

02;11
©1993 г.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ УГЛЕРОДА С ПЛАТИНОЙ

Е. В. Рутьков

С помощью методов оже-электронной спектроскопии, зондирования поверхности молекулами CsCl, позволяющего определять относительную площадь графитовых островков, а также при использовании абсолютно калиброванного атомного потока углерода исследовано взаимодействие атомов углерода с поверхностью платины в интервале температур 300–1900 К. Исследована кинетика выделения углерода на поверхности платины и кинетика рассасывания графитовых островков. Показано, что при $T \geq 1200$ К образованию на поверхности графитовых островков предшествует активное растворение атомов углерода в объеме платины до достижения предельной растворимости. В области 1200–1900 К определена предельная растворимость углерода в платине, которая растет от $4 \cdot 10^{-4}$ при 1200 К до $6 \cdot 10^{-2}$ ат. % при 1900 К. Определена энергия связи краевого атома углерода с островком графита — 3.2 эВ. Показано, что графитизация в адслое на платине протекает эффективно в области температур 1000–1200 К.

Введение

Работа продолжает цикл исследований взаимодействия атомов углерода и молекул углеводородов с металлами, часто применяемыми в качестве промышленных катализаторов: иридий [1–4] и рений [5–8]. При работе в углеродсодержащих средах на поверхности катализаторов выделяется углерод, кардинально изменяющий его свойства.

Химический состав и структура поверхностных слоев углерода на Pt(111) проводились в работах [9,10] методами ЭОС и ДМЭ; отмечено формирование на поверхности платины адслоя углерода графитовой структуры при выделении углерода из объема образца. Аналогичные результаты получены в работе [11] при изучении системы Pt(100)–C. Рост и стабильность островков графита исследованы на Pt(110) и Pt(100) при использовании полевого электронного микроскопа, сканирующего ЭОС высокого разрешения, сканирующего электронного микроскопа [12]. Показано, что островки графита разрушаются при $T \geq 1200$ К, оценена их концентрация $\sim 3 \cdot 10^8$ см⁻², которую авторы связывают с концентрацией дислокаций на поверхности.

Недостатком указанных выше работ является отсутствие надежных данных об абсолютных концентрациях углерода как на поверхности, так и в объеме платины.

1. Экспериментальная часть

Опыты проводились в двух сверхвысоковакуумных установках. Первая — электронный оже-спектрометр высокого разрешения ($\Delta E/E \sim 0.1\%$) с призмным энергоанализатором, в котором анализ поверхности производился методами оже-спектроскопии (ЭОС) и термоэлектронной эмиссии [2,13]. Поток возбуждающих электронов с энергией 1800 эВ, током ~ 10 мкА и диаметром ~ 1 мм падал на поверхность образца под углом 70° по отношению к поверхностной нормали. Ось энергоанализатора находилась по другую сторону нормали и составляла с ней угол 10° . Чувствительность к углероду была ~ 0.01 от монослоя. Достоинством данного оже-спектрометра являлась возможность регистрировать оже-спектры с нагретых вплоть до 1900 К образцов, что в ряде опытов имело принципиальное значение. Термоэлектронный ток с центрального участка ленты регистрировался коллекторной системой.

Вторая установка — магнитный масс-спектрометр, в котором применялся метод поверхностной ионизации атомов и термоэлектронной эмиссии [2,14], а также метод изучения фазового состава углеродной пленки на поверхности металла — каталитическая диссоциация молекул CsCl, позволяющий по току ионов цезия, получаемых путем поверхностной ионизации, определять относительную площадь S_0 графитовых островков [15].

В обеих установках использовались прямоканальные платиновые ленты размерами $50 \times 1 \times 0.03$ мм, которые текстурировали нагревая переменным током. Текстура лент была выражена гранью (111). Очистка лент от поверхностных и объемных загрязнений (в основном углерод) производилась их длительным прогревом в атмосфере кислорода. Поверхность платины была однородна по работе выхода и имела ричардсоновскую работу выхода $e\varphi = 4.95 \pm 0.05$ эВ.

