

11

©1992 г.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕРОДА С НАГРЕТЫМ МОЛИБДЕНОМ

Е.В.Рутков, А.Я.Тонтегоде, М.М.Усуфов, Н.Р.Галль

С помощью оже-электронной спектроскопии высокого разрешения установлен характер процессов, сопровождающих адсорбцию углерода на нагретой ($T=1600$ К) текстурированной молибденовой ленте с гранью (100) на поверхности, и выявлены продукты этой твердофазной реакции на поверхности и в объеме металла. Науглероживание начинается с образования поверхностного карбида MoC, а затем под ним формируется объемный карбид Mo₂C, который распространяется по всей толщине ленты. Конечная стадия науглероживания, видимо, состоит в растворении углерода в объемном карбиде до предельной растворимости и после этого в образовании монослоя графита на поверхности.

Введение

Сведения, полученные при изучении взаимодействия углерода с поверхностью молибдена, интересны и важны при решении как научных, так и практических задач. Во-первых, при таких исследованиях формируются общие физические представления о процессах, сопровождающих контакт углерода с поверхностью тугоплавких переходных металлов. Во-вторых, молибден широко используется как конструкционный материал (нагреватели, экраны, аноды, сетки) в изделиях электровакуумной техники [1], где он часто работает при высоких температурах в остаточном вакууме с углеродосодержащими частицами, а выделяющийся при этом на поверхности углерод кардинально изменяет термоэмиссионные, адсорбционные, каталитические и механические свойства молибдена.

Цель работы — установить характер и последовательность процессов, сопровождающих высокотемпературное науглероживание текстурированной ленты из молибдена с выходом на поверхность грани (100), а также выявить продукты этой твердофазной химической реакции как на поверхности, так и в “объеме металла”.

Методика эксперимента

Использовали сверхвысоковакуумный ($P_{\text{ост}} \lesssim 10^{-10}$ Тор) оже-спектрометр высокого разрешения ($\Delta E/E \sim 0.1\%$) с призмным энергоанализатором [2]. Применяли прямонакальные текстурированные нагревом переменным током ленты из Mo размером $1 \times 0.02 \times 50$ мм с выходом на

поверхность грани (100) с работой выхода $\varphi = 4.45$ эВ. Углерод на поверхность ленты наносили двумя путями. Во-первых, напыляя его из разработанного нами источника, который создавал свободный от примесей поток атомов углерода, не содержащий углеродных кластеров (C_2 , C_3 , ...). Во-вторых, с помощью высокотемпературной ($T \gtrsim 1400$ К) адсорбции бензола. Высокие температуры адсорбента были необходимы, чтобы наблюдать все стадии процесса науглероживания, так как в этих условиях диффузия атомов углерода идет эффективно.

Поверхность науглероженных образцов анализировалась методами ЭОС, термоэлектронной эмиссии, диссоциации молекул CsCl. Для изучения химического состава объема применялось травление ионами Ag^+ . Изучали различные соединения, образуемые в системе молибден-углерод, и их свойства.

Результаты и их обсуждение

а) Начальные стадии адсорбции бензола на нагретом (100) Мо. Чтобы подробно изучить начальные стадии науглероживания, исследовали адсорбцию на нагретом до 1400 К молибдене бензола с малой упругостью пара. Для градуировки потока бензола рядом с лентой из Мо была помещена нагретая до 1700 К лента из иридия. Плотность потока молекул бензола $\nu_{C_6H_6}$ оценивали по времени образования на иридии определенного углеродного покрытия $N_C \sim 0.1N_{CM}$, сравнивая оже-сигнал от этого покрытия с оже-сигналом от эталона — монослоя графита на иридии с концентрацией углерода $N_{CM} = 3.86 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. На рис. 1 представлена зависимость оже-пигов углерода $I_C(t)$ и молибдена $I_{Mo}(t)$ от времени экспозиции молибдена в потоке бензола с $\nu_{C_6H_6} \simeq 1 \cdot 10^{12} \text{ мол/см}^2 \cdot \text{с}$. Видно, что оже-пик углерода растет во времени, а поверхностная концентрация углерода вырастает до $N_{пк} = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, показывая, что на (100) Мо с поверхностной концентрацией атомов молибдена $N_{Mo} = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ образуется поверхностный карбид (ПК) MoC . К таким же результатам приводит адсорбция на нагретом до $T = 1400$ К молибдене и атомов углерода: образуется ПК- MoC . При больших временах адсорбции $t > 80$ с весь вновь поступающий на поверхность углерод растворяется в объеме молибдена.

