

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНОЙ РАСТВОРИМОСТИ УГЛЕРОДА В ПЛАТИНЕ

© *Е.В.Рутьков, А.Я.Тонтегоде*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 4 января 1995 г.
В окончательной редакции 11 октября 1995 г.)

Предложен новый метод определения предельной растворимости углерода в металлах, основанный на изучении растворения в них поверхностного углерода, которое прекращается, когда концентрация углерода в объеме сравнивается с таковой при предельной растворимости. Метод применяется к платине, которая не образует ни поверхностных, ни объемных карбидов, а углерод в ней находится в виде твердого раствора. Установлено, что в области температур $1200 < T < 1880$ К предельная растворимость углерода в платине изменяется от $4.5 \cdot 10^{-4}$ до $5.7 \cdot 10^{-2}$ ат. %.

Предельная растворимость (ПР) углерода в металлах является фундаментальной характеристикой систем металл-С и была экспериментально найдена для системы Pt-С в двух работах [1-2], причем имеется большой (примерно на порядок) разброс в этих величинах, а величина ПР в [1] кажется сильно завышенной (выше 1 ат. % при $T > 1000$ °С). Все это делает необходимым новые определения ПР углерода в Pt, что явилось главной целью этой работы.

Взаимодействие углерода с платиной изучалось в работах [3,4]. Так, в [3] методом рассеяния молекулярного пучка показано, что на поверхности (III) Pt формируется адслой углерода графитовой структуры. Интересные результаты по изучению предварительно науглероженной (III) Pt методами электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и дифракции медленных электронов (ДМЭ) получены в [4]. Показано, что после высокотемпературного прогрева углерод на поверхности (III) Pt находится в виде островков графита. При $T > 1200$ °С весь углерод растворялся в объеме металла, а при последующем охлаждении снова появлялся на поверхности в том же количестве.

1. Методика эксперимента

Образцами служили тонкие платиновые ленты с размерами $(50 \times 1 \times 0.03)$ mm³, на поверхности которых после прокалки переменным током появлялась грань (III) с работой выхода $e\varphi = 4.95$ eV. Ленты прогревали прямым пропусканием тока до температур 1500 К в атмосфере кислорода ($P_{O_2} = 10^{-5}$ Torr), а затем при $T = 1900$ К после откачки кислорода из прибора.

Углерод наносили на поверхность двумя способами. 1) С помощью калиброванного потока атомов углерода (без углеродных кластеров), который позволял, варьируя время напыления, формировать на Pt ленте интересные нас по толщине углеродные пленки: от субмонослойных до толстых. 2) С помощью адсорбции паров бензола на нагретой ($T > 1100$ K) поверхности ленты.

Опыты проводили в сверхвысоковакуумном ($P < 1.10 \cdot 10^{-10}$ Торр) оже-спектрометре высокого разрешения ($\Delta E/E \lesssim 0.1\%$) [5]. Сверхвысоковакуумные условия опытов исключали потери углерода в платине из-за возможной реакции углерода с остаточными газами в приборе (O_2 , CO, H_2O , H_2 ...). Концентрацию углерода и его химическое состояние в адслое определяли из интенсивности и формы KVV оже-пиков углерода. Наличие в адслое графитовых островков и занимаемую ими относительную площадь находили с помощью диссоциации молекул CsCl [6]. Опыты по адсорбции углерода на Pt лентах были количественными. Так, например, зная плотность потока атомов углерода ν_c , напыляемого на единицу поверхности, и время адсорбции t , можно было найти количество атомов углерода $\nu_c \cdot t$, поступивших на единицу поверхности, а зная реальную концентрацию углерода на поверхности N_s , из баланса частиц вычислить количество углерода $\nu_c \cdot t - 2N_s$, которое растворилось с 1 cm^2 поверхности в объем металла.