Углеродные покрытия на поверхности платины создавали путем напыления атомов углерода из специального источника (науглероженная металлическая лента), позволяющего получать поток атомов углерода не содержащий углеродных кластеров (C_2, C_3, \dots). Плотность потока плавно регулировалась в диапазоне $10^{12} - 10^{14}$ ат/см² · с. Поток углерода был абсолютно калиброван путем определения времени образования на дополнительной иридиевой ленте углеродного покрытия N_c малой концентрации, например $N_c = 0.1 N_{cm}$, сравнивая интенсивность оже-сигнала от этого покрытия с оже-сигналом от эталона — монослоя графита на иридии с концентрацией углерода $N_{cm} = 3.86 \cdot 10^{15}$ ат/см². После калибровки потока атомов углерода на место иридиевой ленты механическим перемещением устанавливалась лента из платины. В некоторых опытах углеродное покрытие создавалось выдержкой нагретой платиновой ленты в парах бензола.

2. Результаты и их обсуждение

Образование монослоя графита на поверхности платины. Монослой графита на обеих сторонах платиновой ленты создавался выдержкой образца в парах бензола ($P_{C_6H_6} \simeq 1 \cdot 10^{-6}$ Тор) при $T = 1150$ К. Приведем ряд доказательств того, что на поверхности образуется монослой графита.

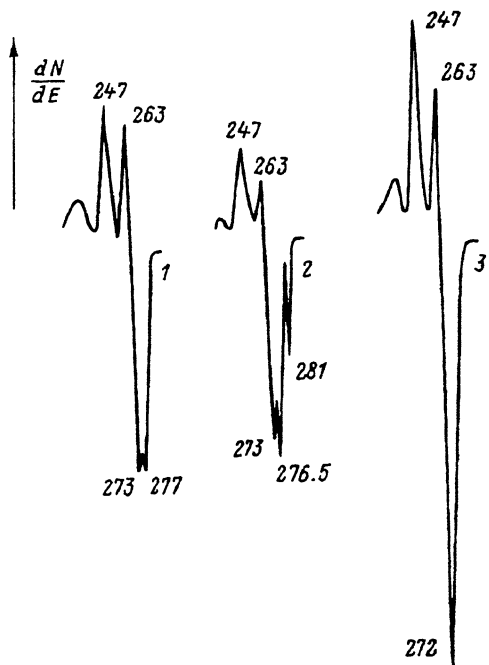


Рис. 1. Оже-спектр углерода от монослоя графита на платине (1) и от монослоя графита, интеркалированного атомами цезия при 300 К до насыщения (2).

Спектр (3) — толстая пленка графита на платине ($N_c \approx 1.6 \cdot 10^{16}$ ат/см²).

1. Эффективность диссоциации молекул CsCl падает от 1 на чистой платине до 10^{-4} , что говорит об образовании графитового слоя на поверхности [15].

2. Работа выхода поверхности уменьшается до 4.45 эВ, что соответствует работе выхода монослоя графита на металле [16].

3. Интенсивность оже-сигнала платины ($E_{Pt} = 168$ эВ) уменьшается в 1.6 раза, что соответствует экранировке от монослоя графита и ранее было показано для систем Ir-C [17] и Re-C [5].

4. Форма C_{kvv} оже-спектра, крайне чувствительная к химическому состоянию углерода на поверхности, типична для графитовой фазы углерода (рис. 1, спектр 1).

5. Адсорбция при 300 К атомов Cs на монослой графита на Pt дает характерное расщепление отрицательного выброса оже-спектра углерода с энергиями 276.5 и 281 эВ (рис. 1, спектр 2); данная тонкая структура оже-пика углерода после адсорбции цезия наблюдается только для графитовой фазы углерода на металле, что впервые показано в работе [18].

6. Толщина пленки не увеличивается сверх моноатомной при дальнейшей выдержке ленты в парах бензола, так как на валентно-насыщенном монослое графита диссоциация молекул бензола прекращается; использование же атомного потока углерода приводит к неограниченному росту толщины пленки.

7. Интенсивность оже-сигнала данного покрытия совпадает с сигналом от эталона — монослоя графита на иридии.

