы и отслеживания интенсивности выбранных линий спектра от времени с помощью масс-спектрометра МХ-7403М и системы автоматизации.
3. Освоить процедуру обработки зависимостей выхода водородсодержащих масс от времени облучения с помощью программы OriginPro7.5.

Процедура подготовки к исследованию и исследование радиационно-стимулированного выхода водорода

Получение высокого вакуума

1. Нажать кнопку «Включение форвакуумного насоса».
2. Включить терморазрядный вакуумметр ВИТ – 1А.
3. Открыть форвакуумные вентили.
4. Откачать форлинию до 70 делений (~ 1 Па) по милливольтметру вакуумметра ВИТ – 1А.
5. Открыть вентиль камеры облучения образцов электронами и электронной пушки, откачать эти камеры до 70 делений по милливольтметру вакуумметра ВИТ – 1А.
6. Закрыть вентиль камер облучения образцов электронами и электронной пушки.
7. Включить магнитоэридный насос НОРД-100 и откачать камеры облучения образцов электронами и электронной пушки до предельного вакуума ($\sim 10^{-6}$ Па).
8. Открыть вентиль, соединяющий камеру облучения образцов с масс-спектрометром.

Облучение образцов электронами с одновременным отслеживанием выхода водорода

1. Включить стойку масс-спектрометра в следующем порядке:
 - а) блок питания ВЭУ;
 - б) блок нагрева катода;
 - в) блок делителя УПТ;
 - г) блок индикации масс-спектров;
 - д) блок управления разверткой.Прогрев блоков а) – д) производить в течение ~ 20 мин.

2. Установить ток катода 0,5 мА.
 3. Установить напряжение на ВЭУ 2,4 кВ.
 4. Включить компьютер.
 5. Включить систему автоматизации (тумблер на черном блоке).
 6. Записать масс-спектр остаточных газов. Для этого:
 - а) открыть программу «Проект»;
 - б) в окнах «начало-конец» и «шаг» установить требуемые преподавателем значения;
 - в) для сохранения результатов измерения щелкнуть левой кнопкой мыши на кнопке интерфейса «Масса»;
 - г) в открывшемся окне «Сохранить как» выбрать требуемую папку и задать имя файла, в который запишется масс-спектр. Нажать кнопку «Сохранить», начнется запись масс-спектра;
 - д) записать масс-спектр, при необходимости запись масс-спектра можно прекратить нажатием кнопки «Стоп» интерфейса.
 7. Включить электронную пушку (флажок для измерения тока электронов должен закрывать образец), для этого:
 - а) включить питание стоек электронной пушки;
 - б) потенциометром «накал катода» подать заданное напряжение на катод пушки;
 - в) потенциометром «высокое напряжение» подать заданное ускоряющее напряжение на ускоряющий электрод;
 - г) измерить ток пучка;
 - д) потенциометром «накал катода» подстроить ток пучка на заданное значение;
- Произвести отслеживание интенсивности выбранных масс. Для этого:
- а) в масс-спектре выбрать требуемые массы путем нажатия правой кнопки мыши на максимумах линий масс-спектра;
 - б) щелчком левой кнопки мыши выбрать в колонке «График» опцию «Температура». При этом активируется кнопка «Температура»;
 - в) в окнах «начало», «конец» задать диапазон требуемых температур, в окне «шаг» – требуемый шаг измерений температуры;
 - г) нажать кнопку «Температура»;
 - д) в открывшемся окне «Сохранить как», выбрав требуемую папку, задать имя файла, в который запишется температурный спектр ТСГВ. После нажатия кнопки «Сохранить», начнется запись спектра;
 - д) записать температурный спектр, при необходимости запись спектра можно прекратить нажатием кнопки «Стоп» интерфейса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитенков Н.Н. Основы изотопного, химического и структурного анализа поверхности методами атомной физики: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – 198 с.
2. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
3. Тюрин Ю.И., Чернов И.П. Аккумулирующие свойства водорода в твердом теле. – М.: Энергоатомиздат, 2000. – 285 с.
4. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. – М.: Мир, 1989.
5. Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Крёнинг М., Баумбах Х. Радиационно-стимулированный выход водорода из металлов. – Томск: Изд-во ТГУ, 2000. – 263 с.
6. Нефедов В.И., Черепин В.Т.. Физические методы исследования поверхности твердых тел. – М.: Наука, 1983.
7. Нефедов В.М. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. – М.: Химия, 1984.
8. Петров Н.Н., Аброян И.А. Диагностика поверхности с помощью ионных пучков. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1977.
9. Применение электронной спектроскопии для анализа поверхностей (под ред. И. Ибаха) – Рига: Зинатне, 1980.
10. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. 1 и 2 (под ред. Р. Бериша). – М.: Мир, 1984.
11. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. – М.: Мир, 1989.
12. Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. – Киев: Наукова думка, 1982.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МАСС-СПЕКТРОМЕТРАХ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ

