

真空技术中的吸附现象

H·B·契列伯宁

18

7

北京电子管厂情报室

真空技术中的吸附现象

H · B 契列伯宁

曹祥霖 译

张 计

赵福祥 校

张银贵

北京电子管厂 青报室

目 录

前 言	1
序 言	2
第一章 吸附现象的吸论基础	8
1.1 原子的一般概念	8
1.2 原子结构的《力学》模型	10
1.3 现代量子理论的基本原理	15
1.3.1 电子的波动性质	15
1.3.2 测不准关系	18
1.3.3 微观粒子的运动规律	22
1.3.4 隧道效应	25
1.3.5 不相容原理	28
1.4 现代关于原子结构的概念	28
1.4.1 量子数	28
1.4.2 原子的量子力学模型	31
1.4.3 元素的电子式和原子的电子填充壳层的顺序	37
1.4.4 元素性质的周期性	41
1.4.5 电离电位和原子价	43
1.4.6 原子的尺寸	46
1.5 原子间相互作用的类型	48
1.5.1 中性原子之间产生引力的机理	48
1.5.2 分子电气上的不对称性	59
1.6 固体中的电子状态	61
1.6.1 自由原子的《集结》过程	61
1.6.2 固体表面的位垒	65
1.6.3 固体中电子按能量的分布	68

1.6.4 固体表面的位《斑》	71
1.6.5 绝缘体和半导体	73
参考文献	81
第二章 真空技术中的热力学	84
2.1 某些热力学术语	84
2.1.1 热力学系统	84
2.1.2 自由度	85
2.2 系统的内能	86
2.3 热焓	87
2.4 熵	88
2.4.1 熵——微观世界无序程度的一种度量	89
2.4.2 熵作为几率的度量	92
2.4.3 熵的绝对值	95
2.5 热力势与自发过程进行的条件	96
2.6 活化能	103
参考文献	105
第三章 吸附现象的规律性	106
3.1 吸附作用的两种形式	106
3.2 物理吸附	107
3.2.1 非极性分子在非极性吸附体上的吸附	107
3.2.2 非极性分子在具有离子晶格的固体 极性吸附体上的吸附	109
3.2.3 极性分子在非极性吸附体上的吸附	109
3.3 化学吸附	113
3.4 氢键	122
3.5 吸附体表面分子的方向	124
3.6 物理吸附和化学吸附的能量	126
3.7 吸附过程动力学	135

3.8 吸附时分子之间的竞争	142
3.9 吸附对材料体积特性的影响	151
参考文献	157
第四章 气体对金属的作用及另件的储存	163
4.1 金属表面对氧气的化学吸附和金属表面层原子的重新排列	163
4.2 低温下金属表面上氧化膜的增生机理	169
4.3 表面状态对氧化膜形成的影响	175
4.4 氧化物薄膜对金属另件真空性能的影响	177
4.5 清洁另件的储存	183
参考文献	188
第五章 在带电质点轰击下气体的解吸	193
5.1 电极表面——电真空器件中气体的主要来源地	193
5.2 电极表面薄膜破坏的可能过程	195
5.2.1 加热时氧化物薄膜的蒸发和分解	195
5.2.2 氢气对表面氧化物的还原	197
5.2.3 碳对表面氧化物的还原	199
5.2.4 氧化物在金属内部的溶解	201
5.3 利用电子轰击进行电极去气	201
5.3.1 电子轰击——一种去气方法	201
5.3.2 电子轰击时固体发生的基本过程	204
5.3.3 电子轰击时薄膜表面的电位	211
5.3.4 电子轰击时氧化物薄膜内部的物理过程	218
5.4 电子解吸的实验资料	225
5.4.1 电子轰击时放出的物质成份	225
5.4.2 电子轰击的《效率》	227
5.4.3 重新组建的氧化物薄膜表面上被激发的金属质点的解吸	228

