

02;11;12

## Адсорбция серы на нагретом ( $10\bar{1}0$ ) Re

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

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

Поступило в Редакцию 29 апреля 1999 г.

С помощью Оже-электронной спектроскопии высокого разрешения изучена адсорбция серы на поверхности ( $10\bar{1}0$ ) Re и определены области термостабильности получающихся адсорбционных состояний. Обнаружено формирование поверхностного сульфида (ПС), определены его стехиометрия —  $\text{Re}_2\text{S}$  и абсолютная концентрация серы на поверхности рения  $N_S = (6.0 \pm 1) \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$ . Показано, что ПС разрушается путем термодесорбции серы с поверхности рения и оценена энергия активации десорбции  $E_d = (3.3 \pm 0.2) \text{ eV}$  при степени покрытия, близкой к ПС, и  $E_d = (4.9 \pm 0.2) \text{ eV}$  при  $\theta \rightarrow 0$ .

Понимание характера процессов, протекающих при взаимодействии серы с поверхностью тугоплавких металлов, важно в гетерогенном катализе, металлургии, технике защиты от коррозии. К настоящему времени неплохо изучена адсорбция серы на поверхности переходных [1–4] и платиновых [5–7] металлов, однако имеется лишь считанное число работ, посвященных металлам 7-й группы [8]. При этом заключения о характере протекающих высокотемпературных процессов выводятся на основании измерений, выполненных при комнатной температуре, после остывания образца. Отсутствуют также количественные оценки концентрации серы в наблюдаемых адсорбционных состояниях.

### 1. Методы эксперимента

Исследования проводились в сверхвысоковакуумном ( $P \sim 10^{-10} \text{ Torr}$ ) Оже-спектрометре высокого разрешения, описанном в [9]. В качестве образца использовалась поликристаллическая рениевая лента размерами ( $1 \times 0.02 \times 40$ ) mm, прогреваемая переменным током. Лента очищалась попеременным прогревом в сверхвысоком вакууме (СВВ) при 2500 К и в атмосфере кислорода ( $P_{\text{O}_2} \sim 10^{-6} \text{ Torr}$ ). После очистки на поверхности ленты наблюдались лишь Оже-пики рения. Одновременно с очисткой лента текстурировалась и на поверхность

выходила грань (10 $\bar{1}0$ ) с работой выхода  $e\varphi = 5.15$  eV (величина, типичная для этой грани [10]). По данным рентгеновской дифракции степень ориентации грани по отношению к поверхности составляла 99.9%. Температура ленты измерялась микропирометром, а в непирометрической области — линейной экстраполяцией зависимости температуры от тока накала.

Для нанесения серы на поверхность применялся напуск сероводорода H<sub>2</sub>S. Использовались Оже-пик серы с  $E = 156$  eV и триплет Оже-пиков рения с  $E = 162 - 177$  eV. Для целей калибровки рядом с Re лентой устанавливалась вольфрамовая, которая очищалась и текстурировалась по методике, описанной в [4].

## 2. Образование поверхностного сульфида

Для изучения закономерностей высокотемпературной адсорбции серы молекулы сероводорода напускались в камеру спектрометра при повышенных температурах образца, 800–2000 К. Лента выдерживалась некоторое время в атмосфере H<sub>2</sub>S, затем сероводород откачивался и записывались Оже-спектры поверхности образца. Как следует из литературных данных [1,3,8], при  $T > 800$  К атомы H<sub>2</sub>S разлагаются на поверхности металла, водород десорбируется, а сера остается в адслое. Термодесорбция серы с поверхности переходных или платиновых металлов при этих температурах не наблюдалась. Логично предположить и в случае рения аналогичную физическую картину.