Отжиг монослоя графита на платине. На рис. 2 приведен график изменения площади графитовых островков на платине и интенсивности оже-сигнала углерода на поверхности от температуры образца (начальное покрытие — монослой графита). При $T \geq 1200$ К концентрация

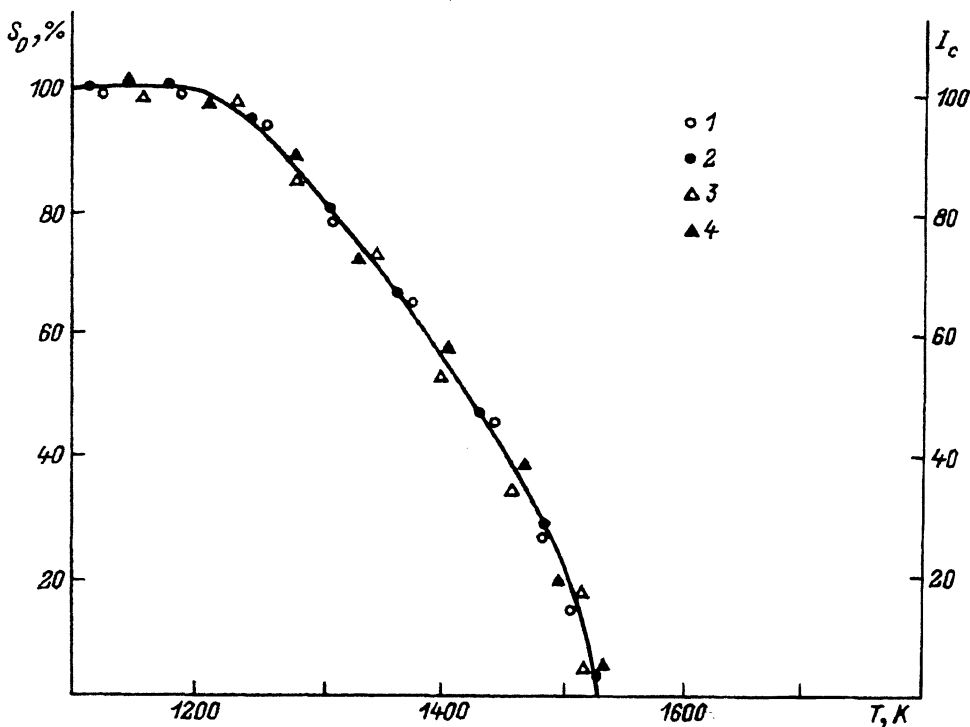


Рис. 2. Изменение относительной площади S_0 островков графита (1,2) и интенсивности оже-сигнала углерода I_c (3,4) от температуры отжига монослой графита на платине, образованного при $T = 1150$ К.

2,4 — нагрев образца; 1,3 — охлаждение образца.

углерода на поверхности уменьшается — часть углерода растворяется в объеме металла. При $T \geq 1530$ К монослой графита полностью растворен в объеме платины. При понижении температуры углерод выделяется на поверхность и вновь образует графитовые островки, которые при $T \approx 1200$ К образуют монослой графита.

Кривая на рис. 2 хорошо воспроизводится при подъеме и понижении температуры без заметных временных удлинений и является равновесной кривой, отражающей равновесие между поверхностным и объемным углеродом. Тот факт, что кривая на рис. 2, полученная зондированием поверхности молекулами CsCl, чувствительными только к графитовым островкам, совпадает с кривой, полученной методом ЭОС, чувствительным к углероду в любом его химическом состоянии, говорит о том, что углерод на поверхности находится в основном в графитовых островках. Без сомнения на поверхности должен быть и хемосорбированный углеродный “газ”, но он имеет малую концентрацию. В системе Ir-C хемосорбированный углеродный “газ” можно зарегистрировать методом ЭОС при $T > 1700$ К, когда “газ” на поверхности достаточно густой [17].