5.5 在电子轰击下分子的聚合过程·····	229
5.6 离子轰击对表面氧化物薄膜的破坏·····	230
5.7 利用带电质点轰击进行电极去气所未解决的问题··	232
参考文献·····	238
第六章 电真空器件的高压击穿 ·····	246
6.1 电场作用下质点的解吸·····	248
6.2 在温度和强电场作用下固体表面结构的重新排列··	252
6.2.1 温度对固体表面光洁度的影响·····	252
6.2.2 固体表面的针状晶体·····	254
6.2.3 针状晶体(尖端)生长的机理·····	257
6.2.4 在强电场作用下尖端的行为·····	260
6.3 真空电击穿的机理·····	264
6.4 在高电压作用下材料从一个电极向另一个电极的迁移过程·····	273
6.5 电真空器件中电极表面的状态·····	277
6.6 高压电真空器件的老炼·····	279
6.6.1 有热电子阴极的器件放电的特点·····	279
6.6.2 在高压电真空器件中减少击穿和打火的方法	285
6.6.3 高压器件的老炼方法·····	289
参考文献·····	294
第七章 材料对气体的吸附和解吸 ·····	308
7.1 低压下气体成份组成之谜·····	308
7.2 另件热去气时的表面反应·····	310
7.3 吸附过程的可逆性·····	312
7.4 温度和表面催化活性的影响·····	316
7.5 金属吸附和解吸气体的规律·····	321
7.5.1 金属溶解气体的机理·····	321
7.5.2 金属中气体溶解的限度·····	324

7.5.3 低压下气体在金属中的溶解.....	331
7.5.4 电真空器件排气时长时间和高温去 气的不良后果.....	335
7.6 惰性气体与固体相互作用的规律.....	354
参考文献.....	369

附录 化学元素表

前 言

苏联《无线电》出版社在1966、1967和1973年先后出版过三本Н·В·契列伯宁(Н·В·Черепнин)写的有关材料的真空性能和电真空方面的专著(《ВАКУУМНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ》1966,《ОСНОВЫ ОЧИСТКИ, ОБЕЗГАЗИВАНИЯ И ОТКАЧКИ В ВАКУУМНОЙ ТЕХНИКЕ》1967,《СОРЕЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ВАКУУМНОЙ ТЕХНИКЕ》1973)。

《真空技术中的吸附现象》出版于1973年,在书中作者根据现代物理理论详细地阐述了吸附现象的规律和基础;研究了在带电粒子轰击以及加热时另件上气体的解吸过程和电真空器件的高压击穿现象。书中没有枯燥的理论计算和数学推导,使读者容易阅读和理解。

本书综述了苏联及其它国家的大量研究成果,作者结合他在多年从事电真空器件生产和研究中积累的经验分析了这些论文并提出了独特的见解以及解决有关实际问题的建议。本书每一章还附有很多参考资料,使对某一专题感兴趣的读者能比较方便地深入进行研究。

综上所述,对于从事电真空器件生产、研究和教学的人员以及高等院校有关电真空技术各专业的学生,《真空技术中的吸附现象》都是一本较好的参考书。

由于译校人员水平不高,译文中肯定有不妥之处,恳请读者提出批评指正。

《电子》编辑部

序 言

在电真空技术的每一个环节上都遇得上吸附现象，而吸附现象在真空技术中又起着很重要的作用。在制造任何一种电真空器件的开始阶段，工艺上都要考虑如何选择润滑材料，一方面希望润滑材料能帮助我们获得高精度的另件、清洁的加工表面，而另一方面又要使制造工具的磨损度为实际所允许。当润滑材料具有较大的活性时，这两个条件就能被满足。因为这时被加工另件的表面覆盖上了一层稳定的，能进行结构调整的润滑剂薄膜。润滑剂的分子这时在被加工另件的表面和加工工具之间起了《轴承》的作用。

另件化学处理的基础也是吸附现象。工艺试验使我们能够找到这样的条件，在这种条件下被吸附在另件表面的一种（不利的）物质可以被其他（化学成份许可的）物质取代，随后在高温作用下这种替代物质又被除去。

电真空生产工艺的下一步——另件的热加工、排气和电真空器件的老炼——又重新《调整》了吸附现象，而最终的结果则是由对吸附现象的正确理解和考虑来决定的。

所有的吸附过程都是自然规律的反映，要避免它是不可能的。在电真空技术中，这些过程具有双重意义：一方面吸附现象给我们造成许多困难，妨碍了另件上的气体及不良污染的彻底清除；而另一方面却在产生有效的高真空泵及高吸气性物质的领域内提出新的可能性，这就使我们能够得到高真空和维持高真空。真空工艺的任务就是要建立一种条件，使得在这种条件下吸附现象的有利方面占优势。

对大多数电真空工业的工作者来说，吸附现象的物理实质和意义常常只是通过实验结果来揭示的，虽然吸附现象已

出现在大量的科技资料和较好的书籍中。不过大多数著作的作者显然认为对吸附现象感兴趣的读者比较熟悉现代物理理论，所以常常采用未加详细说明的术语，比如《动力隙缝》、《 d 电子》、《施主或受主键》、《熵因素》等等。