Ранее наблюдали образование поверхностного карбида вольфрама WC [3] и поверхностного карбида рения ReC [4-6].

Получить ПК молибдена можно было и другим способом. Так, если при 300 К напылить атомным потоком на Мо пленку углерода с $N_C \sim 4N_{CM} \simeq 1.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, а затем эту пленку отжечь при $T \geq 1400$ К, то на всей поверхности образуется ПК MoC с $N_{пк} = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, а избыточный углерод растворяется в объеме металла.

ПК сильно увеличивает работу выхода (100) Мо от 4.45 до 5.25 эВ. Медленный рост оже-пика углерода при временах напыления $t \gg 80$ с связан с проникновением С атомов в приповерхностную область и образованием в ней объемного карбида. Оже-спектр ПК молибдена (4 на рис. 2) имеет "карбидную" форму.

б) Последующие стадии адсорбции бензола на (100) Мо. При изучении последующих стадий высокотемпературного науглероживания (100) Мо для ускорения процесса упругость пара бензола была сильно увеличена. На рис. 3 приведены полные зависимости оже-пигов углерода и молибдена от времени экспозиции в бензоле, на которых можно выделить три

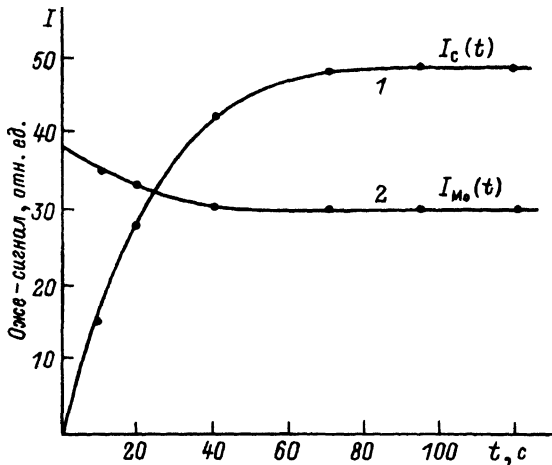


Рис. 1. Изменение интенсивности оже-пика углерода (1) и молибдена (2) от времени адсорбции потока молекул бензола (с плотностью $\nu_{C_6H_6} \approx 1 \cdot 10^{12}$ мол/см² · с) на нагретой до 1400 К текстурированной ленте из Мо с гранью (100) на поверхности.

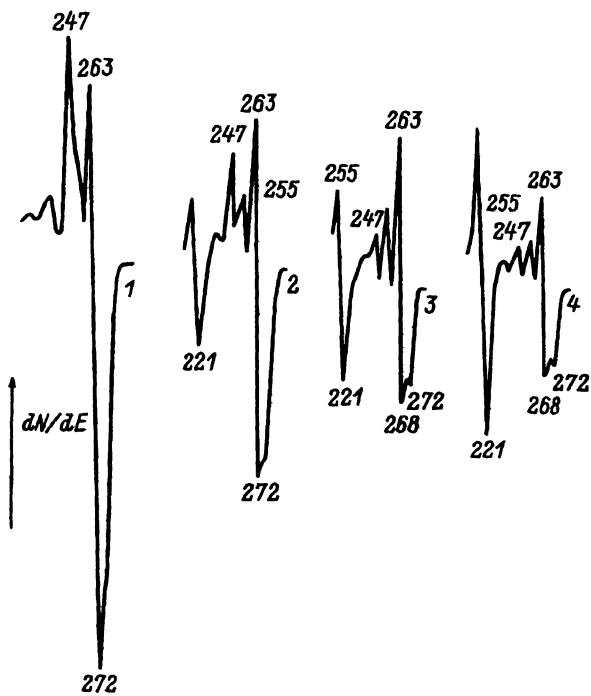


Рис. 2. SKVV оже-спектры углерода от толстой графитовой пленки ($n \sim 6$) на Мо (1), монослоя графита над поверхностным и объемным карбидами Мо (2), поверхностного и под ним объемного карбида Мо (3), поверхностного карбида Мо (4).

