

Начальные стадии роста углеродной пленки на поверхности рения при диффузии примесного углерода из объема

Р.М. Абдуллаев*, М.А. Захидова, З.Р. Гиясова

Национальный университет Узбекистана, улица Университетская 4, 100174, Ташкент, Узбекистан

Получена 13.05. 2021

* Corresponding author: e-mail rahmatillah@mail.ru, Phone: +998909505677

В работе с использованием масс-спектрометрической техники и поверхностной ионизации молекул CsCl изучены начальные стадии роста углеродной пленки на поверхности рения, получаемые путем диффузии из объема. Экспериментально установлено, что рост второго слоя углерода формируется с нижней части первого слоя углеродной пленки, образованной на поверхности металла. Выяснен механизм роста углеродной пленки на поверхности рения, который отличается от механизма роста углеродной пленки, получаемой на поверхности металла путем адсорбции и диффузии.

Ключевые слова: углеродная пленка, начальная стадия роста, поверхность металла, ионизация, диссоциация молекул, графитовая пленка, десорбция.

In this work, using mass spectrometric techniques and surface ionization of CsCl molecules, the initial stages of the carbon film growth on the surface of rhenium by the diffusion from the bulk, were studied. It has been experimentally established that the growth of the second layer of carbon is formed from the bottom of the first layer of the carbon film formed on the metal surface. It has been clarified that the mechanism of growth of a carbon film on the surface of rhenium differs from the mechanism of growth of a carbon film obtained on the surface of a metal by adsorption and diffusion.

Keywords: initial stages of growth, carbon film, the metal surface, ionization, dissociation of molecules, graphite film, desorption.

I. Введение

Многие важнейшие процессы гетерогенного катализа, физической электроники, металлофизики, вакуумной и электровакуумной техники сопровождаются выделением углерода на поверхности металлов. Углерод выделяется на поверхности промышленных катализаторов при переработке углеродсодержащих продуктов. Реальный катализатор представляет собой систему металл-углерод. При масс-спектрометрическом анализе углеводородов углерод накапливается на поверх-

ности металлических термоэмиттеров электронов и ионов. Выделение углерода приводит к существенному изменению эмиссионных, адсорбционных и каталитических свойств металлов. Монослой графита на поверхности металлов платиновой группы препятствует гетерогенным каталитическим реакциям диссоциации. Например, при образовании монослоя графита на поверхности иридия степень диссоциации молекул CsCl при температуре ~ 1000 К уменьшается от единицы до $\sim 10^{-5}$ [1].

Исследование физических процессов, протекающих на поверхности при сегрегации или конденсации чужеродных атомов, в первую очередь, необходимо для микропленочной техники. В данной работе изучены начальные стадии роста углеродной пленки на поверхности рения, получаемой путем диффузии из объема.

Для исследования свойств углеродной пленки применён метод, основанный на каталитической диссоциации молекул CsCl, поток которых с плотностью ν направлен на поверхность. При этом поверхностная ионизация (ПИ) молекул CsCl идет в две стадии: каталитическая диссоциация молекул на поверхности $\text{CsCl} \rightarrow \text{Cs} + \text{Cl}$ и последующая ионизация атомов цезия Cs с поверхности $\text{Cs} \rightarrow \text{Cs}^+ + e$.

В эксперименте, регистрируя токи ионов Cs^+ , десорбирующих с поверхности, можно получить информацию не только о процессе ионизации, но также о предшествующем ему процессе каталитической диссоциации молекул на поверхности. Количественной мерой активности катализатора в реакциях диссоциации молекул CsCl служит степень диссоциации:

$$\beta = \frac{\nu - \nu_{\text{CsCl}}}{\beta},$$

где ν – поток молекул, адсорбирующих на поверхность; ν_{CsCl} – поток молекул, десорбирующих с поверхности. Выбор CsCl обусловлен тем, что для молекул CsCl практически во всех тугоплавких металлах $\beta=1$, т.е. поверхность металлов является активным катализатором при диссоциации. Это даёт возможность определить β более простым экспериментальным способом, как отношение токов ионов Cs^+ , десорбирующих с исследуемой (I_c) и каталитически активной поверхности (I_a):

$$\beta = \frac{I_c}{I_a}.$$

Этот метод настолько чувствителен, что позволяет определить наличие на пассивной поверхности отдельных атомов и кластеров, а также всякое изменение структуры поверхности, которое сопровождается изменением «валентного» состояния поверхности. Например, в работе [2] впервые показано, что отдельные атомы и кластеры самария, нанесенные на пассивный носитель (иридий, покрытый монослоем графита), приводят к эффективной каталитической диссо-