这些术语的意义复杂，不可能用一、二句话解释清楚，而且要详细了解这些概念的物理意义，读者应该有较好的数学基础并且还要花费许多时间。所以对于从事电真空器件或从事真空技术工作的大多数工程技术人员来说，对这些内在过程的物理基础可能不大理解，那么在研究吸附现象时就可能对这些内在过程发生疑问。

于是在我们面前就出现了问题：即考虑到这种情况，应该如何描述吸附现象？很可能是马上去研究实际的问题，而不去考虑某些现象和规律的理论解释。这个方法对于节省读者的时间来说是正确的，而读者也希望书中很快就有实际的建议，例如增加器件的寿命或者改善器件特性的办法。而理论则只能帮助理解一般物理规律而不会在实际问题上给出建议。

那么这时花费时间去研究理论问题值得吗？

通过下面的例子，读者们会相信研究理论问题是值得的。

例一，在所有的物理—化学手册及普通化学教程中（请看，例如 [1, 167 页] 或者 [2, 380 页]）* 都给出了元素原子的尺寸，根据这一点我们可以假设任何一种杂质的原子在任何一种金属中的扩散是这种杂质的原子通过金属原子的《队列》《挤进去》的过程。那末扩散的速度就取决于进行扩散的原子的尺寸，即尺寸越大扩散进行得就越慢。这

* 资料附在第一章后面

样，既然氮原子的尺寸比钡小，那么和钡相比氮就可以以较大的速度在钡中扩散。但事实上观察到的过程与愿望相反：较大的钡原子可以以明显的速度通过钡扩散，而较小的氮原子一般说来不能通过钡。气体渗透进玻璃的现象也同样令人惊异，氮能比较强烈的渗透玻璃而氢却不能，虽然氢原子比氮原子要小。

初看起来这些矛盾的实验资料与电真空器件的储存问题有密切的关系。但不理解它的物理实质也就不可能预言哪种气体会以什么样的强度渗透电真空器件的金属及玻璃外壳，因此也不可能很快地找到正确的、快速的方法去解决各种各样实际任务提出的问题。

例二，大家都知道，在电真空器件排气前与另件相互作用的空气主要是由氮气和氧气组成的。所以可以预先估计，管内剩余气体的大部分是氮气和氧气。但是实验却表明，无论怎样让另件预去气，无论采用什么规范透行排气，管内剩余气体的基本成份都是一氧化碳和氢气，尽管一氧化碳和氢气在大气中的含量微乎其微（整个约占体积百分比的 5×10^{-5} ）。在管内残余气体中很难找到氧气，但是我们可以通过常被观察到的另件表面物理性质的变坏以及对热电子阴极的不利影响中察觉到氧气的存在。可见氧气是以某种伪装形式存在于管内的。只有在了解了吸附现象的基本规律以后，才能在各个实际问题中正确理解和控制这个看不见的气体的奇怪行为。

例三，由实验可知，一种金属的氧化物被另一种金属还原的可能性由这个金属对氧的亲合力所决定：对氧具有较大亲和力的金属能从具有较小亲和力的金属中夺取氧，也就是说第一种金属能够还原第二种金属的氧化物。但是在电真空器件中，由氧化物阴极的基金属镍还原氧化钡和氧化锶，以及由热丝的芯丝钨丝还原氧化铝的反应中，就没有遵循这个规律。事实上在真空中能够出现这样的条件，使这些仿佛为《热力学禁止》的反应有可能进行。甚至于还有初看起来完全不可能进行的反应也进行了。例如用贵金属纯金来还原很

稳定的氧化物 Al_2O_3 [3, 24 页]。用同样的理论可以解释这个《奇怪》反应的可能性, 这个理论《禁止》了热力学规律在这儿的应用。明白了这个过程的物理意义, 专家们就能够在电真空技术中找到类似的复杂现象, 并能很好的控制这个现象。何况现在已发表在物理杂志上的关于吸附现象的大多数文章都直接或者间接地涉及到这些现象的理论。

由这些例子 (还有其他许多例子, 在这里不可能详细叙述了) 读者们应该相信, 真空技术的专家必须熟知现代物理理论。

现代物理学中有两个重要的分支: 原子物理和热力学直接与吸附现象有关。

量子理论是原子物理学的基础。虽然量子理论给出了物质结构的具体物理模型, 但它又充满着复杂的数学结论。所以要理解它是困难的。对于量子理论不少人并不是在大学里熟悉它的, 而是通过教科书自学的 (本文着者也是如此), 这样就容易对量子理论的某些模型和结论感到不理解, 认为这是人为的、凭虚构造的。甚至于给我们的第一个印象就是, 这种物理理论仿佛是我们为了解释某种新出现的现象而《捏造》的一种理论。但是这种理论刚一出现, 自然的规律就恰恰和它准确一致。