Масс-спектрометр (МС), прибор для разделения ионизованных молекул и атомов по их массам, основанный на воздействии магнитных и электрических полей на пучки ионов, летящих в вакууме. В МС регистрация ионов осуществляется электрическими методами, в масс-спектрографах – по потемнению фоточувствительного слоя.

МС (рис. 1) обычно содержит устройство для подготовки исследуемого вещества 1, ионный источник 2, где это вещество частично ионизуется и происходит формирование ионного пучка. Один из основных элементов *масс-спектрометра* – масс-анализатор 3, в котором происходит разделение ионов по массам, точнее, обычно по величине отношения массы m иона к его заряду e . В приёмнике ионов 4, ионный ток преобразуется в электрический сигнал, который усиливается (усилитель 5) и регистрируется. В регистрирующее устройство 6, помимо информации о количестве ионов (ионный ток), из анализатора поступает также информация о массе ионов. Масс-спектрометр содержит системы электрического питания 8 и устройства 9, создающие и поддерживающие высокий вакуум в ионном источнике и анализаторе. Во вторичных ионных масс-спектрометрах (ВИМС) источником ионов для разделения их по массам является поверхность твердого тела, распыляемая первичным ионным пучком.

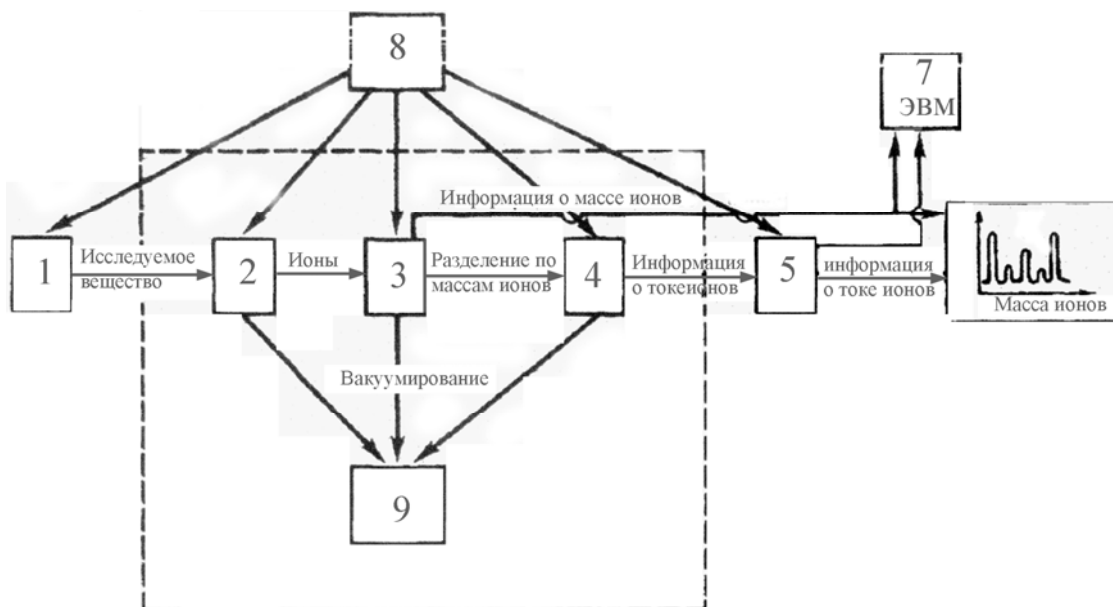


Рис. 1. Блок-схема масс-спектрометра
(пунктиром обведены части прибора, находящиеся в вакууме)

