

# Структурные изменения на поверхности платины под воздействием механического растяжения

© С.А. Князев, В.Е. Корсуков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: knyazef@yandex.ru

Методом дифракции медленных электронов (ДМЭ) изучено влияние одноосного растяжения на структуру рекристаллизованной поверхности платины. Исходные картины ДМЭ свидетельствуют о том, что после серии прогревов в вакууме и кислороде на поверхность платиновой фольги выходит грань (111). При нагрузках ( $\sim 80$  МПа) на чистой поверхности платины образуются системы регулярных со структурой  $(9(111) \times 100)$  и нерегулярных атомных террас. По мере увеличения нагрузки (90–100 МПа) упорядоченная форма расположения террас переходит в неупорядоченную. Выдержка образцов при такой нагрузке в течение  $\sim 2$  h приводит к переходу поверхности в дифракционно-неупорядоченное состояние. На поверхности рекристаллизованной платины, содержащей  $\sim 10$  at.% углерода, под влиянием деформации растяжения наблюдается также перестройка островковой структуры атомов графита.

Роль поверхности в зарождении разрушения впервые рассматривалась в работе А.А. Гриффица [1]. Исследования А.Ф. Иоффе, а затем А.П. Александрова и С.Н. Журкова [2,3], Ф.Ф. Витмана и его учеников [4,5] показали, что обработка поверхности, связанная с удалением дефектов, являющихся концентраторами механических напряжений, позволяет увеличить прочность ионных кристаллов, стекол и полупроводников в десятки раз.

С появлением кинетического подхода к проблеме механического разрушения, основоположником которого является С.Н. Журков [6], актуальным стал вопрос о зарождении дефектов атомного, нано- и микромасштабов под влиянием механических нагрузок. Представлялось особенно важным выявить и исследовать такие дефекты на атомно-чистых поверхностях.

Новые методики анализа поверхности позволили С.Н. Журкову и его ученикам [7] начать работы в этом направлении. С помощью методов спектроскопии характеристических потерь энергии электронов, Оже-электронной спектроскопии, дифракции медленных электронов и др. удалось показать, что механическое воздействие на полупроводниковые монокристаллы Ge и Si, а также на слюду (мусковит) приводит к существенной перестройке электронной и атомной структуры поверхности [8–10].

При исследовании *in situ* нагруженной поверхности Ge(111) было показано, что в слое толщиной порядка 1 nm реализуются большие по сравнению с объемом упругая и пластическая деформации.

Это приводит к тому, что зарождение дефектов (точечных, атомных ступенек, нанокристаллических структур) происходит на поверхности и распространяется в глубь кристаллов. Механическая нагрузка и связанная с ней трансформация структуры поверхности обуславливают изменение скоростей химических реакций [11].

Настоящая работа посвящена исследованию изменений структуры поверхности платины при деформации растяжения. Хорошо известно, что платина служит катализатором многих химических реакций. Исследования

показали, что адсорбционные свойства платины существенно различаются в зависимости от ее структуры.

Поэтому исследование трансформации структуры поверхности платины при механическом воздействии представляется актуальным как для выяснения ее каталитических свойств, так и для изучения механизма зарождения разрушения.

## 1. Методика эксперимента

Для проведения эксперимента были выбраны метод дифракции медленных электронов (ДМЭ), с помощью которого определялась структура поверхности, и метод электронной Оже-спектроскопии, позволявший контролировать химический состав образца. Объектами исследования служили тонкие полоски платины чистотой 99.99%, которые подвергались рекристаллизации и очистке путем серии прогревов в вакууме и кислороде.

Схема экспериментального устройства для исследования трансформации структуры поверхности платины при механическом воздействии представлена на рис. 1.