预言可能存在所谓《隧道效应》, 即电子具有以某种几率穿越位垒的能力就是量子理论的论点之一。实验表明这个纯粹量子力学的现象, 当电子在固体中运动时果然被发现了。利用隧道效应制造了专门的半导体器件。当把电子作为不连续的质点看待而用传统的经典力学的观点去对待它, 那么隧道效应就失去了合理的意义: 从这种力学观点出发去理解隧道效应就等于相信向月亮上扔石子, 总归有几块一定要达到月亮一样。

由于要理解量子力学原理比较困难，著名的美国科学家、电子光学专家特·皮尔斯Д.Пирс说过下述使人易于接受的话：“如果读者对量子力学不大理解和惘然若失的话，我就衷心地祝贺他，因为这时他有和我以及许多试验人员在开始熟悉量子力学时一样的感觉。但是我能十分肯定的是，量子力学已经帮助我们了解和发明了许多非常有用的器件，而这些成就比那些打搅我安静情绪的感觉重要得多”〔5，27页〕。

与原于物理学不同，热力学的基础纯粹是经验规律，但对它的研究也会产生不满意的感觉：它缺少直观的模型，而且在解决某些问题时运用的是《枯燥》的抽象公式。但是如果不怕花费劳动去钻研它，那么就能预先估计到在电真空技术的许多过程中可能发生的情况。

在动手写这本书的时候，我想就吸附现象物理学这个题目所写的书，读起来不可能像引人入胜的长篇小说。这个领域内的任何一本书都要求读者聚精会神和努力思考。但是为了减轻缺乏专门物理、数学素养的读者们的负担，以便更容易理解书中所提到的现代物理理论，所以一方面只描述现代物理的基本实质和它的物理意义，而不去罗列大量教科书上复杂的数学解答和公式，而另一方面又注意到被讲述材料的科学性、正确性不至于使本书成为一本大众读物。

为了使读者不致于感到吸附现象的物理基础完全是抽象的，在书中的某些章节中增加了作者工作实践的例子。

对于专题文献的引用和解释是客观的，但也不可能没有一点偏见。在果用其他研究人员及专题研究的成果和报告时，不是将这些材料简单的重新罗列，而是对它们进行加工和提出自己的看法，使之反映了本书作者的观点（有时有些他见）。如果不对所引用的材料进行批判性的处理，固然作者可以免受读者批评指责的危险，但这时所引用的资料就只是

随便的堆砌而没有重点。

对于总结文献、资料所得出的某些结论，我采用了命令式的口吻（有些内容是可以有争论的），但是这完全不意味着我的意图是禁止读者提出怀疑和不同意见，我认为恰恰是这样的口吻更能激起读者去寻找我所作结论的错误。我非常感谢那些能指出我所犯错误的人。

作者很感谢阿·阿·索洛金、斯·阿·奥伯列斯基、格·特·格列波夫、阿·依·索娃和马·依·卡林娜，他们对本书的内容提出了宝贵的意见，为本书的付印作了许多准备工作。

第一章 吸附现象的理论基础

1. 1 原子的一般概念

在本世纪初出版的化学和物理教科书上，曾假设所有的物质都是原子组成的。现在，尽管最强大的电子和离子显微镜还不能仔细观察到原子的细微部分，原子内部的结构至今也还不十分清楚，但原子的存在已是公认的事实了。

任何物质的原子都很小：其直径等于 $2 \sim 5$ 埃（1埃 = 10^{-8} 厘米），虽然单词《原子》（atomos）在希腊语中意味着《不可分割》，但事实上这些质点有很复杂的结构并由更小的带电质点——电子和核组成。因此，单词《原子》刚开始所包含的意思现在已经消失了。

所有元素中的电子都是完全一样的。如果由于某种原因使原子受到破坏而失去一个或者几个电子，然后又给它补充损失了的电子，那么无论这些补充来的电子是原子固有的还是外来的，原子本身的状态不会发生变化。

电子的质量很小： 9.1×10^{-28} 克。它带的负电荷也很少： 1.6×10^{-19} 库仑。所以在任何一种电真空器件中，要想从阴极仅仅支取一毫安的电流，就必须要有阴极《提供》巨大数量的电子（每秒 10^{16} 个电子）。在技术文献中，电子常常以《 $-e$ 》来表示。

