

кривых $\mathcal{J}_x(P)$, однако сделать заключение об их универсальности для различных веществ пока не представляется возможным.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Чуканов В.Н., Кулигин А.П. // ТВТ. 1987. Т. 25. № 1. С. 70-77.
- [2] Коробицын Б.А., Чуканов В.Н. // Труды IX Всес. конф. по динамике разр. газов. Свердловск, 1988. Т. 2. С. 111-117.
- [3] Коробицын Б.А., Чуканов В.Н. Там же. С. 118-123.
- [4] Иткин А.Л., Колесниченко Е.Г. // ДАН СССР. 1989. Т. 309. № 5. С. 1069-1072.
- [5] Колесниченко Е.Г. // ТВТ. 1973. Т. 11. № 1. С. 46-50.
- [6] Yamada I., Usui H., Takagi T. // Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters, 1986, N 3. P. 137-142.
- [7] Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука. 1980. 512 с.

Московский авиационный
институт им. С. Орджоникидзе

Поступило в Редакцию
7 декабря 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 7
11

12 апреля 1989 г.

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ КРЕМНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ (1010) РЕНИЯ НА ВЫДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА, РАСТВОРЕННОГО В ЕГО ОБЪЕМЕ

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

Процесс выделения на поверхности металла растворенных в его объеме примесных атомов включает как объемную диффузию, так и стадию перехода из объема на поверхность. По-видимому, изменяя состояние поверхности, скажем, адсорбцией чужеродных частиц, можно попытаться как подавить выделение, так и его ускорить. В [1] указывается на сильное замедление зернограничной сегрегации фосфора в железе в присутствии углерода и сурьмы в присутствии серы. Мы изучили влияние адсорбции кремния на поверхности грани (10 $\bar{1}$ 0) Re на выделение растворенного в объеме рения углерода.

Экспериментальная часть. Опыты проводили в сверхвысоком вакууме на прямонакальных лентах из текстурированного рения с гранью $(10\bar{1}0)$ на поверхности [2]. Использовали методы ЭОС, термоэлектронной эмиссии и поверхностной ионизации молекул $CsCl$, позволяющей определить долю площади поверхности, занятую графитовой фазой [3].

Результаты и их обсуждение. Предварительно было изучено взаимодействие атомов кремния и углерода с поверхностью рения. Взаимодействие углерода с рением описано авторами в [2].

Рениевые ленты науглероживались в парах бензола при $T=1500-2000$ К. На поверхности сразу образуется поверхностный карбид состава ReC ($c_{Ne} \sim 1.4 \cdot 10^{15}$ ат/см²). Он исключительно термостабилен — атомы С удаляются лишь термодесорбцией при $T \sim 2700$ К. Углерод в объеме рения накапливается вплоть до предельной растворимости. Затем его диффузия в объем прекращается и на поверхности образуется монослойная графитовая пленка, препятствующая дальнейшей диссоциации молекул C_6H_6 . При повышении T выше T_H раствор становится ненасыщенным, графитовая пленка разрушается, углерод растворяется в объеме рения и на поверхности остается лишь поверхностный карбид. При $1200 < T < T_H$ раствор оказывается пересыщенным и на поверхности выделяется углерод, образующий суб-, моно-, а затем многослойные графитовые пленки. При $T < 1200$ К диффузия углерода „заморожена“ и его выделение на поверхность рения не наблюдается.

При адсорбции кремния на поверхности $Re(10\bar{1}0)$ в области температур $T=1300-1450$ К формируется поверхностный силицид (ПС) состава $ReSi$ ($N_{Si} \sim 1.4 \cdot 10^{15}$ ат/см²), принятый за $\theta=1$, причем все атомы Si , упавшие на поверхность, вплоть до достижения этой концентрации, прилипают к ней, а все атомы, упавшие после ее достижения, растворяются в объеме рения. Кремний из ПС удаляется с поверхности лишь термодесорбцией при $T=1500-2000$ К. В области $T=800-1100$ К имеет место рост объемных силицидов (видимо, $ReSi$ или Re_5Si_3), которые при более высоких T разрушаются, переходя в фазу твердого раствора. Атомы Si , растворенные в объеме, удаляются при термодесорбции через стадию поверхностного силицида, выходя на поверхность и занимая освобождающиеся адсорбционные места.

