

05;11;12

Диффузия углерода между объемом и поверхностью (100) молибдена

© Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 18 сентября 2001 г.)

Впервые экспериментально изучены закономерности диффузии атомов углерода между поверхностью и объемом (100) молибдена непосредственно при температурах протекания процессов в интервале 1400–2000 К и определен полный баланс атомов углерода в системе. В условиях динамического равновесия диффузионных потоков растворения и выделения углерода найдена разность энергий активации обоих процессов $\Delta E = E_{s1} - E_{1s}$, определяющая температурную зависимость степени обогащения поверхности углеродом по отношению к объему. В специальных опытах определена энергия активации растворения атомов углерода $E_{s1} = 3.9$ eV и вычислена энергия активации выделения этих атомов $E_{1s} = 1.9$ eV, которая, как оказалось, близка к энергии объемной диффузии углерода в молибдене.

Изучению диффузии частиц в твердых телах посвящено множество работ [1–4], но практически не исследованными оказались закономерности диффузии атомов между поверхностью и объемом металла. Этот вид диффузии важен во всех физико-химических процессах, протекающих на поверхности нагретых твердых тел, когда необходим учет растворения и выделения примесных частиц: в гетерогенном катализе, металлургии, полупроводниковой электронике, при изучении коррозии металлов и т.д. Несмотря на очевидную важность изучения диффузии частиц между поверхностью и объемом металлов, авторам известна лишь одна работа, где количественно изучали растворение поверхностного углерода в кристалле W с гранью (100) на поверхности [5]. В этой работе установлен чрезвычайно интересный факт: оказалось, что энергия активации растворения углерода велика и равна 5.0 eV, что сильно превышает энергию активации объемной диффузии углерода в вольфраме, равную 2.55 eV. Это означает, что знание энергии активации объемной диффузии совершенно недостаточно для описания транспортных процессов между поверхностью и объемом металлов с участием различных атомов и в ряде важных для практики случаев именно переход частиц с поверхности в объем может лимитировать общую скорость диффузионного переноса примесей и легирующих атомов в металлах. Необходимо из прямых опытов находить энергетические параметры перехода поверхность–объем и объем–поверхность твердого тела, которые должны табулироваться в справочниках по металлофизике наряду с энергией объемной диффузии.

К сожалению, работа [5] не имела продолжения, а в обзоре [6], где обсуждались процессы адсорбции, диффузии, десорбции и реакции газов на металлических поверхностях, рассматривалась лишь диффузия частиц вдоль поверхности, а не перпендикулярно к ней. Целью настоящей работы являлось изучение закономерностей диффузии атомов углерода между поверхностью и объемом в тонких текстурированных молибденовых лентах. Постановка этой задачи потребовала предварительного

детального изучения процессов, протекающих при адсорбции атомов углерода на поверхности молибдена в широкой области температур (300–2000 К) и в широком диапазоне изменения поверхностных и объемных концентраций углерода от самых начальных стадий адсорбции до образования объемного карбида Mo₂C по всей толщине ленты, проведенного нами в работах [7,8].

Техника и методы эксперимента

Опыты проводили в сверхвысоковакуумных условиях ($P \leq 1 \cdot 10^{-10}$ Torr) в оже-спектрометре высокого разрешения ($\Delta E/E \leq 0.1\%$) с призменным энергоанализатором [9]. Использовались прямонакальные текстурированные молибденовые ленты размером $1 \times 0.02 \times 40$ mm, однородные по работе выхода ($e_\phi = 4.45$ eV). Однородность лент по работе выхода устанавливалась в масс-спектрометрической установке с использованием методов термоэлектронной эмиссии и поверхностной ионизации ряда атомов (Na, K) [10]. Поверхность и объем ленты очищали прогревом переменным током до $T = 2200$ К в атмосфере кислорода ($P_{O_2} \sim 10^{-5}$ Torr) и в сверхвысоком вакууме. После очистки наблюдали только оже-пики молибдена. При очистке ленты текстурировались и на поверхность выходила грань (100). По данным дифракции рентгеновских лучей, степень выхода грани составляет $\sim 99.5\%$. Как показали измерения с помощью сканирующего электронного микроскопа, средний размер зерна в ленте составляет ~ 20 μm. И наши, и литературные данные [11] показывают, что такая обработка металлических образцов эффективна для очистки как поверхности, так и объема от примесей неметаллов (C, S, N, O, P и др.).

Температуру лент выше 900 К измеряли оптическим микропирометром, а ниже 900 К — с помощью экстраполяции зависимости температуры от тока накала ленты. Неоднородность температуры вдоль образца была меньше 10 К на длине 40 mm. Важно отметить, что оже-спектры измерялись непосредственно на сильно нагретых,

вплоть до 2100 К, молибденовых лентах, что имело принципиальное значение при изучении равновесных процессов объем–поверхность с участием атомов углерода при средних и высоких температурах, так как исключало появление избыточного углерода на поверхности вследствие сегрегации при охлаждении образца, как в [5].