Как оказалось, концентрация серы на поверхности растет с экспозицией и достигает максимума при времени выдержки  $\sim 30$  s (при  $P_{\text{H}_2\text{S}} \sim 10^{-6}$  Torr). При этом амплитуда Оже-сигнала рения уменьшается в  $\sim 1.2$  раза, и амплитуды Оже-сигналов серы и рения не зависят от дальнейшей выдержки в парах сероводорода. Эти амплитуды не зависят также от температуры, при которой образец экспонируется в H<sub>2</sub>S в интервале 800–1200 К, и не изменяются при отжиге в СВВ при  $T < 1200$  К. Малая степень экранировки подложки (в  $\sim 1.2$  раза) заставляет предполагать, что сера, дающая вклад в Оже-сигнал, расположена только на поверхности образца, так как при образовании объемных соединений (сульфидов, силицидов) в приповерхностной области металла наблюдаемые степени экранировки гораздо выше [11,13]. Логично предположить, что сера образует на поверхности рения поверхностный

сульфид (ПС), аналогично тому как ПС наблюдались при высокотемпературной адсорбции серы на (100) W [4] и (100) Mo [11].

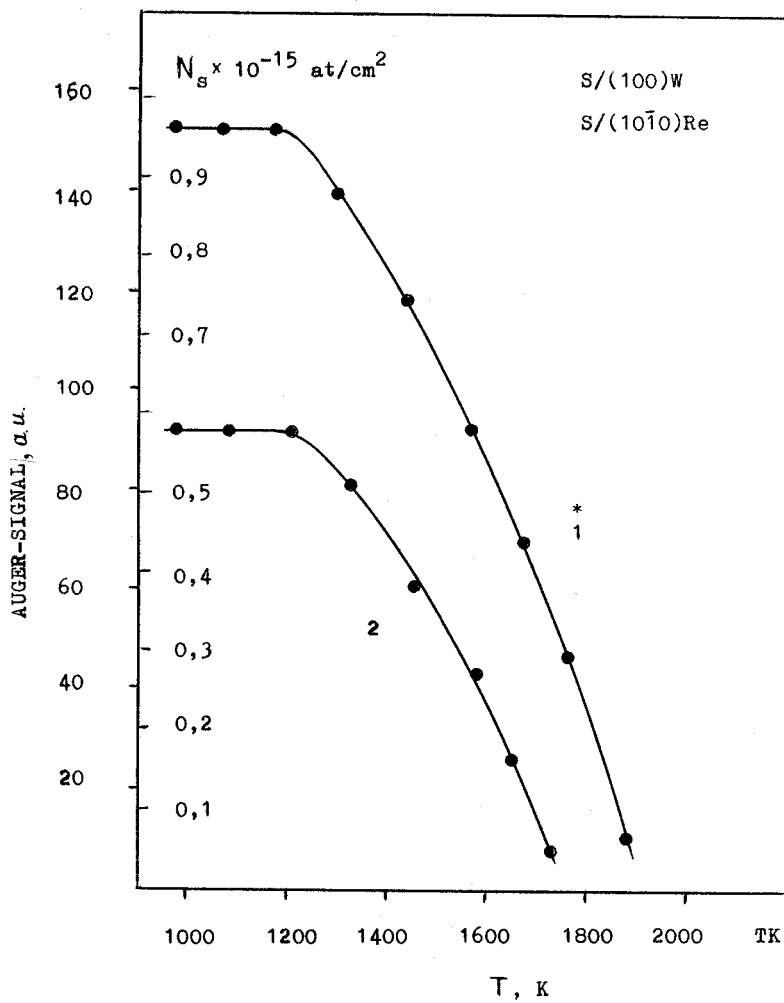
А какова же концентрация серы в ПС? Как было показано выше, адсорбированные атомы S не проникают в объем и, видимо, располагаются на поверхности, а их концентрация заведомо не превышает монослойную (сера с поверхности серы десорбируется уже при комнатной температуре [8]). При такой морфологии адсорбата Оже-сигнал адсорбата прямо пропорционален его концентрации. На рис. 1 приведены сравнительные данные о концентрациях адсорбированной серы на поверхности (100) W и (10 $\bar{1}$ 0) Re, снятые в одинаковом масштабе, выверенном так, чтобы соотношение амплитуд Оже-пииков чистых подложек соответствовало эталонному [12]. Поскольку вольфрам и рений — соседи по периодической таблице, то можно пренебречь эффектами, связанными с ролью быстрых обратнорассеянных электронов на обеих подложках, и сравнивать амплитуды Оже-пииков серы напрямую.