Определение предельной растворимости углерода в платине. Прекращение растворения островков графита на платине при повышении температуры (рис. 2) разумно связать с достижением в объеме ленты предельной растворимости n_c (пр.) по углероду, которая растет с темпе-

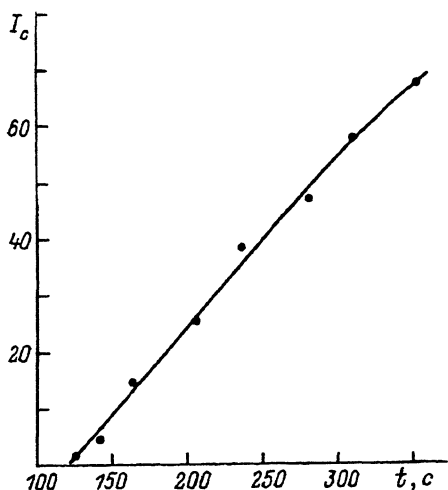


Рис. 3. Изменение интенсивности оже-сигнала углерода I_c от времени адсорбции t атомов углерода на платину при $T = 1475$ К потоком $\nu_c = 3.2 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$ · с $^{-1}$. $I_c = 70$ ед. соответствует монослою графита.

ратурой. Понижение температуры науглероженной платины приводит к тому, что твердый раствор платина-углерод становится пересыщенным и избыточный углерод выделяется на поверхности. Сказанное подтверждается опытами с использованием ЭОС по адсорбции атомов углерода калиброванным потоком на платине при высоких температурах, например $T = 1475$ К (рис. 3). До 120 с поступающие на поверхность атомы углерода растворяются в объеме платины и интенсивность оже-сигнала углерода ниже уровня шумов. После достижения предельной растворимости, т.е. при $t > 120$ с, весь вновь поступающий углеродный материал остается на поверхности и интенсивность оже-сигнала практически линейно растет во времени. Аналогичные результаты получены ранее в системе Re-C, в которой при $T > 1400$ К островки графита образуются на поверхности только после достижения в объеме предельной растворимости по углероду [5], которая для рения имеет заметную величину: например, для $T = 1700$ К $n_c(\text{пр.}) = 0.3$ ат. % [19]. Используя равновесную кривую на рис. 2, а также данные опытов с использованием калиброванного атомного потока, по началу образования графитовых островков на поверхности (рис. 3) при разных температурах подложки определена предельная растворимость углерода в платине в области температур 1200–1900 К в атомных процентах, так как известна поверхностная концентрация атомов платины для грани (111) $N_{Pt} = 1.5 \cdot 10^{15}$ ат/см 2 , известна толщина ленты и диаметр атома платины (рис. 4). Малые значения предельной растворимости, видимо, и затрудняют точное определение этих величин другими способами, например весовыми методами, что отражается в сильной разнице литературных данных по предельной растворимости углерода в платине, определенных для высоких температур образцов [20,21]. Использование калиброванного атомного потока углерода и тонких лент позволило определить предельную растворимость углерода в платине вплоть до $T = 1200$ К и оценить ее путем линейной экстраполяции графика на рис. 4 в области более низких температур.

Кинетика рассасывания островков графита. На рис. 5 представлен график зависимости площади островков графита от времени при подъеме температуры от 1150 К (при этой температуре и образовывались остров-

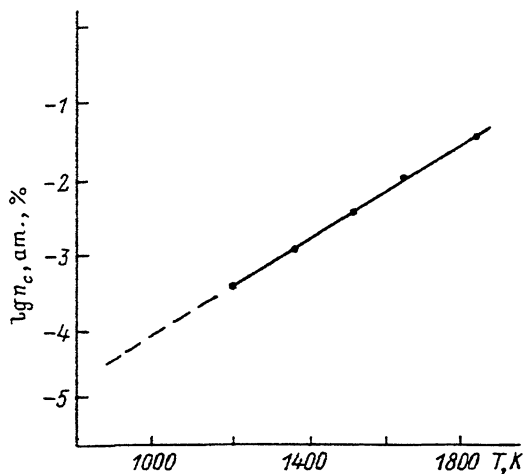


Рис. 4. Температурная зависимость предельной растворимости n_c углерода в платине в координатах $\lg n_c$ (ат.%) = $f(T, K)$.