Выделение углерода из ненасыщенного твердого раствора в рении, стимулированное адсорбцией кремния. Рений науглероживали в парах бензола при $T \sim 1600$ К, а часть растворенного углерода десорбировали при $T=2000$ К. В отсутствие кремния на поверхности так приготовленного образца углерод из объема не выделяется ни при каких T — на поверхности присутствует лишь поверхностный карбид. На рис. 1 представлено влияние напыленного кремния на выделение углерода на поверхности ненасыщенного твердого раствора $Re-C$. В опыте кремний напылялся при $T=300$ К, затем температуру скачком поднимали до

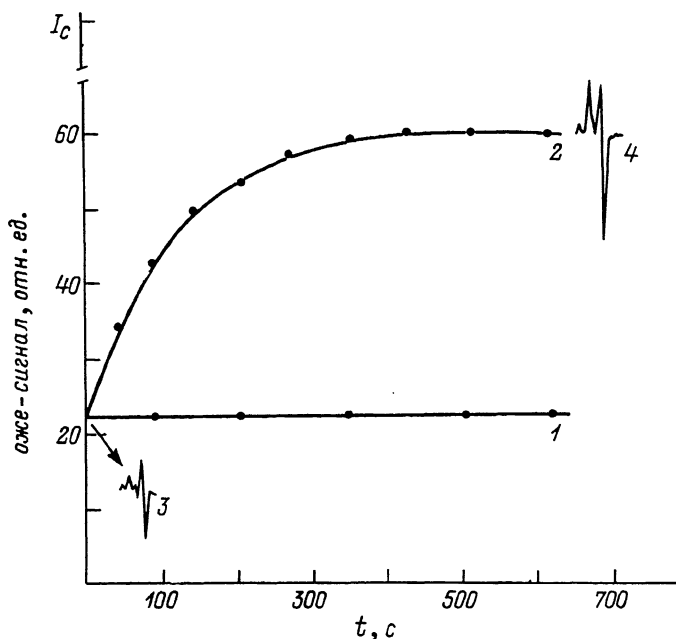


Рис. 1. Зависимость интенсивности оже-сигнала углерода от времени отжига ненасыщенного твердого раствора $Re-C$ при $T=1250$ К. 1 - В отсутствие кремния на поверхности, 2 - после напыления при $T=300$ К дозы кремния $N_{Si} = 3 \cdot 10^{14}$ Ат/см², 3 - Оже-спектр углерода из начального состояния (поверхностный карбид), 4 - Оже-спектр углерода из конечного состояния кривой 2 (монослой графита).

$T=1250$ К и с помощью ЭОС следили за ростом графитовой пленки на поверхности. Адсорбция кремния в малых концентрациях ($N_{Si} \sim \sim 7 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{14}$ Ат/см², т.е. $\theta = 0.05 - 0.15$) приводила к выделению на поверхности углерода, растворенного в объеме рения, которое завершалось образованием монослой графита.

Если кремний в тех же (или заметно больших) концентрациях напылить при высоких $T \sim 1000$ К, то он не активизирует выделение углерода. Видимо, при высокотемпературной адсорбции атомы кремния сразу же переходят в состояние поверхностного силицида, и в этом состоянии они не являются зародышами для образования островков графита. При напылении же при $T=300$ К часть кремния находится на поверхности, по-видимому, в виде кластеров. Часть этих кластеров сохраняется в адслое при подъеме температуры и они служат для образования островков графита зародышами. В результате образуется монослой графита, под которым в адслое на поверхности Re сохраняется кремний. Такая же резкая активизация выделения наблюдалась при адсорбции при $T=300$ К атомов С даже при $\theta \sim 0.01$ (видимо, за счет образования в адслое класте-