При любом способе регистрации ионов спектр масс в конечном счёте представляет собой зависимость ионного тока I от m . Например, в масс-спектре свинца (рис. 2) каждый из пиков ионного тока соответствует однозарядным ионам изотопов свинца. Высота каждого пика пропорциональна содержанию изотопа в свинце. Отношение массы иона к ширине пика δm в атомных единицах массы называется разрешающей способностью R масс-спектрометра: $R = m/\delta m$. Так как δm на разных уровнях относительно интенсивности ионного тока различна, то R также различна. Например, в области пика изотопа ^{208}Pb (рис. 2) на уровне 10% относительно вершины пика $R = 230$, а на полувысоте $R = 380$. Для полной характеристики разрешающей способности прибора необходимо знать форму ионного пика, которая зависит от многих факторов. Иногда разрешающей способностью называют значение той наибольшей массы, при которой два пика, отличающиеся по массе на единицу, разрешаются до заданного уровня. Т. к. для многих типов МС R не зависит от отношения m/e , то оба приведённых определения R совпадают. Считается, что МС с R до 10^2 имеет низкую разрешающую способность, с $R \sim 10^2 - 10^3$ – среднюю, с $R \sim 10^3 - 10^4$ – высокую, с $R \sim 10^4 - 10^5$ – очень высокую.

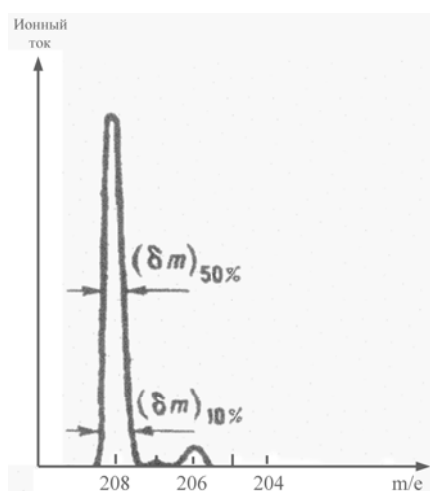


Рис. 2. Масс-спектр свинца, образующегося при распаде тория, $\delta m_{50\%}$ – ширина пика на полувысоте, $\delta m_{10\%}$ – на уровне 10% от максимальной интенсивности

Если вещество вводится в ионный источник в виде газа, то чувствительностью МС называют отношение тока, создаваемого ионами данной массы заданного вещества к парциальному давлению этого вещества в ионном источнике. Эта величина в МС разных типов лежит в диапазоне $10^{-6} - 10^{-3}$ А/мм рт. ст. Относительной чувствительностью (или пределом обнаружения) называют минимальное содержание вещества, которое ещё может быть обнаружено в смеси с помощью МС. Для разных МС, смесей и веществ она лежит в диапазоне $10^{-3} - 10^{-7}\%$. За абсолютную чувствительность принимают минимальное количество вещества в граммах, которое необходимо ввести в МС для обнаружения этого вещества.

Виды масс-анализаторов (МА)

МА, называемые также масс-сепараторами и фильтрами масс подразделяются на статические и динамические.

В статических МА для разделения ионов используются электрические и магнитные поля, постоянные или практически не изменяющиеся за время пролёта иона через прибор. Ионы с различными значениями m/e движутся в полях, создаваемых в МА по разным траекториям. В масс-спектрографах пучки ионов с разными величинами m/e фокусируются в разных местах фотопластины, образуя после проявления следы в виде полосок (входное и выходное отверстия ионного источника обычно имеют форму прямоугольных щелей). В статических МА пучок ионов с заданными m/e фокусируется на щель приёмника ионов. При плавном изменении магнитного или электрического поля в приёмную щель последовательно попадают пучки ионов с разными m/e . При непрерывной записи ионного тока получается график с ионными пиками – масс-спектр (в масс-спектрографе используются микрофотометры).