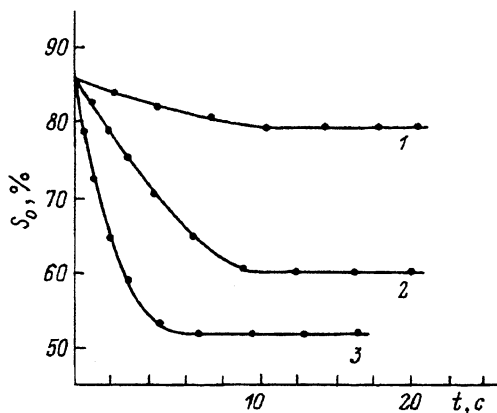


Рис. 5. Кинетика рассасывания графитовых островков на платине при разных T, K . 1 — 1300, 2 — 1360, 3 — 1415. Начальная относительная площадь графитовых островков $S_0 = 87\%$.

ки) до более высоких, когда островки рассасываются. Выход кривых на полочку связан с достижением насыщения объема платины углеродом, причем чем выше T , тем ниже полочка. Разумно предположить, что разрушение островков графита идет с краев, так как энергия связи атома углерода в центре островка имеет большую величину (~ 9 эВ). Тогда изменение концентрации атомов углерода в островках будет определяться уравнением

$$-\frac{dN_c}{dt} = N_c(\text{кр.}) \cdot C \cdot \exp^{-\frac{E_{\text{отр}}}{kT}}, \quad (1)$$

где $N_c(\text{кр.})$ — концентрация атомов углерода на краях графитовых островков (на 1 см^2 поверхности), C — предэкспоненциальный множитель, $E_{\text{отр}}$ — энергия отрыва краевого атома углерода от островка.

Решение уравнения (1) относительно времени было сделано в работе [22] при изучении кинетики рассасывания двумерных островков бария на монослое графита на иридии. Для рассасывания островков графита из (1) при условии $N_c = N_{c0}$ при $t = 0$ получим

$$1 - \sqrt{\frac{N_c}{N_{c0}}} = \frac{\pi \cdot \sqrt{m} \cdot C \exp\left[-\frac{E_{\text{отр}}}{kT}\right]}{2\sqrt{N_{c0}}} t, \quad (2)$$

Входящее в (2) отношение $N_c/N_{c0} = \frac{S_0}{S_{0\text{нач}}}$ определяется экспериментально. По зависимости

$$\left(1 - \sqrt{\frac{N_c}{N_{c0}}}\right) = f(1/kT)$$

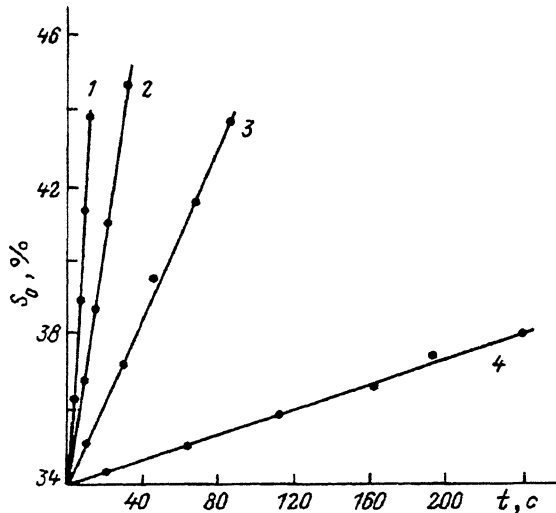


Рис. 6. Кинетика выделения углерода из объема платины на поверхность при разных T , К
 1 — 1270, 2 — 1205, 3 — 1150, 4 — 1075. В объеме ленты предварительно при $T = 1800$ К растворен поверхностный углерод с $N_c \approx 4 \cdot 10^{15}$ ат/см².

при $t = \text{const}$ найдена $E_{\text{отр}} = 3.2$ эВ, которая меньше энергии связи краевого атома углерода в слое графита ~ 6 эВ. Это можно объяснить тем, что валентно-ненасыщенные края островка графита опущены на металл и за счет химической связи металл-углерод ослабляются С-С связи краевого атома углерода с соседями. Аналогичный результат был получен ранее для системы Ir-C, где связь краевого атома углерода с островком графита равнялась 4.5 эВ [15]. По зависимостям $(1 - \sqrt{N_c/N_{c0}}) = f(t)$ при $T = \text{const}$ найдено произведение $\sqrt{m}C \approx 1 \cdot 10^{18}$ см⁻¹ · с⁻¹. Если положить $C = 10^{13}$ с⁻¹, то концентрация островков графита на платине $m \sim 10^{10}$ см⁻², что кажется вполне разумным и отражает концентрацию дефектов (вероятно, дислокаций) на текстурированной ленте.