既然把电子称作质点，就自然要问电子的尺寸究竟有多大？这正是我们遇到的第一个难题。虽然电子作为质点首先在1897年被英国科学家汤姆逊（Tomson）发现，但是直到现在还没有获得关于电子尺寸的准确数据，而且物理学家还没有找到一个好办法来测量这样小的尺寸。简单地提电子尺寸的概念是含糊的，因为还没有关于电子结构的任何实验资料，甚至于电子究竟是什么样的都还不十分清楚。物理学家假定电子的质量完全由电磁能量决定，这样对电子的半

径就有一个粗略的估计，大约是 10^{-13} 厘米 [4, 472 页有关《电子》那一段]。

电子还有一个特性：它像一个在这个或者那个方向上围绕自己的轴旋转的小球形陀螺。这个性质叫自旋。但是由电磁理论可知，旋转着的球电荷有磁矩。可见，在外磁场中电子应该有一定的方向性。今后我们会看到在吸附以及形成化学结合的原子相互作用中，这个方向性起重要的作用。

这里还要提一下有关电子的其它情况。尽管电子的《年令》已经七十多岁了，但是对它性质的了解远不及对那些还很《年青》的基本粒子的性质的了解。此外，电真空器件中的自由电子完全不同于固体中的电子，在电真空器件中我们《认为》电子是真正的质点，而在固体中则把它当作波。

对于现代物理学电子有巨大的功绩，正是电子（而不是《又重又大》的原子和离子，原子和离子的运动规律遵循一般经典力学规律。）推动了现代基本物理理论——描述微观质点运动的量子力学的建立。

任何元素的原子核都带有不同数量的正电荷，正电荷的数值是电子电荷的整数倍，因为任何元素原子核的电荷在绝对数值上等于这个原子电子电荷的总和。因此，原子核的电荷等于 $+Ne$ 。（ N 是原子的电子数）。

如果把所有元素的原子核按其电荷的坛加排成一列，那末第一个位置是核电荷等于电子电荷（即 1.6×10^{-19} 库仑），的氢，而最后一个，第 102 个位置是核电荷等于 102 个电子电荷（即 1.63×10^{-17} 库仑）的铀，最轻的元素氢的核等于 1.67×10^{-24} 克*即大约等于电子质量的 2000 倍）。

核与整个原子的直径比较起来是很小的，它的直径大约是 10^{-4} 埃，即 10^{-12} 厘米，也就是说核只有原子直径的万

* 这样小的数字在实际应用上是不方便的，所以原子的质量采用专门的单位——《单位原子质量》。一单位原子质量最等于碳原子质量的 $1/12$ [42, 230 页] 或者近似等于氢原子的质量。用这个单位表示的任何原子的质量叫做原子量。在吸附现象的资料中，原子量常被称为质量数或者一种特殊用语——质量。

分之一（对于较重的原子，核的直径大约与 $\sqrt[3]{A}$ 成比例。 A 是原子量）。但是核集中了几乎整个原子的质量。如果能把原子压缩使它们的核紧紧地挤在一起，那么我们就能够得到密度大约为 2.4×10^8 吨/厘米³的物质（我们知道钨的密度是19克/厘米³）。这个数字是很惊人的，这种物质直径一毫米的小碎片重量大约是500,000吨。用使原子核相互接近的办法来增加物质的密度，实际上是不可能的。因为这样做在原子之间会出现非常大的排斥力，而人们还没有掌握克服这个力的手段。下面的例子就说明了现代技术离使原子核互相接近的可能还差多远。现在能够加在固体上的最大压力是几万个大气压，这个压力只能改变原子的排列位置（但不会使它们接近），实际上这只会使固体晶格结构发生不大的变动，使固体的物理性就出现某些变化[67]。这种压力不会影响物质的密度。

相互排斥力具有电学性质，它决定了在不同吸附作用下原子能够接近的程度。

现在一般认为，在吸附作用和化学结合过程中，核的结构不会影响原子的相互作用过程，所以我们不再研究原子核的结构，而只详细讨论原子本身的结构。

1.2 原子结构的《力学》模型

在上一节中我们讨论了100年前就已经知道的原子和电子的基本概念。由英国物理学家罗泽福耳德（Розерфорд）提出的原子结构的《建筑学》模型已经不够用了。按照他的思想，原子的结构类似于太阳系行星系统的结构：原子核是中心，电子以极大的速度（ $10^{13} \sim 10^{15}$ 转/秒 [8, 45 页]）在园成或者椭圆轨道上绕原子核旋转。

现在已经清楚的知道，对于原子来说不存在任何轨道。尽管轨道这个术语还保存在技术语言中，但是它的意义已经完全改变了：它所表明的是电子在核周围的空间不同地点存在的几率。在核周围的空间中，电子常常《飞来飞去》的那