циации молекул CsCl. Каталитическую диссоциацию молекул CsCl можно использовать для высокочувствительного детектирования атомов и их кластеров, адсорбированных на нейтральных подложках при очень малой степени покрытия (углеродом) ($\sim 10^{-7}$ – 10^{-8}), что трудно осуществить другими методами.

В работе [3] с помощью метода ПИ CsCl изучен механизм начальных стадий роста пленки углерода, получаемой путем вакуумного напыления углерода на иридий в интервале температур 800–1700 К. Показано, что при заданной плотности потока ν атомов углерода имеется узкая температурная область T_{ix} , выше которой на поверхности иридия вырастает графитовая пленка монокристаллической толщины, при этом многослойная углеродная пленка не растет по механизму послойного роста. Графитовые островки во втором слое уже образуются на поверхности графитовых островков первого слоя, когда в первом слое еще имеются незаполненные области с углеродным «газом».

Рассмотрен вопрос о топографии многослойной пленки углерода: по мнению авторов, топография многослойной плёнки углерода, получаемой на иридии путём вакуумной конденсации при $T < T_1$, характеризуется наличием нижней сплошной части (ряда двумерных слоев графита) и верхней не сплошной части толщиной в несколько атомных слоев, содержащих множество слоистых графитовых вершин.

II. Экспериментальные исследования

Определение величины β для изучаемой поверхности рения с пленкой углерода сводилось к измерению с помощью масс-спектрометрической техники двух ионных токов цезия: I_1 при ПИ молекул CsCl на чистой поверхности рения ($\beta=1$) и I_2 при ПИ того же потока молекул на изучаемой поверхности ($\beta=I_2/I_1$).

На входе магнитного масс-спектрометра помещалась поликристаллическая рениевая проволока диаметром 150 мкм. Температурную обработку рениевой проволоки проводили медленно в течение 4–5 часов нагреванием до температуры ~ 230 К, в это время происходила рекристаллизация и очистка проволоки от примесей. На центральную часть нити поступали потоки атомов Cs и молекул CsCl из двух испарителей. Регистрировались электронный ток и ток ионов цезия.

Эффективная электронная работа выхода рениевых проволок после термообработки оказалась равной 5.2 ± 0.1 эВ.

Науглероживание рениевых образцов производилось путём их выдержки в нагретом состоянии в парах бензола. При всех степенях покрытия рения углеродом между работой выхода проволоки и потенциалом ионизации V атомов цезия выполнялось соотношение $\phi - V \gg kT$, т.е. происходила практически полная ионизация атомов цезия, так как в данных опытах коэффициент ПИ молекул был численно равен степени их диссоциации. Науглероживание рения проводилось при температуре выше 800 К (при $T < 800$ К в пороговой области ПИ ионы цезия не десорбируются). Опыты проводили при высоком вакууме с остаточным давлением $P \leq 5 \times 10^{-9}$ тор цезия недесорбируются).

Результаты эксперимента показали, что выдержка рения при фиксированном токе накала I_n в парах бензола при давлении $P = (10^{-5} - 10^{-4})$ тор длительное время не сказывалась на ионизации атомов цезия из молекул CsCl, но приводила к небольшому уменьшению термоэлектронного тока. При дальнейшей выдержке образца в бензоле наблюдалось резкое уменьшение тока ионов цезия из молекул CsCl и резкое увеличение термоэлектронного тока.