Углерод наносили как на рабочую, так и на обратную поверхность ленты из разработанного нами калиброванного источника атомов углерода [12]. Коэффициент прилипания углерода при комнатной температуре полагали равным единице [13], а его полную концентрацию, т.е. общее количество углерода, напыленного на 1 cm^2 поверхности N_C , оценивали как

$$N_C = \nu_C t,$$

где ν_C — плотность калиброванного потока атомов, t — время напыления.

Отметим, что десорбция атомов углерода с тугоплавких металлов наблюдается только при температурах выше 2000 К [14].

Результаты

1) Распределение углерода между поверхностью и объемом в молибденовой ленте. Если на рабочую сторону ленты при 300 К напылить углерод до концентрации $N_C = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, а затем ленту нагреть до 1450 К, то значительная часть углерода растворится в объеме, а на поверхности останется лишь углерод с концентрацией $N_s = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ — поверхностный карбид (ПК) молибдена MoC, как показано нами ранее в [7]. Если такую же дозу углерода напылить на обратную сторону ленты при 300 К, а затем ее нагреть до 1450 К, то на рабочей поверхности ленты

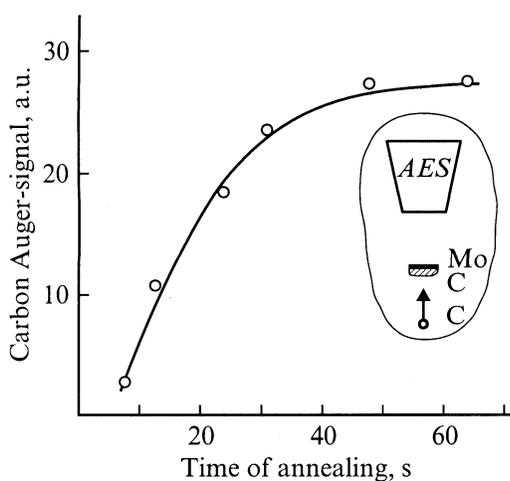


Рис. 1. Зависимость интенсивности оже-сигнала углерода на рабочей поверхности Mo образца от времени отжига при 1450 К. Углерод напылен на обратную сторону ленты при 300 К в количестве $N_C = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Насыщение графика соответствует образованию ПК с $N_C = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

Распределение углерода между поверхностью и объемом молибдена при различных полных напыленных дозах N_C

N_C	N_s	N_b	N_1
$5 \cdot 10^{14}$	$< 1 \cdot 10^{14}$	$\sim 4 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^9$
$1 \cdot 10^{15}$	$2.5 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{14}$	$3.4 \cdot 10^9$
$3 \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^{14}$	$1.6 \cdot 10^{15}$	$1.1 \cdot 10^{10}$
$4.5 \cdot 10^{15}$	$9 \cdot 10^{14}$	$2.7 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{10}$
$7.5 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{15}$	$5.5 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{10}$
$8 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{15}$	$7.8 \cdot 10^{16}$	$5.5 \cdot 10^{11}$

Примечание. N_s — поверхностная концентрация углерода (на рабочей и обратной поверхностях), $N_b = N_C - 2N_s$ — его объемная концентрация. N_1 — концентрация в первом подповерхностном слое. Все величины выражены в atoms/cm^2 , две последние величины рассчитаны в предположении о равномерном распределении растворенного углерода в объеме подложки.

с течением времени начинает появляться оже-сигнал углерода, который достигает максимальной величины при $t > 40 \text{ s}$ и соответствует ПК с $N_s = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (рис. 1). Следовательно, после прогрева при 1450 К углерода, напыленного на любую из сторон ленты при 300 К до $N_C = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, оказывается, что он находится на обеих сторонах с одинаковой концентрацией $N_s = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, а углерод с концентрацией $N_C = 1 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{15} = 8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ растворен в объеме молибдена. Таким образом, при 1450 К объемная диффузия углерода в ленте толщиной $20 \mu\text{m}$ идет достаточно быстро.

Покажем, что наши результаты по объемной диффузии углерода в молибдене хорошо согласуются с известными в литературе. Коэффициент объемной диффузии углерода в молибдене имеет вид [15]

$$D[\text{cm}^2/\text{s}] = 3.4 \cdot 10^{-2} \exp\{-1.78[\text{eV}]/11600/T\}.$$

При диффузии в одном направлении длина диффузионного фронта λ связана с временем диффузии выражением $\lambda = (2Dt)^{-1/2}$. Положив $\lambda = h = 20 \mu\text{m}$, при $T = 1450 \text{ K}$ получим расчетное время прохождения углеродом от одной стороны ленты до другой $t \sim 90 \text{ s}$, что неплохо согласуется с нашим экспериментом (рис. 1).