Поверхностным сульфидам соответствуют полочки на кривых рис. 1. Концентрация серы в ПС вольфрама  $N_S^W = (0.95 \pm 0.05) \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$  [1,4], на рении, как видно из рисунка, в  $\sim 1.6$  раза меньше, т.е.  $N_S^{\text{Re}} \sim (6.0 \pm 0.1) \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$ . Учитывая, что концентрация собственных атомов на грани (10 $\bar{1}$ 0) Re составляет  $\sim 1.3 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ , легко определить стехиометрию образующегося ПС — это  $\text{Re}_2\text{S}$ .

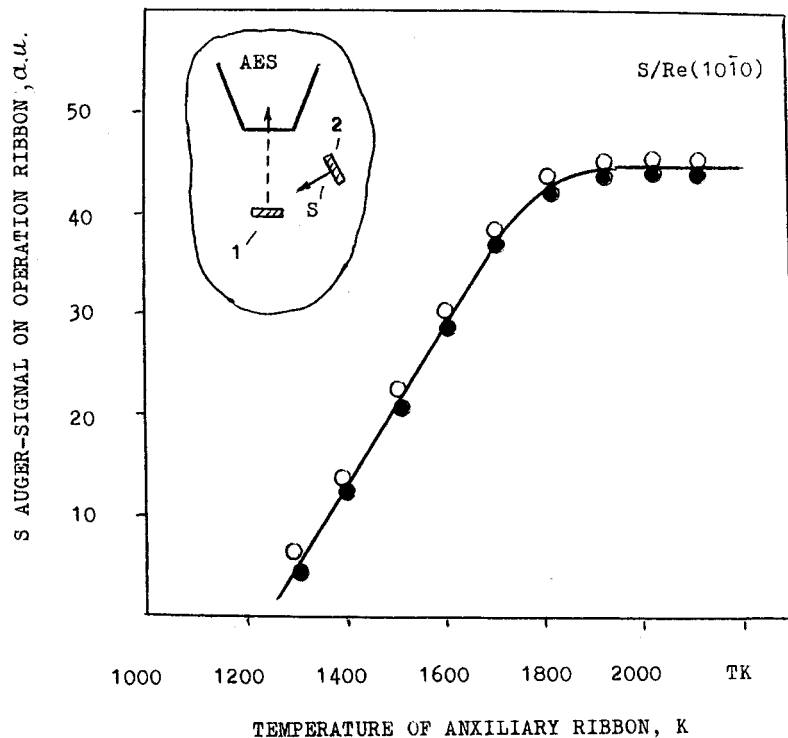
### 3. Термодесорбция серы

На рис. 1 (кривая 2) представлены изменения Оже-сигнала серы при отжиге ПС, полученного выдержкой нагретого до  $T = 1000 \text{ K}$  металла в парах  $\text{H}_2\text{S}$  ( $P_{\text{H}_2\text{S}} \sim 10^{-5} \text{ Torr}$ ,  $t = 30 \text{ s}$ ). Как видно, вплоть до  $T = 1200 \text{ K}$  Оже-сигнал адсорбата неизменен, затем начинает уменьшаться и при  $T > 1800 \text{ K}$  поверхность металла свободна от адсорбированной серы. Кривая остается неизменной при увеличении времени экспозиции образца в  $\text{H}_2\text{S}$  до 10 min и выше. Как видно из рисунка, термостабильность ПС на рении несколько меньше, чем на (100) W, там для очистки поверхности требуется нагрев до  $T = 1950 \text{ K}$ . С поверхности вольфрама и молибдена сера удаляется только термодесорбцией, поэтому логично предположить, что то же имеет место и на (10 $\bar{1}$ 0) Re.

Для проверки этого предположения был поставлен следующий опыт. Использовалась вспомогательная Re лента, аналогичная рабочей и расположенная в  $\sim 15 \text{ mm}$  под углом  $45^\circ$  к поверхности образца. На



**Рис. 1.** Изменения Оже-сигнала серы при ступенчатом, через 100 К, отжиге ПС вольфрама (1) и ПС рения (2). Рений выдержан в парах  $\text{H}_2\text{S}$  при  $P = 10^{-4}$  Torr и  $T = 1000$  К. Выдержка в каждой точке 30 с.