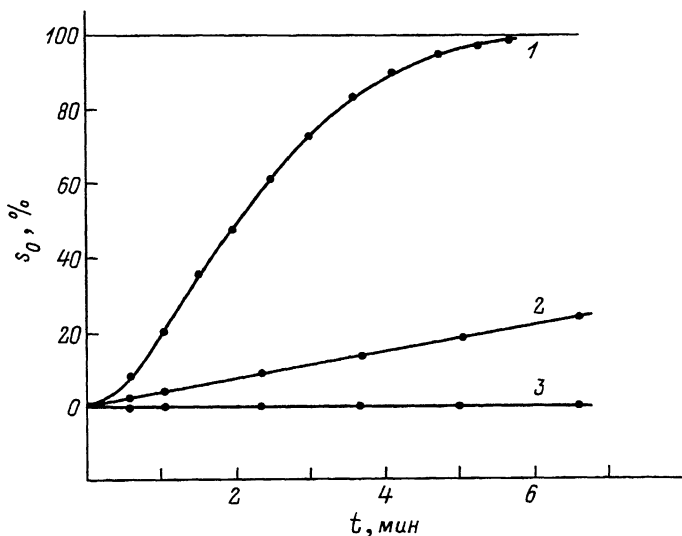


Рис. 2. Доля площади поверхности, покрытая графитом как функция времени отжига при $T=1395$ К пересыщенного твердого раствора $Re-C$ (рений науглерожен при $T=1700$ К; $S=100\%$ соответствует образованию на поверхности монослоя графита). 1 - В отсутствие кремния на поверхности, 2 - при предварительном напылении при $T=300$ К дозы кремния $N_{Si} = 8 \cdot 10^{14}$ Ат/см², 3 - при предварительном напылении при $T=300$ К дозы кремния $N_{Si} = 1.4 \times 10^{15}$ Ат/см².

ров углерода - будущих зародышей графитовых островков). Никакого выделения не было, если атомы углерода напыляли на горячую ($T \sim 1000$ К) поверхность Re .

Подавление выделения углерода из пересыщенного твердого раствора $Re-C$, стимулированное адсорбцией кремния. Интересно посмотреть, как скажутся большие дозы кремния на транспорт углерода между объемом и поверхностью рения (рис. 2). Измерения выполнены с помощью диссоциации молекул $CSCl$. Видно, что без кремния выделение идет очень эффективно. Адсорбция дозы $N_{Si} = 8 \cdot 10^{14}$ Ат/см² резко замедлила этот процесс, а доза $N_{Si} = 1.3 \cdot 10^{15}$ Ат/см², соответствующая поверхностному силициду, приводит к полному подавлению выделения углерода из объема.

Ранее авторами было показано, что напыление кремния в количестве $\sim 1 \cdot 10^{15}$ Ат/см² на поверхность $W(100)$ приводит при $T=1300$ К к вытеснению углерода из поверхностного карбида в объем, в растворенное состояние [4]. Напыление Si в концен-

трации $N_{Si} \sim 1.4 \cdot 10^{15}$ Ат/см² (соответствующее ПС) на обезуглероженный Re, не содержащий в объеме растворенного углерода и имеющий лишь поверхностный карбид на поверхности, также приводит при T ~ 1400 К к принудительному растворению в объеме углерода из поверхностного карбида. После десорбции атомов Si при T=1900 К растворенные атомы С выходят из объема в той же концентрации, что и раньше, и занимают освободившиеся адсорбционные места на поверхности. На наш взгляд, оба этих явления – принудительное растворение углерода и подавление его выделения из объема в присутствии адсорбированного кремния, – имеют общую природу.

З а к л ю ч е н и е. Обнаружены два прямо противоположных эффекта влияния кремния на выделение углерода из объема твердого раствора Re-C на поверхность. В малых дозах $N_{Si} \sim 7 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{14}$ Ат/см² кремний стимулирует выделение, приводя к росту монослоя графита даже на поверхности ненасыщенного твердого раствора Re-C, где собственного выделения не наблюдается ни при каких T. При дозах $N_{Si} \sim 1.4 \cdot 10^{15}$ Ат/см², соответствующих ПС, кремний полностью подавляет выделение углерода из пересыщенного твердого раствора Re-C, которое без кремния идет очень эффективно.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] С и х М.П. В сб.: Анализ поверхности методами оже и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. / Под ред. Бриггса Д. и Сиха М.П. М.: 1987. С. 277-317.
- [2] G a l l N.R., M i h a i l o v S.N., R u t' - k o v E.V., T o n t e g o d e A.Я. // Surf. Sci. 1987. V. 191. P. 185-202.
- [3] R u t' k o v E.V., T o n t e g o d e A.Я. // Surf. Sci. 1985. V. 161. P. 373-389.
- [4] А г е е в В.Н., А ф а н а с ь е в а Е.Ю., Г а л ь Н.Р., М и х а й л о в С.Н., Р у т ь к о в Е.В., Т о н т е г о д е А.Я. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. В. 9. С. 565-570.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе
АН СССР, Ленинград

Поступило в Редакцию
1 марта 1989 г.