Использование калиброванного потока позволяет найти распределение углерода между поверхностью и объемом в молибденовых лентах, которое представлено в таблице. Для этого на рабочую или обратную сторону ленты при 300 К напыляли дозу углерода N_C , разгоняли его по объему ленты прогревом при 1600 К, а затем ленту медленно (минуты) охлаждали до комнатной температуры и записывали оже-пики углерода. В таблице приведены концентрация атомов углерода на рабочей или обратной стороне ленты (они равны) при 300 К (N_s) и концентрация углерода, который перешел с 1 cm^2 поверхности в объем образца $N_b = N_C - 2N_s$. Так как углерод равномерно "размазался" по всему объему молибдена, то можно рассчитать и концентрацию его в

одном слое междоузлий

$$N_1 = N_b/m,$$

где $m = 2h/d \sim 1.4 \cdot 10^5$ — число плоскостей междоузлий в ленте, $d = 3.06 \text{ \AA}$ — постоянная решетки в направлении [100] [16], а двойка учитывает тот факт, что в ОЦК решетке на одну элементарную ячейку приходится две эквивалентные плоскости междоузлий, параллельные грани (100).

Расчетное значение N_1 также приведено в таблице. Проанализируем полученные результаты. При малых концентрациях напыленного углерода $N_C < 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ основная доля углерода находится в объеме ленты и $N_s < 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. При концентрациях $N_C = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ растет количество углерода как на поверхности ленты до $N_s = 2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, так и в ее объеме до $N_b = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. При еще больших концентрациях $N_C = 7.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ концентрация углерода на поверхности вырастает до максимальной величины $N_s = N_{s \text{ max}} = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, т.е. на поверхности формируется ПК MoC, а в объеме накапливается углерод с концентрацией $N_b = 5.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Интересно, что увеличение концентрации напыленного углерода еще на порядок до $N_C = 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ не приводит к росту концентрации поверхностного углерода — на обеих сторонах ленты сохраняется ПК MoC с $N_s = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

2) Диффузия углерода в металл при малых полных концентрациях $N_C < 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Молибденовая лента тщательно очищалась от примесного углерода, а затем на ленту при 300 К напыляли углерод с концентрацией $N_C < 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. После этого температуру ленты ступенчато поднимали и с помощью электронной оже-спектроскопии (ЭОС) изучали кинетику растворения углерода в объем металла. Оказалось, что вплоть до $T \sim 1250 \text{ К}$ не происходило растворения поверхностного углерода. Заметное растворение наблюдали при $T = 1350 \text{ К}$, которое происходило за характерное время $t \sim 1 \text{ min}$. Для нахождения кинетических параметров, описывающих уход в объем поверхностного углерода, воспользуемся результатами работы [17], где подобная задача решена. Уменьшение концентрации поверхностного углерода dN_s за время dt связано с потоком растворения v_{s1} и средним временем жизни τ_{s1} адатомов углерода по отношению к растворению в металле выражением

$$dN = -v_{s1} dt = -N dt / \tau_{s1}. \quad (1)$$

Интегрируя (1), когда за время растворения t поверхностная концентрация уменьшалась от N_0 до N , получим

$$N = N_0 \exp\{-t/\tau_{s1}\}. \quad (2)$$

Из (2) можно оценить энергию активации E_{s1} перехода поверхностного углерода в объем молибдена

$$E_{s1} = kT \ln\{[t \ln(N_0/N)]/\tau_{s1}\}. \quad (3)$$

Обрабатывая начальные участки кривых растворения при $T = 1350 \text{ К}$ и положив $\tau_0 = 10^{-13} \text{ с}$, получили $E_{s1} = 3.9 \text{ eV}$. Отметим большую величину энергии активации растворения поверхностного углерода в (100)Mo, равную $E_{s1} = 3.9 \text{ eV}$, которая на $\Delta E \sim 2 \text{ eV}$ превышает энергию активации объемной диффузии $E_0 = 1.78 \text{ eV}$ [15]. Существенное превышение E_{s1} над E_0 имеет место для всех поверхностных покрытий углерода на молибдене при $N_s < 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Как уже говорилось выше, большую разницу в энергиях E_{s1} и E_0 получили ранее в работе [5] для системы (100)W–C и в нашей работе [18] для системы (100)Ta–C. Наблюдаемый эффект, видимо, характерен для многих систем Me–C.

3) Диффузия в металл поверхностного углерода при полных концентрациях $N_C > 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Опыт показывает, что образованный ПК MoC весьма термостабилен. Если наблюдать за оже-сигналом углерода от ПК непосредственно на нагретом образце, то уменьшение его интенсивности наблюдается только при $T > 1400 \text{ К}$. Интересно было выяснить, как будет растворяться в металл поверхностный углерод при концентрациях больших, чем $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Для этой цели мы напылили на чистый молибден при 300 К пленку углерода с концентрацией $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, а затем образец ступенчато нагревали и следили за поверхностным углеродом методом ЭОС. Чрезвычайно интересным оказалось то, что при достижении температуры $\sim 900\text{--}1000 \text{ К}$ весь углерод сверх концентрации, соответствующей ПК, растворяется в металле, в то время как ПК сохраняется неизменным до $T = 1400 \text{ К}$. Если опыт повторить, но теперь уже напылить углерод до $N_s = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при 300 К на сформировавшийся ПК MoC, то после нагрева до $900\text{--}1000 \text{ К}$ дополнительный углерод снова растворится в объеме ленты.