Кинетика выделения углерода из объема платины на поверхности. На рис. 6 представлены графики зависимости площади островков графита от времени выделения углерода из объема платины при разных температурах. Предварительно при $T = 1800$ К в платине растворялся монослой графита и углерод разгонялся по всему объему ленты. При этом 1 см² любого слоя атомов платины внутри ленты с $N_{Pt} = 1.5 \cdot 10^{15}$ ат/см² содержал атомы углерода с концентрацией $N_c \approx 4 \cdot 10^{10}$ ат/см². Затем температура ленты резко снижалась (выключением тока накала) до комнатной, чтобы “заморозить” диффузионные процессы. Тем не менее за время охлаждения ленты часть растворенных атомов углерода выделяется на поверхности, образуя островки графита с относительной площадью $S_0 = 34\%$ (рис. 6 для $t = 0$). Затем температура поднималась до необходимой (1000–1300 К) и снималась кинетика выделения углерода из объема образца на поверхность из пересыщенного твердого раствора платина-углерод. Линейный рост относительной площади островков графита на начальных стадиях, видимо, связан с тем, что обеднение углеродом приповерхностной области компенсируется быстрой доставкой углерода из центральных частей ленты. Конечно, с течением времени графики на рис. 6 изменяются, через время t^* выделение прекращается, при этом из объема на поверхность выходит весь углерод сверх предель-

ной растворимости для данной температуры. Таким образом, за время t^* к поверхности продиффундировали наиболее удаленные атомы углерода, находящиеся в центре ленты, т.е. находящиеся на расстоянии, равном полутолщине ленты — $1.5 \cdot 10^5 \text{ \AA}$, а это и есть величина, близкая к длине диффузии λ_d атома в данном направлении, которую он проходит за время t^* . Рассмотрим конкретный пример: для $T = 1250 \text{ K}$ $t^* = 50 \text{ с}$. Если воспользоваться известным выражением

$$\lambda_d = a \sqrt{\frac{t^*}{\tau_{0d} \exp E_d / rT}},$$

где $a \approx 3 \text{ \AA}$ (длина одного миграционного скачка), τ_{0d} — предэкспоненциальный множитель, E_d — энергия активации объемной диффузии, t^* — время наблюдения, то, положив $\tau_{0d} \approx 10^{-13} \text{ с}$, получим величину $E_d \approx 1.4 \text{ эВ}$, которая оказалась одинаковой для разных температур выделения углерода. Для точного определения E_d необходимо знать концентрацию атомов углерода в первом приповерхностном слое, ответственном за переход атомов углерода на поверхность платины. В настоящее время, к сожалению, эта концентрация не поддается экспериментальному определению.

Отметим, что если при высоких температурах растворить в объеме ленты n монослоев графита, то после охлаждения образца до $T = 1100 - 1200 \text{ K}$ на поверхности выделиться толстая пленка графита с числом слоев, равным $n/2$, на каждой из сторон ленты. Оже-спектр толстой пленки графита на платине показан на рис. 1, спектр 3.

Графитизация углерода на поверхности платины. Для обнаружения графита на поверхности платины применялся метод, связанный с изменением формы оже-пика углерода при адсорбции атомов цезия. Адсорбция атомов цезия на островки графита приводит к сильному изменению формы высокоэнергетической части KVV оже-спектра углерода (“расщепление” пика на рис. 1, спектр 2), которое объясняется низкой локальной плотностью состояний в валентной зоне двумерного графитового кристалла и специфичной для графита низкой локальной плотностью состояний в районе уровня Ферми, куда стекаются валентные электроны цезия [23]. Для неграфитового углерода на поверхности не наблюдается эффекта изменения формы оже-пика углерода при адсорбции атомов цезия.

