

Прямое экспериментальное изучение равновесной диффузии атомов углерода между поверхностью (100)Mo и объемом

Н. Р. Галль¹⁾, Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде

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

Поступила в редакцию 17 мая 2001 г.

Экспериментально изучены закономерности диффузии атомов углерода между поверхностью (100)Mo и объемом 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 $\Delta E = E_{S1} - E_{1S}$ – разность энергий активации обоих процессов, определяющая температурную зависимость степени обогащения поверхности углеродом по отношению к объему. В специальных опытах определена энергия активации растворения атомов углерода $E_{S1} = 3.9$ эВ и вычислена энергия активации выделения этих атомов $E_{1S} = 1.9$ эВ, которая, как оказалось, близка к энергии объемной диффузии углерода в молибдене.

PACS: 61.46.+w, 68.35.Bs

Диффузии частиц в твердых телах посвящено множество работ [1–4]. Тем не менее, закономерности диффузии атомов между поверхностью и объемом исследованы недостаточно [4, 5], хотя они важны во всех физико-химических процессах на поверхности нагретых тел. Целью настоящей работы являлось изучение закономерностей диффузии атомов углерода между поверхностью и объемом в тонких молибденовых лентах. Предварительно мы детально изучили процессы, протекающие при взаимодействии атомов углерода с молибденом в широкой области температур 300–2000 К и в широком диапазоне изменения поверхностных и объемных концентраций углерода [6, 7].

Опыты проводились в сверхвысоковакуумном (СВВ) ($P \sim 1 \cdot 10^{-10}$ торр) электронном оже-спектрометре высокого разрешения ($\Delta E/E \sim 0.1\%$) с призмным энергоанализатором [8]. Оже-спектры измерялись непосредственно на сильно нагретых, вплоть до 2000 К, образцах, что имело принципиальное значение при изучении равновесных процессов при средних и высоких температурах. В качестве образцов использовались тонкие молибденовые ленты $1 \cdot 0.02 \cdot 40$ мм³, которые тщательно очищались от возможных примесей высокотемпературным прогревом в атмосфере кислорода и в СВВ условиях. Текстура лент на более чем 99.5 была выражена гранью (100), поверхность была однородна по работе выхода и имела $e\phi = 4.45$ эВ. Углерод наносили на поверхность из разработанного нами источника,

создающего поток атомов С, свободный от углеродных кластеров [9]. Абсолютная плотность потока определялась по методике, описанной в [7].

Рассмотрим опыты в условиях диффузионного равновесия, когда поток атомов углерода с поверхности в объем металла ν_{S1} равен потоку из первого приповерхностного слоя на поверхность ν_{1S} . Для этого на ленту при 300 К наносили углерод с $N_{dep} = 1.5 \cdot 10^{16}$ см⁻², а затем его разгоняли по всему объему молибдена прогревом до 2000 К. Используя известные данные по объемной диффузии углерода в молибдене [10, 11], легко показать, что в области 1500–2000 К атомы углерода достаточно быстро пройдут всю толщину ленты $h = 20$ мкм. Действительно, при диффузии в одном направлении длина диффузионного фронта λ связана с временем диффузии выражением [12]

$$\lambda = \sqrt{2D \cdot t}, \quad (1)$$

$$\text{где } D[\text{см}^2/\text{с}] = 3.48 \cdot 10^{-2} \exp[1.78 \cdot 11600/T] \quad (2)$$

с учетом предложенных в [10] кинетических констант для диффузии атомов С в Мо. Положив $\lambda = h$, найдем расчетное время прохождения углеродом от одной стороны ленты до другой в зависимости от температуры, представленное в таблице.

Расчетное время прохождения углерода насквозь через образец

T, K	1500	1600	1700	1800	1900	2000
t, c	56	24	11	6	3	1.8

Видно, что равномерное заполнение углеродом объема молибдена при $T > 1500$ К произойдет быстро. Если теперь ступенчато понижать температуру

¹⁾e-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

от 2000 К и записывать оже-сигнал углерода непосредственно у нагретого образца, а не при комнатной температуре, то мы получим кривую 1, представленную на рис.1. На этом рисунке показана зависимость

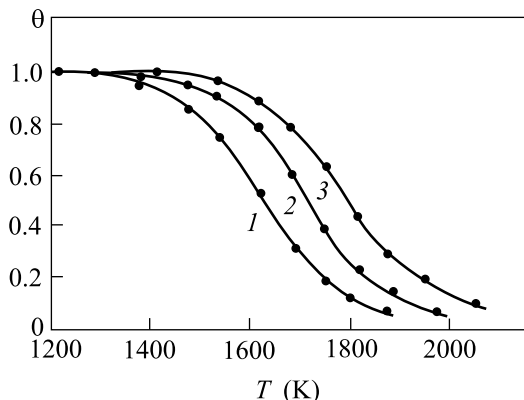


Рис.1. Зависимость равновесной степени покрытия углерода на (100)Mo от температуры подложки. Количество атомов углерода на 1 см^2 плоскости междоузлий составляет: 1 – $1.0 \cdot 10^{11}$, 2 – $1.5 \cdot 10^{11}$, 3 – $3 \cdot 10^{11}$. За $\theta = 1$ принята концентрация углерода в поверхностном карбиде, составляющая $N_S = 1 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-2}$

концентрации поверхностного углерода от температуры, нормированной на концентрацию углерода в поверхностном карбиде с $N_{SC} = 1 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-2}$, приняту нами за $\theta = 1$.