Можно предположить, что на поверхности (100)Mo существуют два типа адсорбционных центров с сильно отличной энергией активации растворения. Формирование ПК происходит на центрах с сильной связью, при этом атомы углерода, видимо, располагаются в "ямках" между четырьмя атомами молибдена. Когда все такие центры заняты, что соответствует концентрации поверхностного углерода $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, в "игру" вступают центры со слабой связью и температурный порог начала заметной диффузии углерода в объем молибдена сдвигается на $\sim 400 \text{ К}$ в более низкие температуры. По температуре $T = 900 \text{ К}$ и времени растворения $t \sim 1 \text{ min}$ была оценена энергия активации растворения из слабосвязанных центров E_{s1} . Используя методику, описанную в предыдущем разделе, и снова положив $\tau_0 = 10^{-13} \text{ с}$, мы получили $E_{s1} \sim 2.5 \text{ eV}$.

Обсудим вопрос о возможной природе центров со слабой связью. Легко посчитать, что площадь, занимаемая всеми атомами углерода из ПК, невелика. Действительно, диаметр атома углерода $d = 1.4 \text{ \AA}$ и общая площадь атомов углерода из ПК на 1 см^2 равна

$S = (\pi d^2/4) \cdot 10^{15} \text{ \AA}^2 \sim 1.6 \cdot 10^{15} \text{ \AA}^2$, что составляет $\sim 16\%$ от полной площади поверхности металла. Поэтому если углерод из состава ПК занимает все глубокие ямки между четырьмя поверхностными атомами молибдена, из которых он диффундирует в объем металла с большой энергией активации $E_{s1} \sim 3.9 \text{ eV}$, то атомы С сверх ПК адсорбируются по соседству с сильно связанными центрами ПК, откуда они и диффундируют в металл с меньшей энергией активации $E_{s1} \sim 2.5 \text{ eV}$. Отметим, что обнаруженная в этой работе сильная зависимость энергии активации растворения от концентрации поверхностного углерода в молибдене установлена, видимо, впервые и должна быть характерной для других систем металл–углерод и для других адсорбатов. В частности, в наших работах для систем (100)W–Si [19] и (100)Mo–Si [20] также обнаружены разные адсорбционные центры: кремний из состава поверхностного силицида (ПС) не уходит с поверхности вплоть до высоких температур ($T \sim 1400\text{--}1500 \text{ K}$), в то время как кремний, напыленный поверх ПС, охотно растворяется в объеме металла при $900\text{--}1000 \text{ K}$.

4) Равновесная диффузия атомов углерода между поверхностью и объемом. Рассмотрим результаты опытов, выполненных в условиях диффузионного равновесия, когда поток атомов углерода с поверхности v_{s1} в объем равен потоку из первого приповерхностного слоя на поверхность v_{1s} , и выясним, какие сведения о системе (100)Mo–C могут быть из них получены. На рабочую сторону ленты при 300 K нанесли углерод с $N_C = 1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, а затем его разогнали по всему объему металла прогревом до 2000 K . После охлаждения до 300 K на обеих сторонах ленты имелся ПК с $N = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, а в ее объеме в расчете на 1 cm^2 поверхности растворился углерод $N_b = 13 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, т.е. концентрация углерода в одной плоскости междоузлий составила

$$N_1 = N_b/m = 13 \cdot 10^{15}/1.4 \cdot 10^5 \sim 1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}.$$

Затем температуру ленты ступенчато поднимали от 300 до 2000 K и записывали оже-сигнал углерода непосредственно с сильно нагретых образцов. На рис. 2 (кривая 1) представлена полученная из этих опытов температурная зависимость концентрации углерода на поверхности ленты, нормированная на концентрацию углерода в ПК с $N_s = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, ($\Theta = 1$). Видно, что вплоть до 1400 K концентрация поверхностного углерода постоянна, а затем углерод из ПК начинает растворяться в ленте. Если поднять температуру до 1620 K , то растворяется половина углерода из ПК. Отметим, что ввиду малости объемной концентрации углерода ($N_1 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) вкладом такого углерода в оже-сигнал можно пренебречь. При дальнейшем росте температуры поверхностная концентрация углерода продолжает падать и при 1900 K она уменьшается до $N_s \sim 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Зависимость $\Theta = f(T)$ хорошо воспроизводится при увеличении или уменьшении температуры, никаких вре-

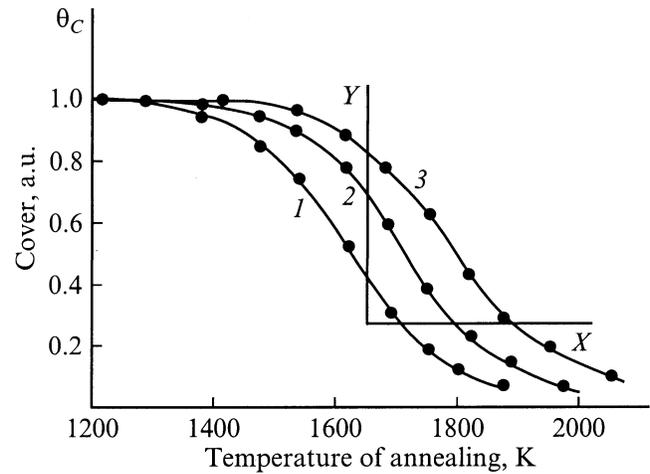


Рис. 2. Зависимость равновесной степени покрытия углерода на (100)Mo от температуры подложки. Количество атомов углерода на 1 cm^2 плоскости междоузлий: 1 — $1.0 \cdot 10^{11}$, 2 — $2 \cdot 10^{11}$, 3 — $4 \cdot 10^{11}$. За $\Theta = 1$ принята концентрация углерода в поверхностном карбиде, составляющая $N_s = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