2. Результаты и их обсуждение

Предельную растворимость углерода в платине находили путем прямого напыления потока атомов углерода (плотность которого была нами калибрована) на одну (лицевую) сторону нагретой Pt ленты. Напыление производили постоянным потоком $\nu_c = 3.2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Через каждые 25 с напыления с помощью ЭОС определяли концентрацию углерода N_s на лицевой стороне ленты. Напыление углерода с такой же плотностью ν_c на обратную сторону ленты показало, что при $T > 1300$ K путем диффузии атомов углерода в ленте на обеих сторонах ленты имелся углерод с одинаковой концентрацией N_s , независимо от того, на какую из сторон он напылялся. Результаты таких опытов для температуры Pt-ленты 1475 K представлены в таблице. В ней приведена концентрация $N = \nu_c \cdot t$ углерода, поступившего на единицу площади лицевой поверхности ленты за время напыления t . Количество углерода, который диффундировал в объем ленты с 1 cm^2 ее поверхности дает величина $N_v = \nu_c t - 2N_s$. Концентрация растворенного углерода в любой плоскости междоузлий Pt ленты тогда равна $N_1 = \frac{N_v}{n}$, где n можно определить как $n = \frac{h}{d} \simeq 10^5$ (h — толщина ленты, d диаметр атома платины). Концентрация, отвечающая предельной растворимости N_{1lim} , ищется в этих опытах. И наконец, отношение N_1/N_{1lim} определяет, насколько реальная концентрация далека от насыщения, когда $N_1 = N_{1lim}$.

Для нахождения $N_{1lim}(T)$ был предложен оригинальный способ, состоящий в сравнении экспериментально наблюдаемого потока растворения атомов углерода ν_{s1} с поверхности в объем металла с выражением для потока, который имеет вид [6,7]:

$$\nu_{s1} = N_s \left(1 - \frac{N_1}{N_{1lim}} \right) \cdot W_{s1} = N_c \cdot \left(1 - \frac{N_1}{N_{1lim}} \right) \cdot C_{s1} \exp \frac{-E_{s1}}{kT}, \quad (1)$$

Равновесное распределение углерода между поверхностью и объемом платиновой ленты при $\nu_c = 3.2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $T = 1475 \text{ К}$

$t(\text{с})$	$N \cdot 10^{-15},$ см^{-2}	$N_s \cdot 10^{-15},$ см^{-2}	$N_v \cdot 10^{-15},$ см^{-2}	$N_1 \cdot 10^{-10},$ см^{-2}	N_1/N_{1lim}
50	1.6	< 0.05	1.6	1.6	0.42
100	3.2	< 0.05	3.2	3.2	0.84
125	4.0	< 0.05	4.0	4.0	1.0
150	4.8	0.42	4.0	4.0	1.0
200	6.4	1.2	4.0	4.0	1.0
250	8.0	2.0	4.0	4.0	1.0
300	9.6	2.8	4.0	4.0	1.0
350	11	3.5	4.0	4.0	1.0

где N_s — концентрация С-атомов на поверхности металла, а N_1 — концентрация углерода в плоскости междуузлий объема металла: $W_{s1} = C_{s1} \exp \frac{-E_{s1}}{kT}$ — вероятность растворения, где E_{s1} — энергия активации растворения, а C_{s1} — предэкспоненциальный множитель. Из формулы (1) следует, что поток растворения ν_{s1} поверхностного углерода в металл максимален, когда $N_1 \ll N_{1lim}$, и стремится к нулю, когда $N_1 = N_{1lim}$, т. е. когда реальная концентрация углерода в плоскости междуузлий металла сравнивается с концентрацией при предельной растворимости. Если величина $N_{1lim}(T)$ неизвестна, то определенную информацию о ней можно получить из опытов по растворению поверхностных атомов углерода: если растворение имеется, то $N_1 < N_{1lim}$, если нет, то $N_1 = N_{1lim}$. Использовали также формулу для потока углерода, выделяющегося из объема ленты на поверхность [6,7]

$$\nu_{1s} = N_1 \cdot \left(1 - \frac{N_s}{N_{sm}}\right) \cdot W_{1s} = N_1(1 - \theta) \cdot C_{1s} \cdot \exp \frac{-E_{1s}}{kT}, \quad (2)$$