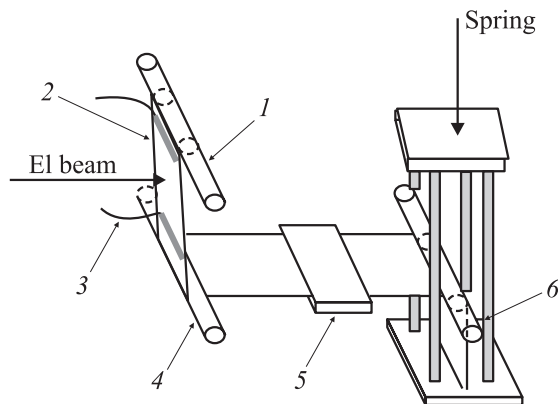
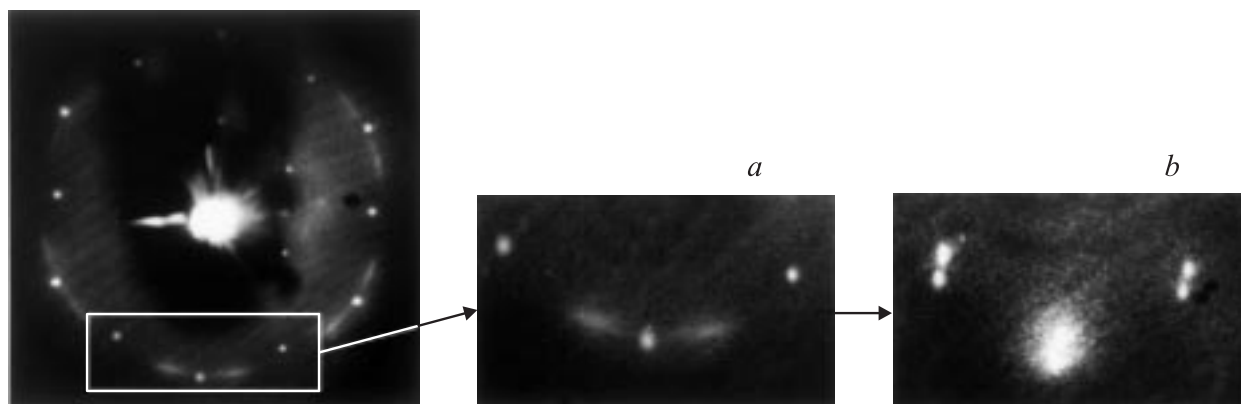
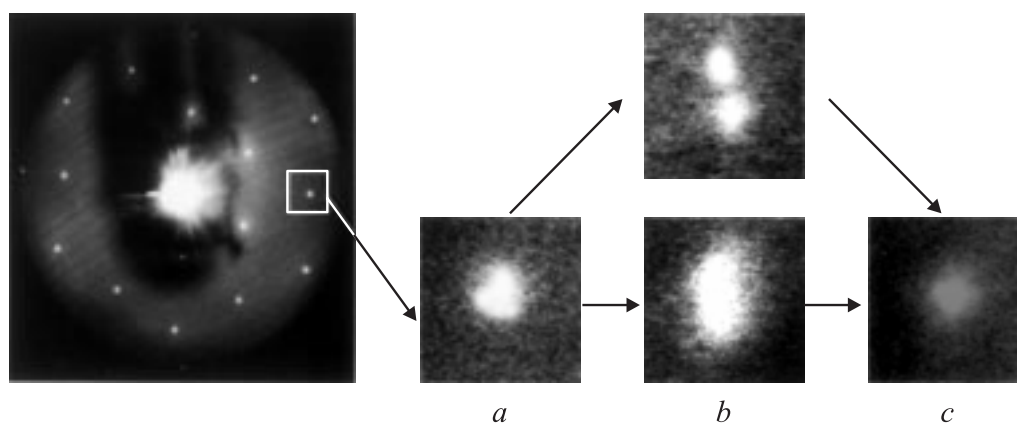


Рис. 1. Схема нагружающего устройства. 1, 4, 5 — изоляторы, 2 — платиновая полоска, 3 — тоководы, 6 — толкатель.



**Рис. 2.** Трансформация картины ДМЭ от рекристаллизованной поверхности Pt, содержащей  $\sim 10$  at.% углерода. *a* — исходная картина, *b* —  $\sigma = 80$  МПа.

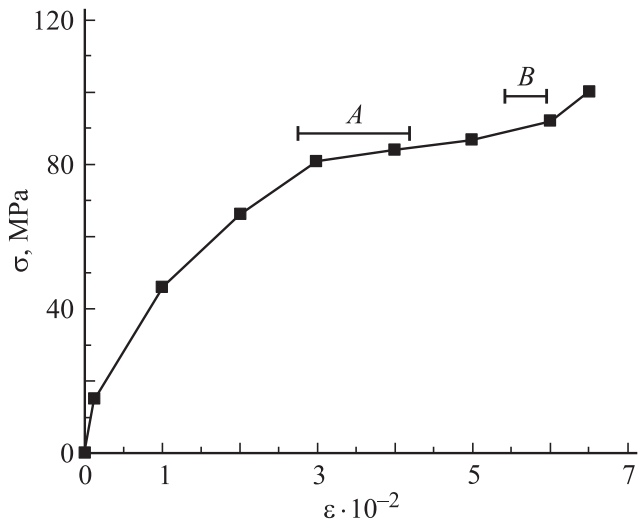


**Рис. 3.** Трансформация формы дифракционных максимумов на картине ДМЭ от рекристаллизованной поверхности Pt. *a* — исходная картина, *b* —  $\sigma = 80$  МПа, *c* —  $\sigma = 90$  МПа после 2 h нагружения.