менных эффектов изменения поверхностных концентраций углерода не обнаружено. Очевидно, стационарные состояния в наших опытах отражают равновесные условия, когда массоперенос углерода между поверхностью и объемом ленты прекращается и сравниваются диффузионные потоки $v_{1s} = v_{s1}$. Бросается в глаза огромная разница в концентрациях углерода на поверхности ($10^{14}\text{--}10^{15} \text{ cm}^{-2}$) и в приповерхностном слое междоузлий ($\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) при равновесии. Это возможно, если выделение углерода очень эффективный процесс по сравнению с его растворением, т.е. следует ожидать $E_{1s} \ll E_{s1}$.

Если после этого на рабочую сторону ленты при 300 K дополнительно напылить новую порцию углерода с $N_C = 1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, а затем снова разогнать его по всему объему образца прогревом до 2000 K , то получим новую равновесную кривую $\Theta = f(T)$ (рис. 2, кривая 2). При этом для каждой данной $T = \text{const}$ за счет увеличения объемной концентрации углерода увеличивается диффузионный поток углерода на поверхность v_{1s} , а поэтому растет равновесная концентрация N_s и вся кривая сдвигается в область более высоких температур, в целом сохраняя свою форму неизменной (рис. 2). Кривая 3 на этом же рисунке соответствует новому, еще большему увеличению объемной концентрации углерода.

Напишем выражения для потоков растворения v_{s1} и выделения v_{1s} при обмене частицами между поверхностью и объемом металла [4]

$$\begin{aligned} v_{s1} &= N_s^* (1 - N_1/N_{1m}) W_{s1} \\ &= N_s (1 - N_1/N_{1m}) C_{s1} \exp\{-E_{s1}/kT\}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$v_{1s} = N_1 W_{1s} = N_1 C_{1s} \exp\{-E_{1s}/kT\} (1 - N_s/N_{sm}), \quad (5)$$

где N_s, N_{sm} — концентрация атомов на поверхности, текущая и максимально возможная; N_1 — концентрация в примыкающей к поверхности плоскости междоузлий; N_{1m} — концентрация, соответствующая предельной растворимости; W_{s1} и W_{1s} — вероятности растворения и выделения; E_{s1} и E_{1s} — энергии растворения и выделения; C_{s1} и C_{1s} — соответствующие предэкспоненциальные множители; необходимость введения в уравнение (4) сомножителя $(1 - N_1/N_{1m})$ связана с тем, что при достижении предельной растворимости углерода в металл поток растворения должен обращаться в нуль.

Особого обсуждения заслуживает множитель $(1 - N_s/N_{sm})$, так называемый ленгмюровский множитель, в уравнении (5). В это уравнение он включен во многом по историческим причинам, и основное его значение состоит в том, чтобы показать, что поверхность способна принять лишь ограниченное число атомов адсорбата (не более N_{sm}). Роль ленгмюровского множителя при описании процессов выделения до конца неясна, во всяком случае очевидно, что N_{sm} много больше, чем концентрация углерода в поверхностном карбиде $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Это позволяет нам в последующих расчетах, касающихся углерода с концентрацией, равной ПК и ниже, не учитывать приведенный множитель, так как он близок к единице и его вклад невелик.

В нашей работе [21] при изучении взаимодействия атомов углерода с нагретой (111)Pt показано, что при $N_1 < N_{1m}(T)$ весь поверхностный углерод растворяется в платине. При условии $N_1 = N_{1m}(T)$ растворение поверхностного углерода полностью прекращается ($v_{s1} = 0$) и весь вновь напыляемый углерод накапливается в адслое. Интересно, что занятие углеродом даже малой $\sim 10^{-5}$ доли междоузлий кристалла платины прекращает диффузию углерода в ее объеме. В случае исследования равновесных процессов в системе (100)Mo–C обработка результатов производилась в условиях $N_1 \ll N_{1m}$ и сомножителем $(1 - N_1/N_{1m})$ можно было пренебречь.

Массоперенос частиц между поверхностью и объемом металла определяют энергии активации растворения E_{s1} и выделения E_{1s} , которые в общем случае могут отличаться от E_0 — энергии активации объемной диффузии (рис. 3). Попробуем из полученных данных по изучению равновесного распределения углерода между

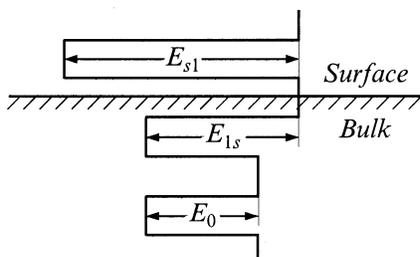


Рис. 3. Схема зависимости энергии атома углерода на поверхности и в объеме металла от расстояния в направлении, перпендикулярном поверхности.