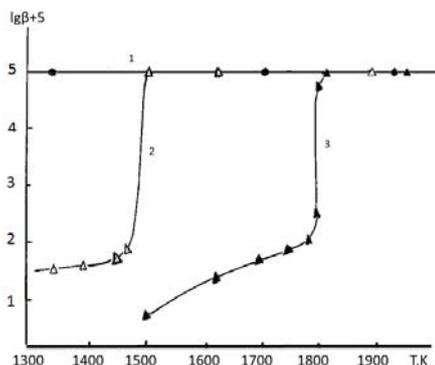


Рисунок 1. Зависимость $\lg \beta = f(T)$ при ПИ атомов Cs (1) и молекул CsCl (2,3) на рении при выдержке его в парах бензола. $P = (4-5) \times 10^{-5}$ тор, $T \sim 1800$ К, 2 – после 25 мин выдержки, 3 – после 60 мин выдержки.

На рис. 1 (кривые 2, 3) представлены температурные зависимости $\lg \beta$ для ионов цезия из молекул CsCl для предварительно науглероженного рениевого образца, полученного после откачки паров бензола. В узкой области температур $\Delta T \sim (50-100)$ К вблизи T_n (условно назовем порого-

вой температурой) наблюдалось резкое изменение эффективности поверхностной ионизации молекул. В пороговой области ионизации молекул при $T > T_n$, $\beta_{\text{CsCl}} = 1$ ($\phi \approx 5.2$ эВ), а при $T < T_n$, $\beta_{\text{CsCl}} = 10^{-4} - 10^{-3}$ ($\phi \sim 4.7$ эВ).

Величина пороговой температуры зависела от времени выдержки образца в парах бензола и от температуры T_1 науглероживания. С увеличением времени выдержки пороговая температура смещалась в область более высоких температур и приближалась к T_1 (рис. 1). После достижения температуры T_1 дальнейшая экспозиция рения в парах бензола при той же температуре не приводила к заметному смещению пороговой температуры в область $T > T_1$. Для смещения пороговой области к $T > T_1$ нужно было выдержать образец в парах бензола при $T > T_1$.

Высокотемпературная обработка науглероженного образца в вакууме приводила к перемещению пороговой области в сторону низких температур (рис. 2). После прогревания образца в течение ~ 10 мин (при $T \sim 2000$ К) пороговая область ионизации молекул CsCl практически совпадала с пороговой областью ионизации атомов цезия. При таких температурах наблюдалась термическая десорбция углерода с поверхности рения.

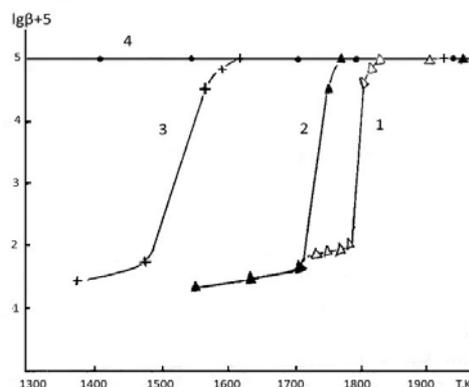


Рисунок 2. Зависимости $\lg \beta = f(T)$ после высокотемпературного прогрева науглероженного рениевого образца в вакууме: 1 – для науглероженного образца перед высокотемпературным прогревом, 2 – после 5–6 час прогрева при $T = 1850$ К, 3 – после минутного прогрева при $T = 2000$ К, 4 – при поверхностной ионизации атомов Cs на поверхности чистого и науглероженного рения.

III. Обсуждение результатов

Процессы, происходящие при науглероживании рения, выдержанного в нагретом состоянии в парах бензола, можно объяснить следующим об-