где N_s — концентрация углерода на поверхности, N_{sm} — концентрация углерода в монослое, а $\theta = N_s/N_{sm}$ — степень покрытия поверхности углеродом, W_{1s} — вероятность выделения, E_{1s} — энергия активации выделения, а C_{1s} — предэкспоненциальный множитель. Полагали, что диффузия углерода в Pt ленте была настолько быстрой, что успевало установиться диффузионное равновесие, при котором в каждой из $n = 10^5$ плоскостей междуузлий объема металла содержался углерод с одинаковой концентрацией N_1 , а из условия равенства $\nu_{s1} = \nu_{1s}$ диффузионных потоков на лицевой и обратной сторонах ленты следовало равенство концентраций N_s углерода на каждой из ее сторон. Проанализируем в свете этого результаты таблицы. Первые порции напыленного углерода при $t = 100 \text{ с}$ полностью растворяются в металле и образуют в плоскости междуузлий концентрацию $N_1 = 3.2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а углерод на поверхности ленты отсутствует. При $t = 150 \text{ с}$ характер процессов кардинально изменяется: внутри металла растворяется лишь часть напыляемого на поверхность углерода до концентрации $N_1 = 4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а другая его часть в виде графитовых островков с концентрацией углерода в них $4.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ остается на поверхности

Рт. Из таблицы видно, что концентрация углерода в объеме металла растет только до величины $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, которая и является предельной растворимостью углерода в Pt при $T = 1475 \text{ К}$; после достижения N_{lim} весь вновь напыляемый углерод накапливается в адслое и не растворяется в металле. Зная абсолютную концентрацию атомов углерода, накопленную в платиновой ленте известных геометрических параметров, можно N_{lim} определить в количественных долях относительно концентрации N_{Pt} атомов платины в единице объема. Например, при $T = 1475 \text{ К}$ $N_{lim} = 2.7 \cdot 10^{-5} N_{Pt}$. В конце напыления при $t = 350 \text{ с}$ на поверхности имеется двумерная графитовая пленка с концентрацией углерода $3.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, чуть меньшей, чем в монослое графита с $N_{sm} = 3.9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Интересно отметить, что если такую пленку нагреть до 1700 К , то весь поверхностный углерод растворяется в объеме, но после охлаждения до 1475 К весь «лишний» углерод с $N_s = 3.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ вновь выделяется на поверхности.

Рассмотрим несколько детальнее процессы в системе Pt-C при $100 < t < 150 \text{ с}$. В начале этого интервала концентрация углерода в плоскости междоузлий равна $3.2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и меньше, чем $N_{lim} = 4 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а весь поступающий на поверхность ленты углерод растворяется в ее объеме. В условиях же равновесия $\nu_{s1} = \nu_{1s}$, положив $W_{s1} = W_{1s}$, следует ожидать, что концентрация углерода на поверхности будет очень малой $N_s \sim N_1 \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, что на порядок ниже

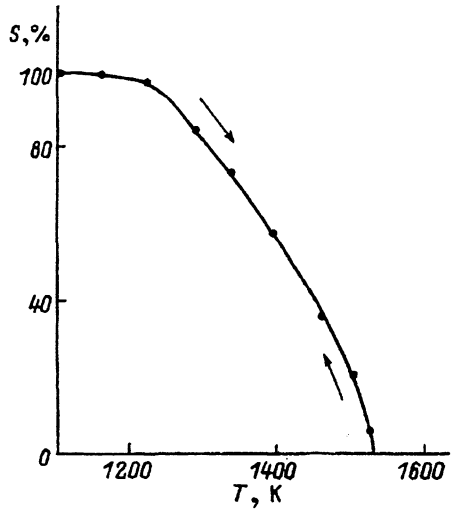
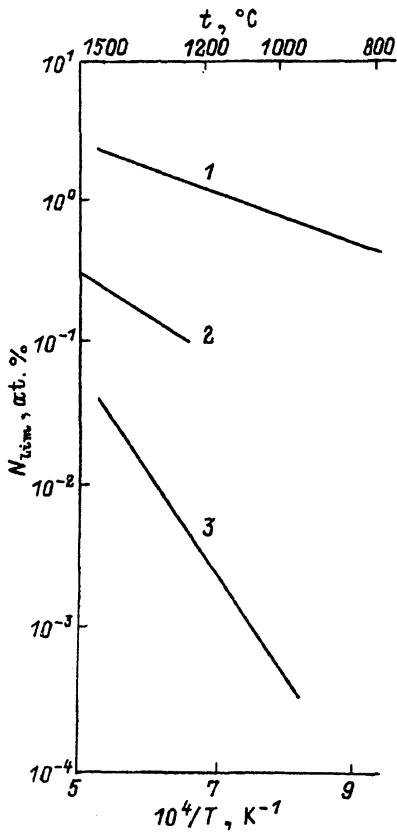


Рис. 2. Зависимость относительной площади S , занимаемой графитовыми островками на поверхности (III) Pt-ленты, от ее температуры.