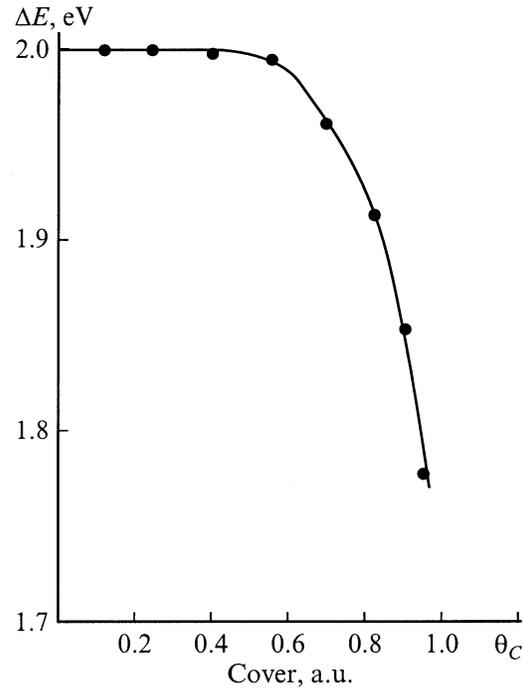


Рис. 4. Зависимость $\Delta E = E_{s1} - E_{1s} = f(\Theta)$ для адсорбционной системы C/(100)Mo в условиях равновесия диффузионных потоков с поверхности в объем и из объема на поверхность. $\Theta_C = 1$ соответствует поверхностному карбиду с $N_s = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

поверхностью и объемом молибденовой ленты с разным содержанием углерода в ней определить разность $\Delta E = E_{s1} - E_{1s}$ энергий активации растворения и выделения. Для этого сделаем сечение семейства кривых для $N_s = \text{const}$ (сечение X) на рис. 2. Тогда, как следует из уравнений (4) и (5) для случая $v_{1s} = v_{s1}$ и с учетом $N_s = \text{const}$, получим

$$\ln N_1(T) = \ln\{N_s C_{1s} / C_{s1}\} - \Delta E / kT. \quad (6)$$

Из наклона прямой $\ln N_1(T) = f(1/kT)$ находили ΔE для каждого сечения $N_s = \text{const}$. Оказалось, что в интервале покрытий $0 < \Theta < 0.5$ $\Delta E = \text{const} = 2.0 \pm 0.1 \text{ eV}$. При $\Theta > 0.5$ ΔE немного уменьшается и при $\Theta = 0.95$ достигает величины 1.8 eV (рис. 4). Зная ΔE из (6), находим отношение $C_{s1} / C_{1s} = 380$.

Интересно отметить, что в области $\Theta < 0.5$ (рис. 2) величина поверхностного покрытия Θ для $T = \text{const}$ прямо пропорциональна количеству растворенного в объеме углерода (сечение Y), что и отражает постоянное значение ΔE в этой области покрытий. При $\Theta > 0.5$ ΔE падает и поверхностное покрытие растет гораздо медленнее по сравнению с объемной концентрацией углерода (рис. 2). Подчеркнем, что данные на рис. 4 относятся к концентрации поверхностного углерода $N_s < 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ($\Theta < 1$), когда он находится в адслое в форме ПК и величина E_{s1} , входящая в

$\Delta E = E_{s1} - E_{1s}$, представляет собой энергию активации растворения атомов из поверхностного карбида.

Рассмотрим, насколько разумна полученная величина $\Delta E = 2.0 \text{ eV}$ для случая $\Theta < 0.5$, когда $E_{s1} = 3.9 \text{ eV}$. Очевидно, что $E_{1s} = E_{s1} - \Delta E = 3.9 - 2.0 = 1.9 \text{ eV}$, что близко к энергии активации объемной диффузии углерода в молибдене. Следовательно, в нашей конкретной системе Mo–C энергия активации выделения углерода из первого приповерхностного слоя близка к энергии активации объемной диффузии $E_0 = 1.78 \text{ eV}$ [15].

Зададимся вопросом, почему при $T < 1400 \text{ K}$ поверхностное покрытие равно $N_s = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (ПК MoC) и не зависит ни от температуры, ни от концентрации углерода в объеме молибдена (рис. 2). Можно было бы предположить, что при $T < 1400 \text{ K}$ "замораживаются" процессы объемной диффузии и накопления углерода в адслое путем его выделения из объема сверх ПК не происходит. Но это противоречит как опытным данным — атомы углерода быстро уходят в объем подложки через ПК при более низких температурах (900–1000 K), так и расчетным — известные данные по диффузии углерода в молибдене [15] показывают, что при 1000 K ни о каком "замораживании" диффузионных процессов говорить не приходится. С другой стороны, используя известные данные для предельной растворимости углерода в молибдене в области $T > 1800 \text{ K}$ [22] и экстраполируя их в область низких температур, можно ожидать, что примененные в опытах объемные концентрации углерода уже близки к предельным при 900–1400 K. Прямые опыты показали, что при 1000 K напыление атомов углерода приводит к образованию объемного карбида молибдена, когда межплоскостная концентрация углерода достигает величины $N_1 \sim 7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, или $\sim 0.07 \text{ at.}\%$.