**Рис. 2.** Рост Оже-сигнала серы на поверхности рабочей ленты при ступенчатом, через 100 К, отжиге вспомогательной ленты с ПС  $\text{Re}_2\text{S}$  на поверхности по 30 с в каждой точке. Масштаб по сравнению с рис. 1 увеличен в 8 раз. Черные кружки — ПС создан выдержкой рения в парах  $\text{H}_2\text{S}$  при 1000 К в течение 30 с, белые кружки — те же условия, но выдержка в течение 10 min. На врезке схема эксперимента: 1 — рабочая лента ( $T = 300$  К), 2 — вспомогательная лента ( $T = 1100\text{--}2200$  К).

ней можно было создавать те же адсорбционные состояния, что и на рабочей ленте. Схема опыта изображена на рис. 2. На вспомогательной ленте создавали ПС  $\text{Re}_2\text{S}$  с помощью напуска паров сероводорода. Затем пары  $\text{H}_2\text{S}$  скачивали, а рабочую ленту очищали путем ее прогрева до  $T = 2200$  К. При нагреве вспомогательной ленты атомы серы

десорбировались с нее и накапливались на чистой поверхности рабочей ленты, поддерживаемой при комнатной температуре, где регистрировались с помощью ЭОС. Использованное в опыте взаимное расположение лент позволяло собрать на поверхности рабочей ленты  $\sim 1/30$  всех десорбировавшихся со вспомогательной ленты атомов S.

Опыт ставился так: при  $T = 1000$  К на вспомогательной ленте создавали ПС  $\text{Re}_2\text{S}$ . Затем скачком температуру поднимали до  $T^* = 1100$  К и выдерживали ленту в течение 30 с. Десорбировавшуюся серу регистрировали на рабочей ленте, поддерживаемой при комнатной температуре. Затем опыт повторяли: снова создавали ПС на вспомогательной ленте, а рабочую ленту очищали. Однако в отличие от первого опыта температуру вспомогательной ленты поднимали до  $T^* = 1200$  К и снова регистрировали на рабочей количество десорбировавшейся серы. В дальнейших опытах  $T^*$  каждый раз увеличивали на 100 К.

На рис. 2 представлены результаты десорбции серы из ПС, созданного на вспомогательной ленте. Как видно, при  $T < 1200$  К десорбции серы с поверхности не наблюдается. При более высоких температурах количество десорбировавшейся серы растет и стабилизируется при  $T > 1800$  К. Это позволяет заключить, что наблюдаемое на кривой 2 рис. 1 уменьшение поверхностной концентрации серы действительно является результатом ее прямой термодесорбции с поверхности. Количество атомов серы, способных перепылиться с ленты 2 на ленту 1 при термодесорбции, рассчитанное из данных кривой 2 на рис. 1, хорошо совпадает с измеренными Оже-сигналами перепыленной серы, приведенными на рис. 2.

Полагая термодесорбцию единственным процессом, приводящим к удалению серы с поверхности, можно оценить изменение энергии ее активации  $E_d$  с уменьшением поверхностной концентрации  $N_s$ . Для этого предположим первый порядок десорбции и воспользуемся соотношением Аррениуса для  $t$  — времени жизни частицы на поверхности при данной температуре  $T$ :

$$t = \tau_0 \times \exp[E_d/kT], \quad (1)$$

где  $\tau_0 = 10^{-13}$  с — предэкспоненциальный множитель, а  $k$  — постоянная Больцмана. Для оценки характерных времен процесса при каждой из представленных на рис. 1 температур проводился изотермический отжиг ПС и изучалась скорость уменьшения Оже-сигнала серы. Как оказалось, при каждой из температур имеет место быстрая десорбция

части серы из ПС, затем на кривых  $N_S = N_S(t)$  наблюдается полочка. Для всех температур характерное время процесса составляет  $t \sim 10-20$  s. Оценка энергии по формуле (1) дала  $E_d = (3.3 \pm 0.2)$  eV при степени покрытия, близкой к ПС, и  $E_d = (4.9 \pm 0.2)$  eV при  $\theta \rightarrow 0$ .

