

02;11;12

Применение молекул C_{60} для глубокого науглероживания рения в условиях сверхвысокого вакуума

© Р.Н. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 29 мая 1997 г.

Авторы количественно изучили адсорбцию молекул C_{60} на поверхности нагретой до 1800 К рениевой ленты. Оказалось, что молекула C_{60} без отражения адсорбируется, затем диссоциирует, а образованный при этом углерод растворяется в объеме рения до предельной растворимости. Затем на поверхности рения формируется монослой графита и прекращается развал молекул C_{60} . В статье показано, что молекулы C_{60} можно использовать как эффективный карбонизирующий объект на металлах в сверхвысоковакуумных условиях.

Среди множества других аллотропных форм углерода молекулы C_{60} выделяются низкими температурами возгонки и оказываются весьма перспективными для применения в качестве сверхвысоковакуумного науглероживающего агента. При этом науглероживание не сопровождается поступлением на поверхность посторонних атомов, как, скажем, при использовании в качестве науглероживающих агентов молекул углеводородов или СО. Подобная чистота очень существенна как в научных экспериментах, скажем при изучении свойств катализаторов, механизмов коррозии и защиты от нее, так и для технологических приложений, например в металлургии, при выращивании алмазных пленок.

К сожалению, в настоящее время в литературе имеется крайне мало сведений о взаимодействии молекул фуллеренов, и в частности молекул C_{60} , с поверхностью металлов при высоких температурах. Так, в работах [1–4] показано, что молекулы C_{60} , адсорбированные на поверхности Ir или Re при комнатной температуре сохраняют свою природу, а нагрев до $T = 800–1000$ К приводит к их развалу на поверхности обоих металлов. Освободившийся углерод "забывает" о путях своего поступления на поверхность и ведет себя точно так, как

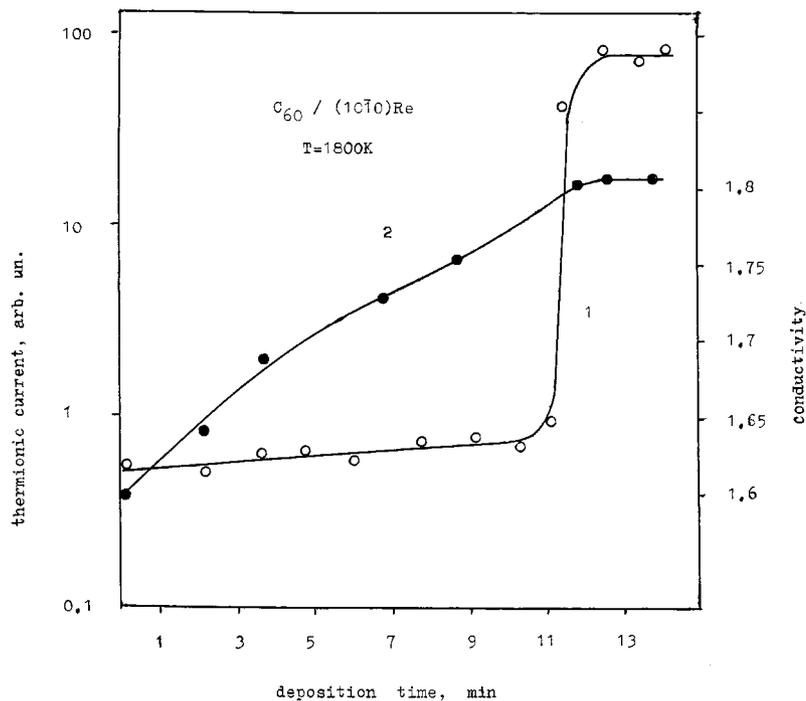
наблюдалось нами ранее для других источников науглероживания — строит графитовые пленки на поверхности Ir [5] и растворяется в объеме Re [6]. В то же время неизвестно, приведет ли адсорбция при повышенных температурах, в частности при температурах, требуемых для процессов науглероживания (1000–1600 К), к развалу молекул C_{60} и накоплению углерода на поверхности и в объеме подложки или к отражению молекул C_{60} .

Результаты эксперимента

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумном ($p < 10^{-10}$ Торг) Оже-спектрометре высокого разрешения, описанном в [7]. В качестве образцов использовались рениевые ленты размером $(0.02 \times 1 \times 40)$ мм, которые нагревались прямым пропусканием через них переменного электрического тока. Для части измерений использовалась вспомогательная Мо лента размером $(0.02 \times 1 \times 40)$ мм. Температура лент измерялась оптическим микропирометром.

Молекулы C_{60} напылялись на поверхность рениевой ленты, поддерживаемой при температуре 1800 К, из Кнудсеновской ячейки, расположенной в ~ 3 мм от поверхности ленты, а состояние адслоя контролировалось путем измерения термоэмиссионного тока с помощью специальной коллекторной системы с антидинаatronной сеткой [7]. В течение всего эксперимента остаточное давление в установке не поднималось выше $1 \cdot 10^{-9}$ Торг. Результаты представлены на рисунке. Как оказалось, в течение первых десяти минут напыления эмитируемый ток был почти неизменен, однако его слабое возрастание (\sim на 20%) и рост сопротивления ленты указывали на то, что поставляемый на поверхность углерод активно растворяется в объеме металла. На двенадцатой минуте напыления ток резко возрос на два порядка и застабилизировался, дальнейшее напыление фуллеренов не приводило ни к каким изменениям в системе.

