

02;10;11;12

Морфология поверхности пиролитического графита, облученного атомами водорода

© З. Вакар,¹ Е.А. Денисов,² Т.Н. Компаниец,² И.В. Макаренко,¹ В.А. Марущак,¹ А.Н. Титков²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный университет,
198904 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: kompan@paloma.spbu.ru

(Поступило в Редакцию 16 августа 2000 г.)

Взаимодействие атомарного водорода с пиролитическим графитом исследовано методами термодесорбционной спектроскопии, атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии. Первоначально гладкая поверхность графита после экспозиции в атомарном водороде превращается в бугристую с перепадом высот до нескольких нанометров. После прогрева образцов, приводящего к удалению из них водорода, поверхность сглаживается и на ней выявляются ямки травления глубиной в монослой. При многократном повторении цикла сорбция–десорбция происходят рост линейных размеров и увеличение глубины ямок травления.

Введение

Удачное сочетание ряда физических характеристик графита, таких как малый атомный номер, высокие теплопроводность, теплоемкость и температура сублимации делает перспективным его использование в качестве защитного покрытия первой стенки и дивертора термоядерных реакторов типа токамак. В процессе эксплуатации реактора графитовым поверхностям приходится противостоять интенсивным воздействиям потоков атомов, ионов и молекул водорода, приводящим к деградации защитных графитовых тайлов.

Характер взаимодействия водорода с графитом зависит от того, в каком состоянии (ионном, атомарном или молекулярном) водород попадает на поверхность графита. Так, молекулярный водород взаимодействует с поверхностью графита только при высоких температурах и под воздействием катализатора [1–3]. Облучение графита ионами водорода приводит к образованию углеводородов и накоплению водорода на поверхности и в объеме образца [2,4,5]. При бомбардировке ионами H^+ вблизи поверхности образуется слой, насыщенный водородом до концентрации порядка 0.4 atH/atC [5]. Взаимодействие графита с нейтральными атомами водорода исследовано существенно слабее. Часть водорода (обычно малая) принимает участие в образовании летучих углеводородных соединений, а остальной водород сорбируется на или под поверхностью. При нагреве образца сорбированный водород покидает образец преимущественно в виде молекул H_2 [2]. Часть авторов без достаточных оснований считает, что этот водород адсорбирован на поверхности [2], в то время как в некоторых работах рассматривается и возможность того, что он находится в объеме образца [6,7]. Проведенные в работе [8] исследования кинетики выделения водорода из технического и пиролитического графита после облучения его потоком атомов H^0 позволили предположить, что более

вероятным местом локализации водорода являются приповерхностные слои графита.

Задачей настоящей работы было дальнейшее исследование процесса сорбции атомарного водорода и его последующего выделения при нагреве образцов. Очевидно, что процессы сорбции водорода и образования углеводородов должны приводить к изменению морфологии поверхности графита. Можно ожидать, что использование методов атомно-силовой (АСМ) и сканирующей туннельной (СТМ) микроскопии в сочетании с методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) позволит получить полезную информацию о местах локализации водорода и морфологии графитовых поверхностей.

Подготовка образцов и экспериментальные методы

В качестве объекта исследования в данной работе был выбран квазиоднокристаллический пиролитический графит, обладающий обширными планарными участками поверхности, необходимыми для уверенного наблюдения морфологических изменений методами АСМ и СТМ. Полоску пиролитического графита размерами 1×40 mm и толщиной порядка 0.15 mm выкалывали из объемного образца, т.е. удаляли ее верхние нарушенные слои с помощью липкой ленты и помещали в высоковакуумную камеру. Поверхность образцов была параллельна базовой плоскости графита. Подготовка образцов к эксперименту, подробно описанная в работе [8], включала в себя обезгаживание путем длительного прогрева в высоком вакууме. Регистрация изображений различных участков поверхности до и после прогрева методами АСМ и СТМ позволяет сделать вывод о том, что высокотемпературный прогрев образцов в вакууме не изменяет морфологию их поверхности.

Камера с образцом могла подсоединяться к масс-спектрометру и к системе напуска очищенного водорода.