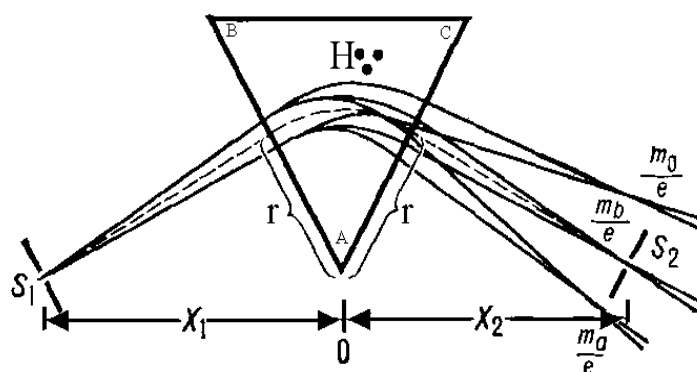


Рис. 3. Схема статического масс-анализатора с однородным магнитным полем:

ABC – область однородного магнитного поля H , перпендикулярного плоскости рисунка; тонкие сплошные линии – границы пучков ионов с разными m/e ;
 r – радиус центральной траектории ионов

В наиболее распространённом статическом МА с однородным магнитным полем (рис. 3) ионы, образованные в ионном источнике, выходят из щели шириной S_1 , в виде расходящегося пучка, который в магнитном поле разделяется на пучки ионов с разными m/e (m_a/e , m_b/e , m_c/e), причём пучок ионов с массой m_b фокусируется на щель шириной S_2 приёмника ионов. Величина m_b/e определяется выражением:

$$\frac{m_b}{e} = 472 \cdot 10^{-5} \frac{H^2 r^2}{V}, \quad (1)$$

где m_b – масса иона; e – его заряд (в единицах элементарного электрического заряда); r – радиус центральной траектории ионов (см); H – напряжённость магнитного поля (в Э); V – ускоряющий потенциал (В).

Развёртка масс-спектра производится изменением H или V . Первый метод предпочтительнее, т. к. в этом случае по ходу развёртки не изменяются условия вытягивания ионов из источника.

Разрешающая способность статических МА определяется из соотношения:

$$R = \frac{r}{\delta_1 = S_1} \quad (2)$$

где δ_1 – реальная ширина пучка в месте, где он попадает в щель приемника S_2 . Если бы фокусировка ионов была идеальной, то в случае $X_1 = X_2$ (рис. 3) σ_1 была бы в точности равна S_1 . В действительности $\sigma_1 > S_1$, что уменьшает разрешающую способность МА.

Одна из причин уширения пучка – неизбежный разброс по кинетической энергии у ионов, вылетающих из ионного источника (см. ниже). Другие причины – рассеяние ионов в анализаторе из-за столкновения с молекулами остаточного газа, а также электростатическое «расталкивание» ионов в пучке. Для ослабления влияния этих факторов применяют т. н. «наклонное вхождение» пучка в анализатор и криволинейные границы магнитного поля. В некоторых МА используют неоднородные магнитные поля, а также ионные призмы. Для уменьшения рассеяния ионов стремятся к созданию в анализаторе сверхвысокого вакуума ($p \leq 10^{-6}$ Па). Для ослабления влияния разброса по энергиям применяют МА с двойной фокусировкой, которые фокусируют на щель S_2 ионы с одинаковыми m/e , вылетающие не только по разным направлениям, но и с разными энергиями. Для этого ионный пучок пропускают через магнитное и отклоняющее электрическое поле специальной формы (рис. 4). Сделать S_1 и S_2 меньше нескольких мкм технически трудно. Кроме того, такие размеры щелей привели бы к очень малым ионным токам. Поэтому для получения $R \sim 10^3-10^4$ используют большие r , т. е. длинные ионные траектории (до нескольких метров).