области. В I области на поверхности образуется ПК MoC с $\varphi = 5.25$ эВ. Интересно, что эта φ сохраняется и во II области, где на поверхности, видимо, также поддерживается ПК. Подчеркнем, что наблюдение за φ поверхности с помощью термоэлектронной эмиссии, предпринятое в этих

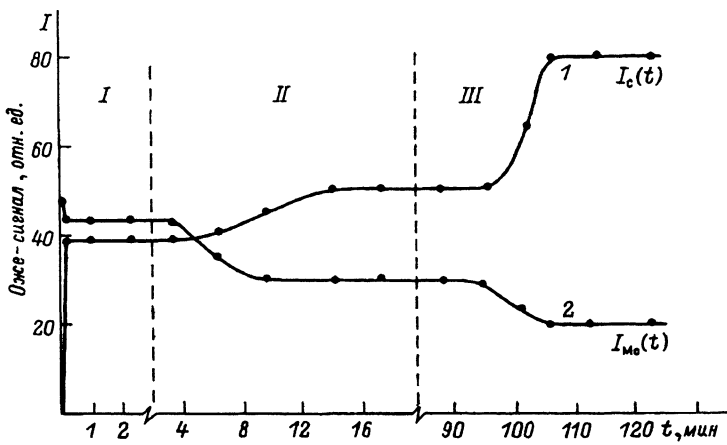


Рис. 3. Изменение интенсивности оже-пика углерода (1) и молибдена (2) от времени адсорбции потока молекул бензола с большей, чем на рис. 1, плотностью ($\nu_{C_6H_6} \simeq 2 \cdot 10^{15}$ мол/см² · с) на нагретой до 1600 К текстурированной ленте из Мо с гранью (100) на поверхности.

опытах, давало информацию о ПК, так как работа выхода определяется состоянием внешнего поверхностного слоя металла.

Во II области под ПК в металле образуется объемный карбид, видимо, состава Mo₂C (как следует из диаграммы состояния [7]), который распространяется к центру ленты. Этим объясняется медленный рост С оже-пика в начале II области, который вскоре прекращается, поскольку оже-спектроскопия чувствительна к 3–5 приповерхностным атомным слоям. На глубокое проникновение углерода в объем ленты указывает рост ее сопротивления и увеличение \sim на 200 градусов ее яркостной температуры. На образование бедного углеродом объемного карбида Mo₂C по сравнению с богатым ПК MoC указывали и опыты по ионному травлению науглероженного Мо (ионы Ag⁺ с энергией 8 кэВ и током \sim 1 мкА): после распыления ПК оже-пик углерода уменьшается, а оже-пик молибдена растет, достигая новых стационарных значений, соответствующих объемному карбиду.

Ионное травление показало, что толщина слоя объемного карбида $> 10^3$ Å. При образовании под ПК в металле объемного карбида “карбидная” форма оже-пика изменяется мало (ср. оже-спектры 3 и 4 на рис. 2), но увеличивается интенсивность оже-пика С (в 1.3 раз) и падает интенсивность оже-пика молибдена (в 1.5 раз). Если объемный карбид, образованный в приповерхностной области ленты при 1000 К, центральная часть которой свободна от углерода, нагреть до $T \geq 1300$ К, то он разрушается, а избыточный углерод переходит в твердый раствор Мо–С, а на поверхности остается ПК.

Отметим, что для образования объемного карбида Mo₂C во всем объеме ленты требуется время ~ 100 мин, хотя, как показывает расчет с использованием известной плотности потока молекул бензола, это время должно быть в несколько раз меньше. Видимо, при больших плотностях потоков молекул бензола на поверхности образуется заметное углерод-

ное покрытие, уменьшающее эффективность диссоциации молекул бензола.

Наконец, в *III* области над поверхностным и объемным карбидами образуется каталитически пассивный монослой графита, процесс науглероживания заканчивается, так как молекулы бензола перестают диссоциировать. Работа выхода в *III* области уменьшается до величины 4.45 эВ, соответствующей монослою графита, а эффективность диссоциации молекул CsCl падает от 1 до 10^{-3} . Появляется характерное для монослоя графита расщепление S_{KVV} оже-пика при адсорбции Cs и Na [2,8]. При переходе от *II* области в *III* оже-пик молибдена падает в 1.6 раз, что также характерно для экранировки монослоем графита. Необычная же форма S_{KVV} оже-пика в *III* области (оже-спектр 2 на рис. 2) является наложением оже-пика монослоя графита и поверхностного и объемного карбидов.