Платиновая полоска толщиной 0.02 mm крепилась на изоляторе 1. Другой конец полоски через направляющий изолятор 4 крепился к изолятору 5. С помощью пружины толкатель 6 передавал регулируемое по величине растягивающее усилие на образец. Все это устройство монтировалось на фланце кристаллодержателя стандартного низковольтного дифрактометра. Прогрев образца осуществлялся при пропускании электрического тока по полоске от регулируемого источника переменного напряжения через токовводы 3. Температура образца определялась с помощью пирометра. Кислород напускался в дифракционную камеру через натекаТЕЛЬ с динамическом режиме. Такое размещение нагружающего устройства позволяло сохранить большинство степеней свободы манипулятора образца и регистрировать изменения дифракционных картин непосредственно в процессе регулируемого нагружения образца.

На начальной стадии приготовления образца картина ДМЭ отсутствовала, Оже-спектры содержали интенсивные пики углерода. Процесс очистки и рекристаллизации образца осуществлялся следующим образом.

Платиновая полоска подвергалась прогреву в вакууме при температуре 700–800°C в течение 3 h, затем в кислороде при температуре  $\sim 600^\circ\text{C}$  и давлении кислорода порядка  $10^{-4}$  Pa в течение 1.5 h с последующим прогревом в вакууме при температуре  $\sim 850^\circ\text{C}$  в течение 20 min. После нескольких таких циклов появились картины дифракции. Они состояли из рефлексов круглой формы и дуг окружности, обусловленных наличием углерода, концентрация которого на поверхности составляла 5–25 at.%. Соответствующая картина ДМЭ представлена на рис. 2, *a, b*. Последние циклы подготовки образцов производились при более высоких температурах вакуумного прогрева ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ) и меньшем парциальном давлении кислорода ( $\sim 10^{-6}$  Pa). На конечной стадии подготовки образца в Оже-спектрах практически отсутствовали пики кислорода и углерода. Картина ДМЭ от рекристаллизованной указанным выше образом поверхности платины представлена на рис. 3, *a, b*. Как правило, удавалось получить однородную для большей части поверхности образца картину ДМЭ, не уступающую по качеству таковой от монокристалла. Эта картина



**Рис. 4.** Кривая нагрузка–деформация от рекристаллизованной полоски платины.

соответствует выходу на поверхность грани (111) со структурой  $(1 \times 1)$  [12,13]. Механическому растяжению подвергались образцы, как содержащие примесь углерода на поверхности, так и очищенные от него.

## 2. Результаты эксперимента и обсуждение

Для сопоставления данных о влиянии деформации растяжения на структуру поверхности рекристаллизованной платины, полученных методом ДМЭ, с данными макроскопической деформации были сняты кривые нагрузка–деформация образцов, приготовленных в вакууме по указанной методике и не подвергавшихся нагружению.

Эти данные представлены на рис. 4. На этом же рисунке указаны области нагрузок и деформаций *A* и *B*, при которых регистрировались картины дифракции, приведенные на рис. 2 и 3.

Рассмотрим изменения картин ДМЭ под нагрузкой от атомно-чистой поверхности Pt(111). Из сравнения рис. 3, *a–c* видно, что при нагрузках  $\sigma \sim 80$  МПа, составляющих  $\sim 3/4$  от разрывной, наблюдалось неоднородное изменение структуры поверхности рекристаллизованной платины. Одни участки поверхности давали дифракционные картины, содержащие раздвоенные рефлексы (верхняя часть рис. 3, *b*), которые соответствовали образованию упорядоченной ступенчатой структуры типа Pt(9(111)  $\times$  100) [14]. Другие участки отвечали неупорядоченной системе ступенек (нижняя часть рис. 3, *b*). И в том, и в другом случае расположение ступенек соответствовало направлению деформации. При снятии нагрузки картина ДМЭ не менялась. Прогрев после разгрузки пластически деформированного образца в вакууме приводил к частичному