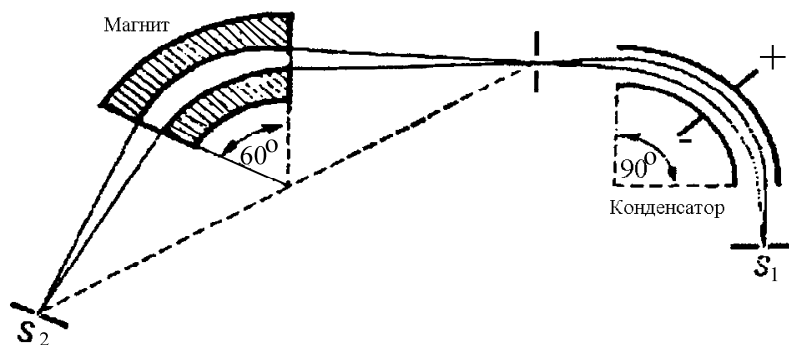


Рис. 4. Схема масс-анализатора с двойной фокусировкой.

Пучок ускоренных ионов, вышедших из щели S_1 источника ионов, проходит через электрическое поле цилиндрического конденсатора, который отклоняет ионы на 90° , затем через магнитное поле, отклоняющее ионы ещё на 60° , и фокусируется в щель S_2 приёмника коллектора ионов

В динамических МА для разделения ионов с разными m/e используют, как правило, разные времена пролёта ионами определенного расстояния и воздействие на ионы импульсных или радиочастотных электрических полей с периодом, меньшим или равным времени пролёта ионов через анализатор. Существует более 10 типов динамических масс-анализаторов: *времяпролётный, радиочастотный, квадрупольный, фарвитрон, омега-трон, магниторезонансный, циклотронно-резонансный и др.*

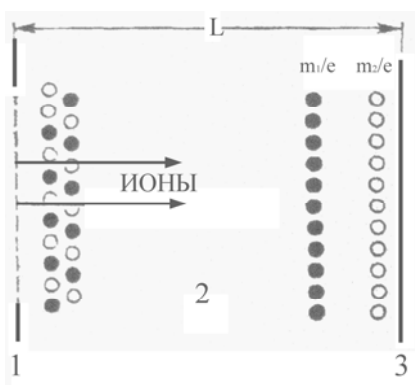


Рис. 5. Схема времяпролётного масс-спектрометра

Во времяпролётном МА (рис. 5) ионы образуются в ионном источнике и очень коротким электрическим импульсом «впрыскиваются» и в виде «ионного пакета» черед сетку 1 в анализатор 2, представляющий собой эквипотенциальное пространство. В процесс дрейфа к коллектору 3 исходный пакет «расслаивается» на несколько пакетов, каждый из которых состоит из ионов с одинаковыми m/e . Расслоение обусловлено тем, что в исходном пакете энергии всех ионов одинаковы, а их скорости и, следовательно, времени пролёта t через анализатор длиной L обратно пропорциональны величине $m^{1/2}$:

$$t = L \sqrt{\frac{m}{2eV}} \quad (3)$$

Последовательность ионных пакетов, приходящих на коллектор, образует масс-спектр, который регистрируется. Разрешающая способность $R \sim 10^3$.

В радиочастотном МА (рис. 6) ионы приобретают в ионном источнике энергию eV и проходят через систему последовательно расположенных сеточных каскадов. Каждый каскад представляет собой три плоскопараллельные сетки 1, 2, 3, расположенные на равном расстоянии друг от друга.

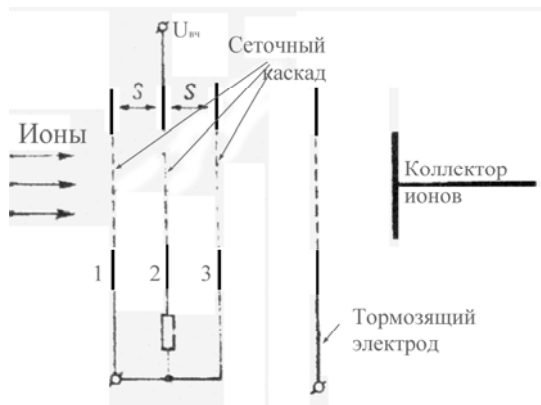


Рис. 6. Схема радиочастотного МА: ионы с определенной скоростью и, следовательно, с определенной массой внутри каскада, ускоряясь ВЧ полем, получают прирост кинетической энергии, достаточный для преодоления тормозящего поля и попадания на коллектор