Рис. 1. Зависимость предельной растворимости углерода в платине от температуры.

1 — данные [1], 2 — [2], 3 — данные настоящей работы.

предела чувствительности нашего оже-спектрометра ($\sim 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$). С ростом времени напыления в момент $t = 125 \text{ с}$ достигается условие $N_1 = N_{1lim}$ и именно после его достижения все вновь поступающие на поверхность атомы углерода перестают растворяться в объеме металла и накапливаются в адслое, сильно увеличивая поверхностную концентрацию N_s до критической, при которой в адслое начинается зарождение и рост двумерных островков графита [6]. Под графитовыми островками в адслое на металле находится интеркалированный углерод [8], за счет которого обеспечивается перенос углерода между поверхностью и объемом металла. При $N_1 = N_{1lim}(T)$ диффузия углерода через ленту прекращается и процессы накопления углерода на каждой из сторон ленты становятся независимыми.

На рис. 1 (прямая 3) представлена найденная нами предельная растворимость углерода в (III) Pt в области температур $1200 < T < 1880 \text{ К}$, при этом необходимая для расчета $N_{lim}(T)$ зависимость будет иметь вид $\lg N_{lim}(\text{at.}\%) = 2.6 - \frac{7200}{T(\text{К})}$.

Достижением предельной растворимости хорошо объясняется и перераспределение углерода между поверхностью и объемом в (III) Pt ленте при изменении ее температуры, которое иллюстрирует рис. 2. Сначала экспозицией в бензоле на обеих сторонах нагретой до 1150 К ленты был образован монослой графита. Затем температуру повышали и определяли долю S поверхности, занятую графитом. Растворение поверхностного углерода начиналось при $T > 1200 \text{ К}$ и полностью завершалось при 1530 К . В промежутке между этими температурами зависимости $S = f(T)$ точно совпадали как при подъеме, так и при понижении T и были обусловлены зависимостью предельной растворимости от температуры $N_{lim} = f(T)$. Если при $T = 1000 \text{ К}$ напылять на ленту пленку графита с толщиной 2–3 монослоя, то при $T > 1700 \text{ К}$ графитовая пленка полностью растворяется в металле, а при дальнейшем охлаждении до 1200 К на поверхности снова выделяется толстая (в 2–3 монослоя) графитовая пленка.

Использование в наших опытах абсолютно калиброванного потока атомов углерода (точность калибровки 10–20%) и метода ЭОС, определяющего поверхностную концентрацию углерода с хорошей точностью (10–20%), а также использование количественного баланса атомов углерода в ленте позволяет нам находить предельную растворимость углерода в Pt с хорошей (20–30%) точностью и выделяет нашу работу среди других работ, выполненных традиционными методами металлофизики [1,2].

Список литературы

- [1] Siller R.H., Outes W.A., McLellan R.B. J. Less-Comm. Met. **16**, 2, 71 (1968).
- [2] Selman G.L., Ellison P.J., Darling A.S. Plat. Met. Rev. **14**, 1, 14 (1970).
- [3] Merril R.P., Smith D.L. Surf. Sci. **19**, 203 (1970).
- [4] Hamilton J.C., Blakely J.M. J. Vac. Sci. Technol. **15**, 2, 559 (1978).
- [5] Kholin N.A., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. Surf. Sci. **139**, 155 (1984).
- [6] Tontegode A.Ya. Prog. Surf. Sci. **38**, 201 (1991).
- [7] Тонтегоде А.Я. ЖТФ **43**, 1042 (1973).
- [8] Тонтегоде А.Я., Рут'ков Е.В. УФН **163**, 11, 57 (1993).