разам. Молекулы бензола на поверхности металла адсорбируют с высоким коэффициентом прилипания. Вероятно, из адсорбированной молекулы сначала отщепляются атомы водорода, а затем происходит разрушение более сильно связанного углеродного скелета. Освободившиеся атомы углерода могут одновременно участвовать в двух процессах: в растворении и в образовании углеродной пленки на поверхности. Опыт показывает, что пока $n_2 < n_{2m}$ (n_2 – концентрация углерода в ближайшей к поверхности плоскости междоузлий, n_{2m} – то же при предельной растворимости) происходит только растворение, а поверхность металла даже при значительных плотностях потока бензола остается практически свободной от углерода. Это свидетельствует о том, что углерод при этих температурах T_n достаточно быстро диффундирует в объем металла. Когда n_2 сравнивается с n_{2m} , растворение закончивается и начинается накопление углерода на поверхности. Максимальная толщина слоя углерода, имеющего графитовую структуру [4], получаемого при таком способе на поверхности металла, составляет один монослой. Это объясняется тем, что на валентно насыщенной поверхности графитового слоя молекулы бензола не диссоциируют и быстро с неё десорбируют.

С изменением температуры рения происходит перераспределение углерода между поверхностью и объемом образца. При $T > T_n$ и $n_2 < n_{2m}$ практически весь углерод находится в растворенном состоянии. При $T < T_n$ и $n_2 > n_{2m}$ избыточный углерод из объема металла переходит к границам зерен, на поверхность и дефектом решетки. В зависимости от условий науглероживания сегрегация может привести к образованию пленок разной толщины. Так, в работах [5, 7] экспериментально изучена диффузия углерода в рении. На основе экспериментальных данных показано, что при диффузии углерода концентрация примеси на поверхности зависит от температуры и может сильно отличаться от концентрации примеси в объеме твердого тела. Например, при концентрации примеси в объеме твердого тела, не превышающей концентрацию, соответствующую предельной растворимости, на поверхности образуется монослой примеси, хотя её объемная концентрация может быть очень маленькой (концентрация углерода в объеме рения в этих опытах не превышала трех атомных процентов).

Анализ результатов показывает, что количества углерода в объеме рения при понижении температуры (от 1800 К до 900 К) достаточно для заполнения поверхности рения не только одним монослоем, а несколькими слоями углеродной пленки. Если дальнейший рост углеродной пленки формируется сверху первого слоя пленки, то это можно было бы обнаружить методом ПИ молекул CsCl, но данный метод отрицает этот вариант роста углеродной пленки [2, 3]. Исключив данный вариант, можно предположить, что второй слой пленки начинает формироваться снизу первого слоя. Для этого первый слой графита должен быть приподнят с поверхности образца на значительное расстояние ($\sim 4 \text{ \AA}$), а между слоями не существует электронного обмена и действует ван-дер-ваальсово взаимодействие. Подобная ситуация наблюдается при формировании монокристаллического слоя графита, между слоями которого могут располагаться атомы металлов.

Результаты экспериментов [6-8] показали, что первый слой графита приподнят над поверхностью иридия. В них изучали адсорбцию атомов калия и цезия на поверхность иридия, покрытого монослоем графита. Оказалось, что валентно ненасыщенные края графитовых островков замкнуты молекулами металла. Это говорит о том, что графитовые пленки могут искривляться, что подтверждается на примере фуллеренов, имеющих сферическую форму [9-13].

Полученные в работе результаты по росту углеродных пленок на поверхности рения могут быть использованы при эксплуатации их в контакте с углерод содержащими средами.

Метаданные (на английском)

Initial stages of growth of carbon film on the iridium surface at the diffusion of carbon impurity from a volume

R.M. Abdullaev, M.A. Zakhidova, Z.P. Гиясова

National University of Uzbekistan, University Street, 4, 100174, Tashkent, Uzbekistan

In this work, using mass spectrometric techniques and surface ionization of CsCl molecules, the initial stages of the carbon film growth on the surface of rhenium by the diffusion from the bulk, were studied. It has been experimentally established that the growth of the second layer of carbon is formed from the bottom of the first layer

of the carbon film formed on the metal surface. It has been clarified that the mechanism of growth of a carbon film on the surface of rhenium differs from the mechanism of growth of a carbon film obtained on the surface of a metal by adsorption and diffusion.

Keywords: initial stages of growth, carbon film, the metal surface, ionization, dissociation of molecules, graphite film, desorption.