К средней сетке относительно двух крайних приложено ВЧ электрическое поле $U_{вч}$. При фиксированных частоте ω этого поля и энергии ионов eV только ионы с определенным m/e имеют такую скорость, что, двигаясь между сетками 1 и 2 в полупериоде, когда поле между ними является ускоряющим для ионов, они пересекают сетку 2 в момент смены знака поля и проходят между сетками 2 и 3 также в ускоряющем поле. Таким образом, они получают максимальный прирост энергии и попадают на коллектор. Ионы других масс, проходя эти каскады, либо тормозятся полем, т. е. теряют энергию, либо получают недостаточный прирост энергии и отбрасываются в конце пути от коллектора высоким тормозящим потенциалом U_3 . В результате на коллектор попадают только ионы с определённым m/e . Масса таких ионов определяется из соотношения:

$$m = a \frac{V}{s^2 \omega^2}, \quad (4)$$

где a – постоянная прибора, s – расстояние между сетками. Перестройка анализатора на регистрацию ионов других масс осуществляется изменением либо начальной энергии ионов, либо частоты поля ω .

В квадрупольном МА разделение ионов осуществляется в поперечном электрическом поле с гиперболическим распределением потенциала. Поле создаётся *квадрупольным конденсатором*, между парами стержней которого приложены постоянное и ВЧ напряжения (рис. 7). Пучок ионов вводится к вакуумную камеру анализатора вдоль оси квадруполя через отверстие 1. При фиксированном значении частоты ω и амплитуды переменного напряжения U_0 только у ионов с определенным

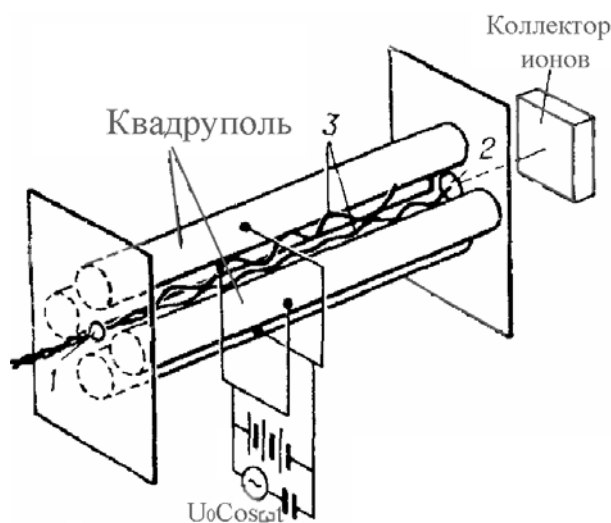


Рис. 7. Схема квадрупольного масс-спектрометра

значением m/e амплитуда колебаний в направлении, поперечном оси анализатора, не превышает расстояния между стержнями. Такие ионы за счет начальной скорости проходят через анализатор и, выходя из него через отверстие 2, регистрируются, попадая на коллектор ионов. Сквозь квадруполь проходят ионы, масса которых удовлетворяет условию

$$m = \frac{aU_0}{w^2}, \quad (5)$$

где a – постоянная прибора. Амплитуда колебаний ионов других масс нарастает по мере их движения в анализаторе так, что эти ионы достигают стержней и нейтрализуются. Перестройка на регистрацию ионов других масс осуществляется изменением амплитуды U_0 или частоты переменной составляющей напряжения. Разрешающая способность $R \sim 10^3$.