Оказалось, что зависимость хорошо воспроизводится при уменьшении или увеличении температуры. Очевидно, в наших опытах имеются равновесные условия, когда сравниваются диффузионные потоки между поверхностью и объемом ленты и массоперенос углерода прекращается. Так как углерод равномерно “размазан” по всему объему, то можно оценить его концентрацию в одном слое междоузлий. Положим что $T = 1400\text{ К}$, тогда на каждой из сторон ленты будет углерод с поверхностной концентрацией $N_S = 1 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-2}$. В объем ленты уйдет углерод в количестве

$$N_b = N_{dep} - 2N_S \quad (3)$$

и, следовательно, в 1 см^2 слоя междоузлий концентрация углерода будет равна

$$N_1 = N_S/m = 1 \cdot 10^{11}\text{ см}^{-2}, \quad (4)$$

где $m = h/2d \sim 1.4 \cdot 10^5$ – число плоскостей междоузлий в ленте с учетом нахождения двух эквивалентных плоскостей междоузлий на одну элементарную ячейку, а d – постоянная решетки в направлении $[100]$, $d \approx 3.04\text{ \AA}$ [13]. Огромная разница в концентрациях углерода на поверхности ($\sim 10^{15}\text{ см}^{-2}$) и в приповерхностном слое ($\sim 10^{11}\text{ см}^{-2}$) при равновесии

возможна, если выделение углерода очень быстрый процесс по сравнению с его растворением, то есть следует ожидать $E_{1S} \ll E_{S1}$.

Если увеличить количество растворенного в объеме углерода путем его напыления при 300 К с последующим нагревом ленты снова до 2000 К, то получим новые равновесные кривые – графики 2 и 3 на рис.1. Увеличение объемной концентрации углерода сдвигает всю кривую в область более высоких температур за счет роста потока выделения. При этом важно отметить, что в области высоких T для случая $N_S < 5 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$ наблюдается прямопропорциональная зависимость N_S от концентрации растворенного углерода.

Потоки растворения ν_{S1} и выделения ν_{1S} при обмене частицами имеют следующее выражение для случая объемных концентраций углерода, далеких от предельно допустимых, что имеет место в данной работе по крайней мере при $T > 1500\text{ К}$ [4]:

$$\nu_{S1} = N_S(1 - N_1/N_{1m})C_{S1} \exp[-E_{S1}/kT], \quad (5)$$

$$\nu_{1S} = N_1C_{1S} \exp[-E_{1S}/kT], \quad (6)$$

где k – постоянная Больцмана, N_{1m} – концентрация углерода в первом подповерхностном слое, соответствующая предельной растворимости, а C_{S1} и C_{1S} – предэкспоненциальные факторы в выражениях для потоков растворения и выделения.

Массоперенос частиц между поверхностью и объемом металла определяет энергию активации растворения E_{S1} и выделение E_{1S} , которая в общем случае может отличаться от E_0 – энергии активации объемной диффузии, равной $E_0 = 1.78\text{ эВ}$ [14]. Если сделать сечение кривых $\theta = f(t)$ для $N_S = \text{const}$, то из (5) и (6) можно получить выражение

$$\ln N_{1S}(T) = \ln[N_{S1} \cdot C_{S1}/C_{1S}] - \Delta E/kT. \quad (7)$$

Экспериментальные данные действительно легли на прямую, из наклона которой находили ΔE . Оказалось, что в интервале покрытий $0 < \theta < 0.5$ ΔE постоянна и равна $(2.0 \pm 0.1)\text{ эВ}$. При $\theta > 0.5$ ΔE немного уменьшается и при $\theta = 0.95$ достигает величины 1.8 эВ (рис.2). Зная ΔE , из уравнения (7) определили отношение $C_{S1}/C_{1S} = 370 = \text{const}$.

Постановка специальных опытов позволила оценить не только разность энергий, но и энергию активации растворения углерода E_{S1} для случая $N_S < 5 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$. Для этого на тщательно очищенный от углерода образец напыляли при 300 К дозу углерода $N_{dep} = 5 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$, а затем ступенчато поднимали температуру ленты и следили за поверхностным углеродом методом ЭОС. Оказалось, что растворение этого углерода начинается только при $T > 1350\text{ К}$. Из начальных участков зависимости для 1350 К по