После обезгаживания образец охлаждался до комнатной температуры и в камеру напускали молекулярный водород до давлений порядка 10^{-2} Торг. Диссоциация молекул водорода на нейтральные атомы происходила на атомизаторе — тонкой вольфрамовой проволоке, нагретой до 2500°C . Атомизатор был расположен параллельно изучаемой поверхности образца на расстоянии 5–8 мм. Поток атомов водорода на поверхность образца в наших опытах составлял величину $\sim 5 \cdot 10^{13} \text{H}^0/\text{cm}^2\text{s}$ [8].

Для определения количества водорода, поглощенного образцом, и исследования кинетики абсорбционно-десорбционных процессов применялся метод ТДС. К настоящему времени метод ТДС хорошо разработан в различных своих модификациях и является одним из наиболее широко применяемых при исследовании кинетики и энергетики процессов взаимодействия газов с твердым телом [9]. При повышении температуры образца после экспозиции его в потоке атомов водорода сорбированный газ (или часть его) покидает образец. В результате происходит повышение давления в вакуумной системе, которое регистрируется секторным магнитным масс-спектрометром. Изменяя изменения парциального давления в процессе нагрева образца, легко найти при известной скорости откачки количество десорбированного водорода [10]. В ряде случаев были проведены также исследования кинетики процесса выделения водорода из образца с тем, чтобы убедиться, что на исследуемых образцах наблюдаются все характерные черты этого процесса, описанные в работе [8]. В наших экспериментах был использован метод линейного по времени нагрева образца, при котором температура образца, повышается от некоторой начальной температуры T_0 по закону $T = T_0 + \alpha t$, где α — скорость нагрева, изменение которой позволяет достаточно просто оценить энергию активации десорбции (см., например, [11]).

Морфология поверхности регистрировалась атомно-силовым микроскопом Р4-SPM-MDT (г. Зеленоград), работающим в контактной моде, и сканирующим туннельным микроскопом оригинальной конструкции, обеспечивающим атомное разрешение при изучении поверхности графитовых слоев [12]. Туннельные острия для СТМ исследований получали перетравливанием вольфрамовой проволоки в 2М растворе NaOH с последующей их очисткой электронной бомбардировкой в вакууме. Величина туннельного тока при сканировании выбиралась в интервале 0.1–5 нА по минимуму шумов. Образцы для исследования морфологии поверхности подготавливались так же, как для исследования кинетики выделения водорода, затем вынимались из вакуумной установки и исследования зондовыми методами проводились при атмосферных условиях.

Экспериментальные результаты

Исходная поверхность образцов была образована большими участками атомно-гладких плоскостей. На поверхности хорошо различались атомные ступени при

больших полях сканирования в АСМ и регистрировалась атомная структура в СТМ. Длительная экспозиция образцов в камере с молекулярным водородом (атомизатор холодный) не приводит к абсорбции водорода графитом [3,8], соответственно не наблюдалось никаких изменений и морфологии поверхности графита.

В отличие от молекулярного водорода атомарный водород интенсивно сорбируется пиролитическим графитом [3,8]. Повышение температуры образца после экспозиции его в потоке атомов водорода приводило к выделению больших количеств H_2 с незначительной (меньше процента) примесью легких углеводородных молекул. На рис. 1 приведено количество десорбированного водорода (в пересчете на 1cm^2 поверхности) в зависимости от дозы облучения атомами H^0 . Под дозой облучения здесь и далее мы будем понимать произведение величины потока атомов, падающих на 1cm^2 поверхности, на время экспозиции образца в этом потоке. Обращает на себя внимание тот факт, что эффективность захвата атомов водорода поверхностью графита (отношение числа атомов, упавших на поверхность, к числу атомов оставшихся в образце) не превышает 3–4% даже для начальной стадии процесса сорбции. С ростом дозы эффективность захвата уменьшалась и количество сорбированного водорода имело явно выраженную тенденцию к насыщению при дозах порядка $2\text{--}4 \cdot 10^{17} \text{H}^0/\text{cm}^2$.