Протекающие процессы схожи с теми, которые наблюдались нами ранее при науглероживании рениевой ленты в парах бензола [6]. Когда концентрация растворенного в ленте углерода совпадала с таковой при предельной растворимости, то на поверхности образовался монослой графита, блокирующий дальнейший развал молекул фуллеренов. Работа выхода монослоя графита $e\varphi = 4.45$ eV значительно ниже работы



Изменение термоэлектронного тока (I) и электрического сопротивления ленты (R) при напылении на ее поверхность молекул C_{60} постоянным потоком. Температура ленты $T = 1800\text{ K}$.

выхода рения с поверхностным карбидом на поверхности $e\phi = 5.25\text{ eV}$, что и обуславливает резкое возрастание термоэлектронного тока при его образовании.

Для подтверждения развитой выше физической картины рениевую ленту нагревали до температур активной десорбции углерода ($2200\text{--}2300\text{ K}$) и с помощью Оже-электронной спектроскопии изучали продукты десорбции, сконденсировавшиеся на другой, вспомогательной молибденовой ленте. Как оказалось, углерод действительно накапливается в объеме рения и при нагреве десорбируется в значительных количествах (5–6 монослоев углерода на вспомогательной ленте, рас-

положенной в ~ 15 mm от рениевого образца), никаких посторонних примесей среди продуктов десорбции обнаружено не было.

Для определения общего количества молекул C_{60} , упавших на поверхность рениевой ленты в процессе науглероживания, требовалось определить плотность потока молекул фуллеренов, эмитируемого Кнудсеновской ячейкой. Для этого поток молекул C_{60} из ячейки направлялся на поверхность вспомогательной Мо ленты, поддерживаемой при комнатной температуре, а количество адсорбированных молекул определялось с помощью Оже-электронной спектроскопии. Как показано в [2,3], для таких измерений предпочтительнее использовать на рост Оже-сигнала углерода, а экранировку Оже-сигнала подложки (интенсивного Оже-сигнала Мо с $E = 221$ eV). Там же предложена методика оценки концентрации молекул C_{60} в адслое, которую мы и использовали.

По результатам измерений плотность потока молекул C_{60} из ячейки, расположенной в ~ 22 mm от поверхности вспомогательной ленты (расположить ближе ячейку не представлялось возможным), составляла $\sim (2 \pm 0.3) \cdot 10^{12}$ mol/cm² · s. Предполагая для наших оценок, что плотность эмитированного потока падает с расстоянием по закону $\sim R^{-2}$, рассчитаем поток, поступавший на поверхность рениевой ленты; как видно, его плотность составляет $(22/3)^2 \cdot 2 \cdot 10^{12}$ mol/cm² · s = $1.0 \cdot 10^{14}$ mol/cm² · s. Поскольку в каждой молекуле содержится 60 атомов С, то плотность потока углерода на поверхность составит $\sim 6 \cdot 10^{15}$ atoms C/cm² · s. Оценим общее количество углерода, растворившегося в ленте. Предельная растворимость углерода при используемых температурах составляет ~ -3 at.% [8], объем одного квадратного сантиметра ленты толщиной 0.02 mm составляет $2 \cdot 10^{-3}$ cm³, а плотность атомов рения в металле — $6.8 \cdot 10^{22}$ at/cm³ [9]. Тогда предельное количество углерода, растворившегося в 1 cm² ленты составит $2 \cdot 10^{-3} \cdot (2-3) \cdot 6.8 \cdot 10^{22} = (3-4) \cdot 10^{18}$ atoms C/cm². В то же время за 12 минут, в течение которых протекало науглероживание, на поверхность металла упало $12 \cdot 60 \cdot 6 \cdot 10^{15}$ atoms C/cm² = $4 \cdot 10^{18}$ atoms C/cm², что очень близко к оцененному выше предельному значению. Даже с учетом грубости оценки это позволяет утверждать, что доля молекул, не разложившаяся на поверхности при высокотемпературной адсорбции молекул C_{60} невелика, и эти молекулы действительно не отражаются от поверхности, а разлагаются на ней, являясь высокоэффективным науглероживающим агентом.

Авторы выражают признательность Государственной российской программе "Фуллерены и атомные кластеры" за поддержку работы (Проект № 96134 "Поверхность") и фирме "КАДИКС (Р)", С.-Петербург, за предоставленное для экспериментов оборудование, разработанное фирмой.

Список литературы

- [1] *Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Grushko Yu.S.* // Pisma v Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1993. V. 57. P. 712 (JEPT Lett. 1993. V. 57. P. 724).
- [2] *Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M.* // Mol. Materials. 1996. V. 7. P. 187.
- [3] *Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. P. 758.
- [4] *Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M., Grushko Yu.S.* // Proc. Int. Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters". S. Peterburg: Foundation for Intellectual Collaboration, 1993. P. 92.
- [5] *Kholin N.A., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya.* // Surf. Sci. 1984. V. 139. P. 155.
- [6] *Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya.* // Surf. Sci. 1987. V. 191. P. 185.
- [7] *Zandberg E.Ya., Ionov N.I.* Surface Ionization, Israel program for scientific translations. Jerusalem, 1971. P. 54.
- [8] *Fromm E.E., Gebhart E.* Gase und Kohlenstoff in Metallen. Springer. Berlin, 1976. P. 350.
- [9] *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. С. 55. (C. Kittel. Introduction to Solid state Physics, John Willey and Sons, Inc., NY, London, Sydney, Toronto).