Близость концентрации углерода к предельно допустимой может привести к изменению кинетических и энергетических параметров объемной диффузии углерода в молибдене. Такие эффекты известны и описаны в литературе [23]. Например, в наших работах по исследованию системы C/(10–10)Re [24] показано, что энергия активации объемной диффузии углерода существенно вырастает при приближении к насыщенному твердому раствору Re–C и при $T < 1100 \text{ K}$ диффузия замораживается, хотя в чистом рении углерод быстро перемещается в объеме металла при $T \sim 800\text{--}900 \text{ K}$. Можно ожидать, что и в системе Mo–C в области $T < 1400 \text{ K}$ энергия активации объемной диффузии становится больше, чем $E_0 = 1.78 \text{ eV}$, так как объемная концентрация растворенного углерода приближается к предельно допустимой.

Для прояснения ситуации ставили следующий опыт. Создавали твердый раствор углерода в молибдене, соответствующий кривой 1 на рис. 2 (см. выше). Затем температуру ленты, содержащей на поверхности ПК MoC, понижали до комнатной и адсорбировали кислород почти до насыщения ($P_{O_2} \sim 1 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}$, $t \sim 30 \text{ s}$). После прогрева ленты до 1000 K наблюдали одновременное

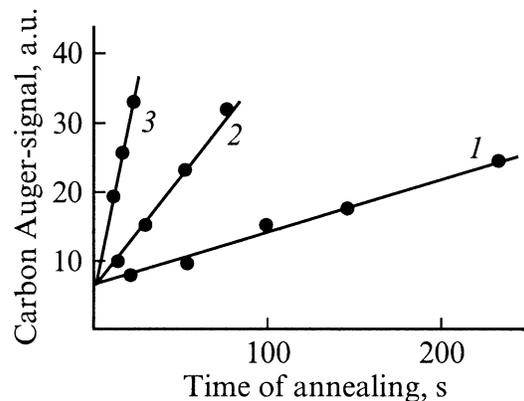


Рис. 5. Изменения интенсивности оже-сигнала углерода при отжиге науглероженной Mo ленты ($N_C = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) при различных температурах $T, \text{ K}$: 1 — 1100, 2 — 1160, 3 — 1210. Перед началом отжига ПК с ленты удалялся в кислороде. Величина $I_C = 7$ соответствует остаточному углероду на поверхности.

уменьшение интенсивности оже-пиков как кислорода, так и углерода. Так как кислород остается на поверхности чистого, не содержащего углерода молибдена вплоть до высоких $T \geq 1800 \text{ K}$, то наблюдаемое в этих опытах одновременное уменьшение интенсивности оже-пиков C и O можно объяснить образованием молекул CO либо CO_2 и их низкотемпературной десорбцией. Таким способом удавалось заметно уменьшить поверхностную концентрацию углерода от $1 \cdot 10^{15}$ до $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, не изменяя при этом концентрации углерода в объеме. Затем температуру поднимали до 1100–1200 K и наблюдали выделение углерода из объема ленты на поверхность вплоть до образования ПК MoC — на рис. 5 приведены начальные участки кривых выделения, снятые методом ЭОС. Видно, что, во-первых, действительно никакого "замораживания" объемной диффузии нет. Во-вторых, линейность начальных участков указывает на постоянство потока выделения углерода ($v_{1s} = \text{const}$), т.е. обеднение приповерхностной области компенсируется быстрой доставкой углерода из более глубоких слоев металла. В-третьих, используя выражение для потока (5), для трех температур определили энергию активации выделения углерода, которая оказалась равной $E_0 = E_{1s} = 2.5 \pm 0.2 \text{ eV}$ и, видимо, близка к энергии активации объемной диффузии. Зная E_{1s} из (5) с учетом известной величины $N_1 = 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, можно оценить предэкспоненциальный множитель — $C_{1s} = 2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

Таким образом, сделанное выше предположение о "замораживании" диффузии при $T < 1400 \text{ K}$ явно не проходит и неизменность поверхностного покрытия в этой области разумно связать с выравниванием потенциальных барьеров для растворения и выделения углерода из объема, т.е. $\Delta E \rightarrow 0$.