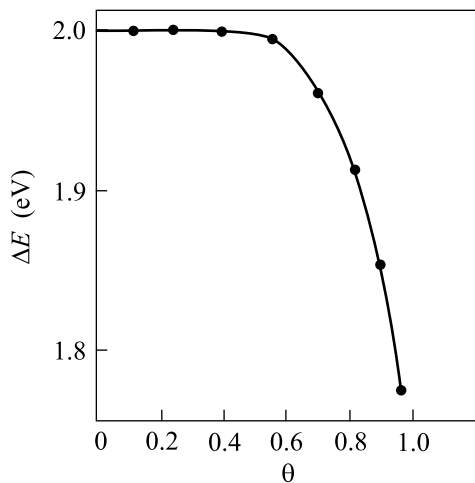


Рис. 2. Зависимость $\Delta E = E_{S1} - E_{1S} = f(\theta)$ для адсорбционной системы C/(100)Mo в условиях равновесия диффузионных потоков с поверхности в объем и из объема на поверхность

методике, которую мы ранее предложили в [15], оценили величину $E_{S1} = 3.9 \pm 0.3$ эВ, что вполне соответствует температуре начала заметного растворения углерода. Аналогичное существенное превышение энергии активации растворения углерода ($E_{S1} = 5.0$ эВ) над энергией активации объемной диффузии ($E_0 = 2.6$ эВ) наблюдали для системы (100)W-C в [5], а затем для системы (100)Ta-C в [16]. Наблюдаемый эффект, видимо, характерен для многих систем металл-углерод. Зная E_{S1} , оценим и E_{1S} в системе (100)Mo-C: $E_{1S} = E_{S1} - \Delta E \sim 3.9 - 2.0 = 1.9$ эВ (для $\theta < 0.5$), то есть E_{1S} близко к энергии активации объемной диффузии углерода в молибдене.

Интересно отметить, что при $T < 1400$ К зависимость $\theta - f(T)$ выходит на полочку $\theta = 1$, что соответствует образованию поверхностного карбида MoC. При этом достигнутая величина $\theta = 1$ не зависит ни от дальнейшего понижения температуры, ни от концентрации углерода в объеме молибдена. Можно предположить, что в этом случае выравниваются энергетические барьеры для растворения и выделения углерода на поверхность ($\Delta E \rightarrow 0$).

Хочется подчеркнуть, что получение достоверных количественных данных о процессах растворения и выделения потребовало решения двух важных задач – было необходимо точно знать и варьировать концентрацию нанесенного на металл углерода, а также проводить все измерения непосредственно при высоких температурах. Нам удалось преодолеть эти трудности, во-первых, применением абсолютно калиброванного потока атомов углерода, а во-вторых, использованием тонких металлических лент, что обеспечивало быстрое достижение равнове-

сия между поверхностным углеродом и углеродом в объеме металла. Наконец, уникальный призмный оже-спектрометр позволял измерять оже-спектры непосредственно с нагретого образца вплоть до 2000 К и выше. Это дало возможность избежать ошибок, связанных с быстрым выделением углерода на поверхность при остывании образца, и таким образом правильно раскрыть физическую картину процессов и получить ряд важных кинетических параметров, описывающих транспорт углерода между объемом и поверхностью металла.

Кинетические параметры для диффузионных переходов поверхность – объем и объем – поверхность твердого тела, видимо, получены впервые. Большая разница между энергиями активации объемной диффузии (~ 1.8 эВ) и энергией активации растворения (~ 3.9 эВ) может приводить к различиям в скоростях диффузионных процессов на много порядков.

Работа выполнена при поддержке программы Министерства науки Российской Федерации “Поверхностные атомные структуры”, проект #4.6.99.

1. R. M. Barrer, *Diffusion in and through solids*, Cambridge, 1941.
2. П. Шьюмон, *Диффузия в твердых телах*, М.: Металлургия, 1966.
3. M. P. Seah, in *Practical surface Analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, L, John Wiley and Sons Ltd., 1983, p. 273.
4. А. Я. Тонтегоде, *ЖТФ* **43**, 1042 (1973).
5. K. J. Rawlings, S. D. Foulis, and B. J. Hopkins, *Surf. Sci.* **109**, 513 (1981).
6. А. Я. Тонтегоде, М. М. Усуфов, Е. В. Рутьков, Н. Р. Галль, *ЖТФ* **62**(10), 148 (1992).
7. E. V. Rut'kov, A. Ya. Tontegode, M. M. Usufov, and N. R. Gall, *Applied Surf. Sci.* **78**, 179 (1994).
8. В. Н. Агеев, Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде, Н. А. Холлин, *ФТТ* **23**, 2248 (1981).
9. N. R. Gall, E. V. Rut'kov, A. Ya. Tontegode et al., *J. of Chemical Vapor Deposition* **5**, 72 (1997).
10. E. Fromm and E. Gebhardt, *Gase und Kohlestoff in Metallen*, Springer-Verlag, Berlin-NY, 1976.
11. V. G. Samsonov and I. M. Vinit'skii, *Refractory Compounds. Reference-book*, 1976, Metallurgia, Moscow (in Russian).
12. Г. Шульце, *Металлофизика*, М.: Мир, 1971.
13. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, NY-L, John Wiley and Sons Ltd., 1975.
14. P. S. Rudman, *Trans TMS-AIME* **239**, 1949 (1967).
15. А. Я. Тонтегоде, Ф. К. Юсифов, *Поверхность* № 4, 20 (1994).
16. N. R. Gall, E. V. Rut'kov, and A. Ya. Tontegode, *Surf. Sci.* **472**, 187 (2001).