В фарвитроне ионы образуются непосредственно в самом анализаторе

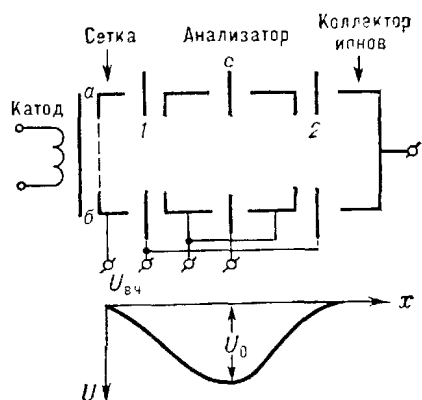


Рис. 8. Схема фарвитрона

при соударениях молекул с электронами, летящими с катода, и совершают колебания вдоль оси прибора между электродами 1 и 2 (рис. 8) с частотой ω . Колебания обусловлены распределением потенциала между электродами. При совпадении частоты ω этих колебаний с частотой переменного напряжения $U_{вч}$, подаваемого на сетку, ионы приобретают дополнительную энергию, преодолевают потенциальным барьер и попадают на коллектор. Условие резонанса имеет вид:

$$\omega = a \sqrt{\frac{U_0}{m}}, \quad (6)$$

где a – постоянная прибора.

Омегатрон пример динамического МА с поперечным (относительно траектории ионов) магнитным полем. Разделение ионов по массам в этом МА основано на совпадении *циклотронной частоты* иона с частотой переменного напряжения, приложенного к электродам анализатора

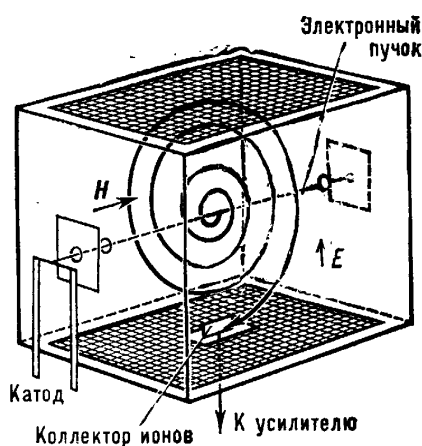


Рис. 9. Схема омегатрона

(рис. 9). Под действием приложенных высокочастотного электрического поля E и перпендикулярного ему постоянного магнитного поля ионы движутся по дугам окружности. Ионы, *циклотронная частота* которых совпадает с частотой ω поля E , движутся по спирали и достигают коллектора. Масса этих ионов удовлетворяет соотношению:

$$m = a \frac{H}{\omega}, \quad (7)$$

где a – постоянная прибора.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ОПИСАНИЕ ПРОГРАММЫ FUNCTIONMINIMIZE

Меню

Файл:

- открыть параметры – позволяет загрузить из файла параметры оптимизации функций;
- сохранить параметры – позволяет сохранить в файл параметры оптимизации функций;
- открыть данные – позволяет загрузить в программу данные масс-спектра для их обработки;
- сохранить данные – позволяет сохранить в файл данные масс-спектра и результаты их обработки в виде текстового файла со знаками табуляции в роли разделителей;
- выход – выход из программы обработки данных.

Правка:

- копировать – позволяет копировать в буфер выделенный фрагмент таблицы данных, находящейся во вкладке «Данные», область «Исходные данные и результаты оптимизации»;
- вставить – позволяет вставить из буфера в выбранную ячейку таблицу данных;
- очистить – позволяет очистить таблицу исходных данных;
- очистить функции – позволяет очистить в таблице только данные по описывающим спектр функциям.

Справка:

- справка – вызов данной справки.

Вкладки основного окна

Данные

В данной вкладке находится рабочая область «Исходные данные и результаты оптимизации», в которой находится таблица исходных данных.

Исходные данные могут корректироваться, копироваться в буфер обмена и вставляться из него.

Оптимизация

В области «Параметры оптимизации» пользователю необходимо выбрать число функций, которыми будет описана экспериментальная кривая, а также число итераций (приближений), которые будут использоваться для получения качественного результата. Число итераций ре-

комендуется задавать в пределах 3–15, чего достаточно для получения качественного результата.

Также пользователю предлагается задать количество шагов на первую итерацию для каждого из оптимизируемых параметров. Оптимальными являются значения 2–20. Однако, следует помнить, что большее число шагов требует многократно больших вычислений. При получении неудовлетворительных результатов работы программы, для повышения качества вычислений в большинстве случаев достаточно увеличить значение шага параметра D до 10–20.