Проводили различные температурные обработки науглероженного образца (100) Mo. Так, при его нагреве до $T > T_n$ науглероживания углерод из монослоя графита растворялся в объеме металла. Полное растворение монослоя достигалось при $T > T_n + 70^\circ$. При последующем понижении T до $T = T_n$ монослой графита снова образуется (как в Re-C). При $T < T_n$ градусов на 20-30 на поверхности выделяется толстая графитовая пленка и оже-пик молибдена исчезает. Форма S_{KVV} оже-пика "графитовая" (оже-спектр 1 на рис. 2). Максимальная скорость выделения при ~ 1500 K. При $T \leq 1100$ K выделение прекращается ("замораживается" диффузия). Рост толстой графитовой пленки при выделении из пересыщенного твердого раствора Mo-C на другой грани (110) Mo ранее наблюдали в работе [9].

Процессы растворения углерода из монослоя графита в молибдене при повышении T выше T_n и выделение углерода с образованием графитовой пленки при понижении T ниже T_n очень похожи на подобные процессы в системе Re-C, вызванные достижением в объеме твердого раствора Re-C предельной растворимости. Существенное различие систем Re-C и Mo-C в том, что в рении объемные карбиды не образуются, а в молибдене имеется объемный карбид Mo_2C , который после формирования ПК заполняется углеродом в первую очередь.

По аналогии с системой Re-C мы ожидаем, что после завершения строительства объемного карбида углерод будет растворяться в нем, так же как и в металле, до некоторой предельной растворимости. Тогда при $T < T_n$ твердый раствор углерода в объемном карбиде пересыщается и избыточно растворенные атомы C строят графитовую пленку на поверхности без участия атомов C из поверхностного и объемного карбидов.

В результате выявлены основные процессы, сопровождающие адсорбцию углерода на нагретой Mo ленте с гранью (100) на поверхности, установлена их последовательность и вскрыто физическое содержание. Науглероживание начинается с образования ПК — MoC, а затем под ним образуется объемный карбид Mo_2C , который распространяется по всей толщине ленты. И наконец, конечная стадия науглероживания, видимо, состоит в растворении углерода в объемном карбиде до предельной растворимости и после этого в образовании на поверхности монослоя графита.

Углеродное покрытие на (100) Mo изучали в ряде работ. Так, в [10] при адсорбции CO на грани (100) нагретого до 2000 K молибдена образо-

выывался поверхностный карбид со структурой в ДМЭР(1 × 1) с формулой MoC, хотя авторы работы предполагали другую формулу — Mo₂C. В работах [11,12] обнаружено, что углерод образует три упорядоченные структуры на (100) Mo: C(2 × 2), (2,-1,1,1) и P(1 × 1). Эти же структуры были позже обнаружены в [13]. В согласии с предыдущими работами в [13] полагаали, что C(2 × 2) структура отвечает 1/2 монослоя, (2,-1,1,1) отвечает 2/3 монослоя, а P(1 × 1) отвечает монослою. При завершении структуры P(1 × 1) на (100) Mo образуется ПК состава MoC, в котором C атомы занимают наиболее глубокие ямки, образуемые между четырьмя поверхностными атомами молибдена.

Список литературы

- [1] Эспе В. Технология электровакуумных материалов. М., 1962. 631 с.
- [2] Kholin N.A., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Surf. Sci. 1984. Vol. 139. N 1. P. 155-172.
- [3] Агеев В.Н., Афанасьева Е.Ю., Галль Н.Р. и др. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. Вып. 9. С. 565-570.
- [4] Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутыков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ФТТ. 1985. Т. 27. Вып. 8. С. 2351-2356.
- [5] Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Surf. Sci. 1987. Vol. 191. N 1/2. P. 185-202.
- [6] Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутыков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Поверхность. 1986. № 8. С. 58-65.
- [7] Fromm E., Gebhard E. // Gas und Kohlenstoff in Metallen Springer. Berlin, 1976. 546 p.
- [8] Рутыков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. Вып. 18. С. 1122-1124.
- [9] Gillet E. // J.Less-Common Metals. 1980. Vol. 71. P. 277-283.
- [10] Gillet E., Ciarena J.C., Gillet M. // Surf. Sci. 1976. Vol. 55. N 1. P. 126-140.
- [11] Gillet C., Riwan R., Le Cante J. // Surf. Sci. 1976. Vol. 59. N 2. P. 581-592.
- [12] Ko E.I., Madix R.J. // Surf. Sci. 1980. Vol. 100. N 2. P. L449-453.
- [13] Kelly D.G., Salmeron M., Somorjai G.A. // Surf. Sci. 1986. Vol. 175. N 3. P. 465-486.

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
22 ноября 1991 г.