Атомным потоком на платину при 300 K напылялся углерод до концентрации $N_c \leq N_{cm}$. Тесты на графит (адсорбция цезия) показали, что напыленный углерод неграфитовый. Затем углеродная пленка прогревалась в течение одной минуты и снова анализировалась на графит. Оказалось, что углеродная пленка начинает графитизироваться лишь при $T \sim 950 \text{ K}$, а при $T = 1100 \text{ K}$ графитизация полная. С ростом толщины напыленной при 300 K пленки температура графитизации растет, так как в этом случае процесс графитизации лимитируется отрывом атома от хемосорбированного углеродного кластера.

В заключение отметим, что проникновение и значительное накопление атомов цезия ($\sim 3-4 \cdot 10^{14} \text{ ат/см}^2$) под монослоем и островками графита на платине показывает, что островки графита связаны с металлом слабыми силами Ван-дер-Ваальса, что связано с валентным насыщением

слоя графита. Такой характер адсорбционной связи между островками графита и поверхностью металла, ранее обнаруженный для иридия [14], рения [5] и молибдена [24], необходимо учитывать в разнообразных физико-химических процессах на поверхности: миграции, диффузии через межфазовую границу поверхность-объем металла, химических реакциях (например, окисление углерода) и т.п.

Список литературы

- [1] Агеев В.Н., Рутыков Е.В., Тонтегоде А.Я. и др. // ФТТ. 1982. Т. 24. Вып. 3. С. 780-786.
- [2] Kholin N.A., Rut'kov E.V., Tontegode A. Ya. // Surf. Sci. 1984. N 139. P. 155-172.
- [3] Rut'kov E.V., Tontegode A. Yu. // Surf. Sci. 1985. N 161. P. 373-389.
- [4] Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутыков Е.В. и др. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. Вып. 5. С. 1196-1201.
- [5] Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутыков Е.В. и др. // ФТТ. 1985. Т. 27. Вып. 8. С. 2351-2356.
- [6] Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутыков Е.В. и др. // Поверхность. 1986. № 8. С. 58-65.
- [7] Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутыков Е.В. и др. // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 4. С. 732-737.
- [8] Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V. et al. // Surf. Sci. 1987. N 191. P. 185-202.
- [9] Hamilton J.C., Blakely J.M. // J. Vac. Sci. Technol. 1978. Vol. 1. N 2. P. 559-562.
- [10] Abon M., Billy J., Bertolini J.C. et al. // Surf. Sci. 1986. N 167. P. 1-17.
- [11] Hamilton J.C., Blakely J.M. // Surf. Sci. 1980. N 91. P. 199-217.
- [12] Mundschau M., Vanselow R. // Surf. Sci. 1985. N 160. P. 23-36.
- [13] Агеев В.Н., Рутыков Е.В., Тонтегоде А.Я. и др. // ФТТ. 1981. Т. 23. Вып. 11. С. 2248-2254.
- [14] Рутыков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 5. С. 921-928.
- [15] Рутыков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Поверхность. 1983. № 10. С. 58-66.
- [16] Зандберг Э.Я., Рутыков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ЖТФ. 1975. Т. 45. Вып. 9. С. 1884-1891.
- [17] Галль Н.Р., Кобрин М.С., Михайлов С.Н. и др. // Поверхность. 1984. № 9. С. 21-30.
- [18] Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутыков Е.В. и др. // Поверхность. 1987. № 4. С. 22-26.
- [19] Фромм Е., Гебгардт Е. Газы и углерод в металлах. М., 1980. 500 с.
- [20] Siller R.H., Oates W.A., McLellan R.B. // J. Less-Common Metals. 1968. № 16. P. 71-76.
- [21] Selman G.L., Ellison P.J., Darling A.S. // Platinum Met. Rev. 1970. № 14. P. 14-20.
- [22] Зандберг Э.Я., Рутыков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ЖТФ. 1976. Т. 46. Вып. 12. С. 2610-2616.
- [23] Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутыков Е.В. и др. // Поверхность. 1986. № 12. С. 14-20.
- [24] Рутыков Е.В., Тонтегоде А.Я., Усуфов М.М. и др. // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 10. С. 000.

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

Поступило в Редакцию
29 апреля 1992 г.