Литература (References)

- [1] A.Ya. Tontegode. Dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni d.f.m.n. (Leningrad, Fiz.-Tekh. AN SSSR, 1974).
- [2] A.Ya. Tontegode, R.M. Abdullaev, F.K. Yusipov. Dissotsiatsiya molekul CsCl na passivnoy poverkhnosti s nanesennymi kataliticheskimi aktivnymi tsentrami - atomami i klasterami samariua. *Kinetika i kataliz* **22**, 999-1005 (1981).
- [3] R.M. Abdullaev, A.Ya. Tontegode. Nachal'nye stadii rosta uglerodnoy plenki na iridii. *Kristallografiya* **28**, 1007-1012 (1983).
- [4] N.A. Kholin. Zakonomernosti rosta i svoystva uglerodnoy plenki na iridii metodom elektronnoy Oje spektroskopii. Dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni k.f.m.n. (Leningrad, FTI im. A.F. Ioffe AN SSSR (1981).
- [5] A.Ya. Tontegode, R.M. Abdullaev, Yu.K. Yusipov. Izuchenie diffuzii vnedreniya atomov mezhdu poverkhnost'yu i ob'emom tverdykh tel. Diffuziya ugleroda v renii. *ZhTF* **9**, 1904-1914 (1975).
- [6] V.N. Ageev, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, N.A. Kholin. Izuchenie monoatomnoy plenki grafita na granyakh (111) i (100) iridiya metodom Oje spektroskopii. *FTT* **24**, 780-786 (1982).
- [7] E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Adsorbtsiya atomov kaliya na iridii pokrytom monosloem grafita. *Pis'ma v ZhTF* **7**, 1112-1124 (1981).
- [8] E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Izuchenie prirody adsorbtsionnoy svyazi mezhdu grafitovymi ostrovkami i iridiem. *ZhTF* **52**, 9550-962 (1982).
- [9] R. Rosei, M. De Crescenzi, F. Sette, C. Quaresima, A. Savoia, P. Perfetti. Structure of graphitic carbon on Ni (111): a surface extended-energy-loss fine-structure study. *Phys. Rev.* **28**, 1161-1173 (1983).
- [10] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usifov. Initial stages of silicon, sulfur and carbon adsorption on Mo (100). *Phys. Low-Dim. Struct.* **9**, 79-86 (1994).
- [11] E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usifov, Yu.S. Grushko. Intercalation by Co molecules of a monolayer graphite film on iridium. *Mol. Mat.* **4**, 217-219 (1994).
- [12] E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, Yu.S. Grushko. Issledovanie plenki fullerita na poverkhnosti iridiya metodom EOS. *Pis'ma v ZhTF* **57**, 712-714 (1993).
- [13] E.A. Zakhidov, M.A. Zakhidova, A. Kokhkharov, V.O. Kuvondikov. Raman spectroscopy of interface between a thin nanostructures ZnO film and fullerene C60. *Journal Optics and Spectroscopy* **122**, No.4, 607-614 (2017).

Ренийнинг углеродли аралашмаси сиртида диффузия туфайли ҳосил бўладиган углеродли пленканинг ўсиш жараёни

Р.М. Абдуллаев, М.А. Захидова, З.Р. Гиясова

Ўзбекистон миллий университети, Университет кучаси, 4-уй, 100174, Тошкент, Ўзбекистон

Ушбу ишда масс-спектрометрик техника ёрдамида CsCl молекулларининг сиртий ионизацияси усулини қўллаш орқали рений сиртида унинг хажми орқали диффузия йўли билан ҳосил бўладиган углерод қатламларининг ўсиши ўрганилган. олинган натижалар шуни кўрсатадики, углероднинг иккинчи қатлами унинг биринчи моно қатлами остида шакллана бошлайди. Металл сиртида адсорбция ва диффузия йўли билан олинадиган углерод қатламларининг шаклланиш механизмлари билан боғлиқ қонуниятлар аниқланган.

Калит сўзлар: углерод қатлами, ўсишнинг бошланғич босқичи, металл сирти, молекулалар дисоциацияси, графит қатлам, ионлашиш, десорбция.