Для получения необходимой для построения функций информации пользователю необходимо вывести на экран экспериментальный спектр. Данное действие производится посредством нажатия на кнопку «График» из области «Просмотр результата». Пользователю будет представлен масштабированный экспериментальный спектр, значения которого по x и y можно определить, подводя курсор мыши к любой точке графика, – они будут отображаться в правом нижнем углу области «Просмотр результата». График также можно представить в логарифмическом масштабе, путем выставления соответствующей галочки.

Затем пользователю необходимо выбрать точки, относительно которых будут строиться описывающие функции. Для этого необходимо активизировать первую ячейку таблицы области «Параметры оптимизации» (она активирована по умолчанию, поэтому при первом запуске делать это не обязательно), и путем последовательного нажатия на кнопку «Задать» и щелчков мыши по графику, указать требуемые точки. При этом следует учитывать, что программе необходимы только значения с оси абсцисс. Процесс подбора параметров функции производится путём нажатия на кнопку «Перебор».

При первой итерации производится перебор указанных параметров функций с определенным пользователем шагом, а при дальнейших итерациях для минимизации функционала используется вариация метода деления отрезка пополам. Результаты подбора отражаются в табличке области «Параметры функций».

Оценка качества минимизации производится через параметр R^2 , являющийся квадратом коэффициента корреляции между результирующей описываемой функцией и исходными данными, а также через параметр L_s (отображается под R^2), вычисляемый по формуле: $L_s = \text{Сумма}(Y_{\text{теор}} - Y_{\text{практ}})^2 / n - 1$, где ($i = \text{от } 1 \text{ до } n$), n – число точек в исходном спектре.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Теоретическое введение.....	3
1.1. Термоионная эмиссия.....	3
1.1.1. Термодесорбция (ТД).....	3
1.1.2. Поверхностная ионизация (ПИ).....	7
1.2. Десорбционная спектроскопия.....	10
1.2.1. Изотермический метод.....	10
1.2.2. Метод программирования температуры.....	11
1.2.3. Определение энергии активации десорбции.....	12
1.3. Нетермическая десорбция.....	15
1.3.1. Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД).....	15
1.3.2. Фотодесорбция.....	17
1.3.3. Десорбция ионным ударом.....	17
1.3.4. Полевая десорбция.....	18
2. Схема и описание установки для изучения термо- и радиационно-стимулированного выхода изотопов водорода.....	18
2.1. Высоковакуумная система.....	18
2.2. Система радиационного воздействия на образец.....	19
2.3. Система управления нагревом образца и измерения температуры образца.....	20
2.4. Система управления разверткой масс-спектрометра и записи сигнала с вторичного электронного умножителя.....	20
2.5. Используемых средства откачки и их устройство.....	21
3. Описание экспериментальной установки для насыщения образцов водородом.....	23
3.1. Подготовка экспериментальной установки для получения молекулярного водорода.....	26
3.2. Порядок получения и накопления водорода.....	28
Лабораторная работа № 1. Изучение термостимулированного газовыделения изотопов водорода из металлов....	30
Лабораторная работа № 2. Изучение радиационно- и термо-стимулированного газовыделения изотопов водорода из металлов.....	33
Список литературы.....	35
Приложение 1. Общие сведения о масс-спектрометрах и их характеристиках.....	36
Приложение 2. Описание программы FunctionMinimize.....	43

Учебное издание

НИКИТЕНКОВ Николай Николаевич
ХОРУЖИЙ Владимир Дмитриевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫХОДА ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА МЕТОДАМИ ТЕРМОГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Основы анализа поверхности твердых тел и тонких пленок»
для студентов IV курса, обучающихся по направлению 010700
«Физика», специальности «Физика конденсированного состояния»

Верстка

В.П. Аршинова

Дизайн обложки

О.Ю. Аршинова

О.А. Дмитриев

Подписано к печати 26.11.2008. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».


Печать XEROX. Усл. печ. л. 2,68. Уч.-изд. л. 2,42.

Заказ 843. Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.