Обсуждение результатов

Малое количество достоверных данных по изучению транспортных процессов на границе раздела поверхность–объем металла в научной литературе связано с несколькими причинами. Во-первых, для получения количественных данных требуется точно знать и варьировать концентрацию растворенного углерода в металле, причем следовые примеси на уровне $\sim 10^{-3}$ at.% могут существенно исказить результаты работы. Эта трудность нами преодолевалась специальным выбором образцов и методов нанесения углерода. Использование в опытах тонких текстурированных металлических лент в качестве подложек позволяет относительно просто и качественно очистить объем образца от всех примесей, в том числе и от углерода, и кроме того, быстро и равномерно достичь равновесия между поверхностным углеродом и углеродом в объеме ленты. Качество поверхности ленты по однородности и степени ориентированности приближается к качеству поверхности монокристалла, но изготовление монокристаллических образцов ленточной формы — пока технологически почти непреодолимая задача. Применение абсолютно калиброванного потока атомов углерода позволяет наносить его на всю поверхность образца и рассчитывать полный баланс примесных частиц в системе: при длине лент 40 mm и зоне напыления углерода 30 mm эффектами миграционного ухода углерода на холодные концы можно пренебречь. Также немаловажную роль играла возможность напылять углерод с любой стороны образца, что часто подкрепляло правильность развиваемой физической картины.

Принципиальным был вопрос регистрации поверхностного углерода. Оказалось, что только при возможности получать оже-спектры адсорбированного углерода непосредственно с нагретого вплоть до 2000 K образца можно правильно раскрыть физическую картину процессов, так как при быстром сбросе тока накала высокотемпературное состояние поверхности искажается из-за быстрых процессов выделения.

Выводы

Впервые проведено прямое изучение высокотемпературной диффузии углерода между поверхностью и объемом (100)Mo. Определены кинетические параметры процессов перехода атома углерода с поверхности в объем (растворение) и обратно (выделение). Обсуждена природа термостабильности поверхностного карбида молибдена при $T < 1400$ K и сделан вывод, что она, видимо, связана с выравниванием энергий активации обоих процессов. Указано, что большая разница между энергиями активации объемной диффузии (~ 1.8 eV) и активации растворения (~ 3.9 eV) может приводить к различиям в скоростях диффузионных процессов на много порядков, что важно в металлургии, гетерогенном катализе и ряде других приложений. Несомненно, в будущем эти данные

будут табулироваться в справочниках по металлофизике наряду с кинетическими параметрами объемной диффузии.

Работа выполнена при поддержке программы МН РФ "Поверхностные атомные структуры" (проект № 4.6.99).

Список литературы

- [1] *Barrer R.M.* Diffusion in and through Solids. Cambridge Univ. Press, 1941. 216 p.
- [2] *Шьюмон П.* Диффузия в твердых телах. М.: Металлургия, 1966. 360 с.
- [3] *Seach M.P.* // Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. London: John Wiley and Sons Ltd., 1983. P. 273–317.
- [4] *Тонтегоде А.Я.* // ЖТФ. 1973. Т. 43. С. 1042–1048.
- [5] *Rawlings K.J., Foulis S.D., Hopkins B.J.* // Surf. Sci. 1981. Vol. 109. P. 513–521.
- [6] *Lombard S.J., Bell A.T.* // Surf. Sci. Rep. 1991. Vol. 13. P. 1–72.
- [7] *Тонтегоде А.Я., Усуфов М.М., Рутьков Е.В., Галль Н.Р.* // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 10. С. 148–153.
- [8] *Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M., Gall N.R.* // Appl. Surf. Sci. 1994. Vol. 78. P. 179–191.
- [9] *Агеев В.Н., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Холин Н.А.* // ФТТ. 1981. Т. 23. С. 2248–2253.
- [10] *Зандберг Э.Я., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // ЖТФ. 1976. Т. 46. Вып. 12. С. 2610–2616.
- [11] *Шепилевский Б.М., Глебовский В.Г.* // Поверхность. 1982. № 7. С. 26–37.
- [12] *Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya.* et al. // J. Chemical Vapour Deposition. 1997. Vol. 5. P. 72–74.
- [13] *Leck J.H.* Pressure Measurement in Vacuum Systems. London: Chapman and Hall Ltd, 1964. P. 70–100.
- [14] *Tontegode A.Ya.* // Progress in Surf. Sci. 1991. Vol. 38. P. 201.
- [15] *Rudman P.S.* // Trans. TMS-AIME. 1967. Vol. 239. P. 1949–1956.
- [16] *Kittel C.* Introduction to Solid State Physics. New York; London: John Wiley and Sons, Ltd., 1975.
- [17] *Тонтегоде А.Я., Юсуфов Ф.К.* // Поверхность. 1994. № 4. С. 20–28.
- [18] *Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya.* // Surf. Sci. 2001. Vol. 472. P. 187–196.
- [19] *Агеев В.Н., Афанасьева Е.Ю., Галль Н.Р.* и др. // Поверхность. 1987. № 5. С. 7–14.
- [20] *Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usifov M.M.* // Phys. Low Dimens. Structures. 2000. Vol. 9/10. P. 137–150.
- [21] *Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // ФТТ. 1983. Т. 38. Вып. 2. С. 635–639.
- [22] *Fromm E., Gebhardt E.* Gase und Kohlestoff in Metallen. Berlin; New York: Verlag, 1976. 586 p.
- [23] *Шульце Г.* Металлофизика. М.: Мир, 1971. 360 с.
- [24] *Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya.* // Surf. Sci. 1987. Vol. 191. P. 185–202.