исчезновению ступенчатой структуры и восстановлению структуры  $(111)-1 \times 1$ . При больших нагрузках вплоть до разрывной характер дифракционной картины оставался неизменным. Выдержка платиновой полоски при более высоких постоянных предразрывных нагрузках ( $\sim 0.9\sigma_{\max}$ ) позволила обнаружить процесс трансформации структуры поверхности со временем (рис. 3, *c*). За 2 h упорядоченная система ступенек переходила к неупорядоченной форме, уменьшалась интенсивность дифракционных максимумов, что свидетельствует либо об аморфизации, либо об образовании нанокристаллической поверхности под нагрузкой. Контрольные эксперименты показали, что за тот же промежуток времени картина ДМЭ от ненагруженного или разгруженного образца изменяется мало.

Незначительное уширение дифракционных максимумов на начальных стадиях пластической деформации ( $\sigma = 20–80$  МПа) свидетельствует о том, что в трансформации структуры поверхности принимает участие лишь малая ее доля. Участок *A* на деформационной кривой соответствует трансформации картин ДМЭ, связанной с появлением ступенек как в упорядоченной, так и неупорядоченной форме. Участок *B* связан с разупорядочением структуры поверхности со временем при постоянной нагрузке.

Рассмотрим изменения на картинах ДМЭ от поверхности Pt(111), содержащей углерод. Из литературных данных следует, что углерод на поверхности платины, ответственный за появление дугообразных рефлексов на картинах ДМЭ, образует гексагональную сетку со структурой графита [15]. Дугообразная форма дифракционных максимумов на рис. 2 означает, что углерод располагается на поверхности платины в виде островков так, что ось *C* перпендикулярна поверхности образца, а сами островки разориентированы в плоскости поверхности на  $\pm 15^\circ$  по отношению к кристаллической решетке Pt. При деформации растяжения картина изменения формы рефлексов от Pt остается практически такой же, как и для очищенного от углерода образца. При этом дугообразные максимумы интенсивности стягивались в круглые дифракционные максимумы больших размеров в соответствии с расположением атомов платины (рис. 2, *b*). Таким образом, происходит переориентация углеродных островков в направлении механической деформации.

## Список литературы

- [1] A.A. Griffith. Phil. Trans. Roy. Soc. A **221**, 163 (1921).
- [2] А.Ф. Иоффе, М.В. Кирпичева, М.А. Левитинская. ЖРФХО. Часть физ. **56**, 429 (1924).
- [3] А.П. Александров, С.Н. Журков. Явление хрупкого разрыва. ГТТИ, Л.–М. (1993). 52 с.
- [4] Ф.Ф. Витман, В.А. Берштейн, В.П. Пух. В сб.: Прочность стекла / Под ред. В.А. Степанова. Мир, М. (1969). С. 7.

- [5] В.А. Степанов, Л.В. Жога, В.В. Шпеу. ФММ **42**, 5, 1068 (1976).
- [6] С.Н. Журков, Б.Н. Нарзулаев. ЖТФ **23**, 1677 (1953).
- [7] С.Н. Журков, В.Е. Корсуков, А.С. Лукьяненко. Письма в ЖТФ **51**, 6, 324 (1990).
- [8] С.А. Князев, В.Е. Корсуков, Б. Обидов. ФТТ **36**, 5, 1315 (1994).
- [9] В.Е. Корсуков, С.А. Князев, А.С. Лукьяненко. ФТТ **38**, 1, 111 (1996).
- [10] V. Korsukov, A. Lukyanenko, B. Obidov. Surf. Rev. Lett. **5**, 1, 1357 (1998).
- [11] Masanori Yata, Yuki Vesugi, Vyacheslav E. Korsukov. Phys. Rev. Lett. **91**, 20, 206 103 (2003).
- [12] H.V. Lyon, G.A. Somorjai. J. Chem. Phys. **46**, 2539 (1967).
- [13] В.П. Иванов, В.И. Савченко, Г.К. Боресков, К.С. Тейлор. Кинетика и катализ **19**, 1, 210 (1978).
- [14] V. Lang, R.W. Joyner, G.A. Somorjai. Surf. Sci. **30**, 440 (1972).
- [15] J.W. May. Surf. Sci. **17**, 267 (1969).