Интересно понять, возможно ли проникновение серы в объем металла? Увеличение давления паров  $H_2S$  до  $P_{H_2S} \sim 10^{-4}$  Torr и времени выдержки вспомогательной ленты до 10 min при  $T = 1000-1200$  K не увеличивало количества серы на рабочей ленте после нагрева вспомогательной в диапазоне 1500–2500 (накопление серы повторяет кривую на рис. 2). Эти опыты позволяют заключить, что сера не накапливается в объеме рения в виде твердого раствора Re-S, ни в виде объемного сульфида. Таким образом, как и в случае металлов VI группы, высокотемпературная адсорбция серы на Re приводит к образованию только лишь поверхностного сульфида.

#### 4. Обсуждение результатов

Образованный ПС рения имеет стехиометрию  $Re_2S$ , чем радикально отличается от изученных ранее ПС и поверхностных сульфидов вольфрама и молибдена. Подобное поведение хорошо укладывается в тенденцию, известную для объемных соединений металлов с неметаллами [14]: при переходе от VI к VII и VIII группам стехиометрии минимальных равновесных объемных силицидов и сульфидов сдвигаются от  $MeX$  до  $Me_2X$  и даже  $Me_3X$ , а равновесные карбиды не образуются вообще.

Отметим также, что в работе [8] на поверхности грани  $(10\bar{1}0)Re$  при адсорбции молекул  $S_2$  наблюдалось образование адсорбционного состояния, характеризующегося отношением Оже-пиков  $I_S/I_{Re} = 5.3$ , степенью экранировки подложки  $\sim 2.3$  и структурой  $p(1 \times 2)$  (по данным туннельной микроскопии). Авторы [8] рассматривают это состояние как монослой хемосорбированной серы, к сожалению не поясняя, имеются ли в виду атомы или молекулы  $S_2$ . Сопоставление с данными нашей статьи, где показано, что в ПС  $Re_2S$  уже реализуется отношение  $I_S/I_{Re} = 5.4$ , при этом степень экранировки подложки всего  $\sim 1.2$ , заставляет предположить, что авторы [8] наблюдали состояние, образовавшееся в результате твердотельной химической реакции, сопровождавшейся внедрением атомов серы в объем подложки, как ранее наблюдалось в [5,6] для Pd и Pt.

Работа выполнена при поддержке Российской государственной программы "Поверхностные атомные структуры", проект № 4.6.99.

## Список литературы

- [1] *Maurice V., Oudar J., Huber M.* // Surf. Sci. 1989. V. 219. P. L628.
- [2] *Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Усуфов М.М.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 18. С. 65–69.
- [3] *Dark C.H., Kramer H.M., Bauer E.* // Surf. Sci. 1982. V. 116. P. 467.
- [4] *Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M.* // Applied Surface Science, 1996. V. 93. P. 353–358.
- [5] *Peterson C.H., Lambert R.M.* // Surf. Sci. 1987. V. 187. P. 339.
- [6] *Reynolds A.E., Tildesley D.J.* // Surf. Sci. 1988. V. 206. P. L824.
- [7] *Van-Hove M.A., Tsong S.Y.* // Journ. Vac. Sci. Techn. 1975. V. 12. P. 230.
- [8] *Ogletree D.F., Hwang R.Q., Zeglinski P.M., Lopoz A., Vazquez-de-Parga, Somorjai G.A., Salmeron M.* // JVST B. V. 9. N 2. P. 886–890.
- [9] *Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya.* // Surface Science. 1987. V. 191. P. 185–202.
- [10] *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материалов: Спр. Киев: Наук. думка, 1981. 360 с.
- [11] *Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Усуфов М.М.* // ЖТФ. 1996. Т. 66. В. 5. С. 143–151.
- [12] *Davice L.E., McDonald N.C., Palmberg P.W., Rich G.E., Weber R.E.* // Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Eden Prerie. 1976. P. 247.
- [13] *Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M.* // Phys. Low Dim. Structures. 1998. V. 9/10. P. 17–34.
- [14] *Goldsmith H.J.* Interstitial Alloys. London. 1967. P. 340.