Подробный анализ кривых кинетики термодесорбции проведен в работе [8]. Ниже мы лишь кратко остановимся на основных результатах, существенных для данной работы. Зависимости скорости десорбции водорода (H_2) от времени при линейном нагреве образца со скоростью 25°C/s после экспозиции его в атомарном водороде имеют два ярко выраженных максимума при температурах порядка 850 и 1250°C [8]. Температуры, соответствующие максимальным скоростям десорбции, при постоянной скорости нагрева не зависели от количества сорбированного водорода, что характерно для десорбционной кинетики первого порядка. Первый порядок

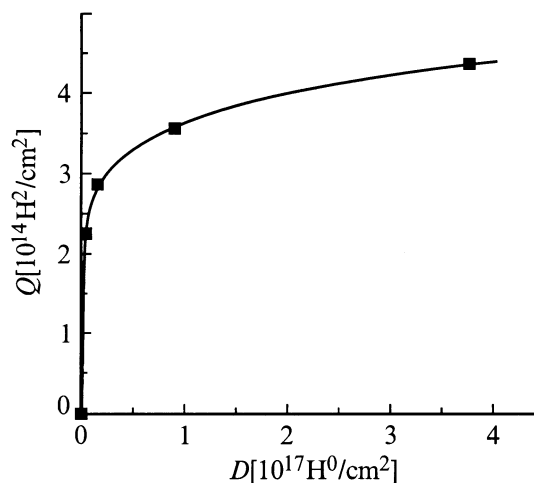


Рис. 1. Зависимость количества атомов H^0 , десорбирующихся с 1cm^2 поверхности пиролитического графита, от дозы облучения.

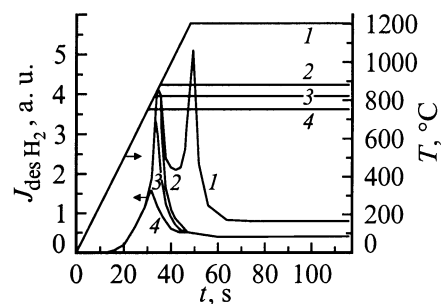


Рис. 2. Кривые кинетики термодесорбции водорода с графита, полученные после сорбции атомов H^0 при остановке нагрева образца при температурах 1200 (1), 88 (2), 820 (3), 750°C (4). Скорость нагрева 25°C/s.

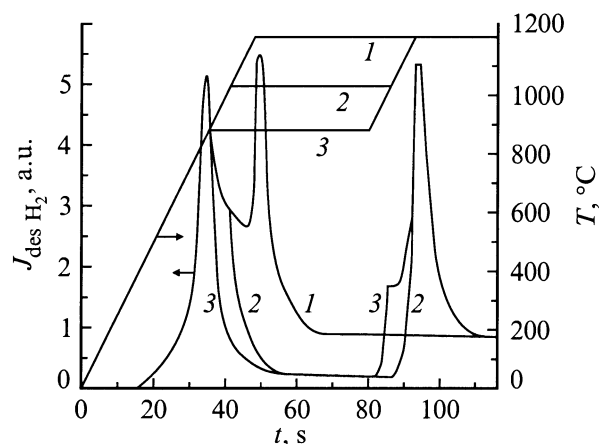


Рис. 3. Кинетика термодесорбции водорода. Остановка линейного нагрева при температурах 880 (1) и 1030°C (2) с последующим продолжением нагрева до 1200°C (3). Скорость нагрева 25°C/s.

десорбции кинетики означает, что процесс образования молекул H_2 из атомов не является лимитирующей стадией процесса выделения водорода. Характерной особенностью процесса выделения водорода из графита было быстрое (за 20–30 с) уменьшение скорости десорбции почти до нуля при остановке нагрева образца (рис. 2). Следует отметить, что выделение водорода из образца прекращалось, несмотря на то что в образце оставалось еще значительное количество водорода, который выделялся из образца при дальнейшем подъеме температуры (рис. 3). Анализ всей совокупности экспериментальных данных, выполненный в работе [8], показал, что для описания кинетики адсорбционно-десорбционных процессов в системе атомарных водород–графит необходимо ввести два типа ловушек в объеме графита, захват на которые сопровождается диффузией. Однако сделать какие-либо определенные заключения о физической природе центров захвата, равно как и о локализации захваченного водорода на основе только кинетических измерений, практически невозможно. Можно сделать лишь некоторые предположения, одним из которых может быть то,

что атомы водорода уже в процессе сорбции попадают в объем образца и оказываются как бы “запертыми” между графитовыми слоями, т.е. происходит процесс интеркаляции.

Для исследований морфологии поверхности были подготовлены образцы с экспозицией в потоке атомов водорода в течение 2,5, 30, 60 и 125 min при температуре образца 50–70°C (с последующей термодесорбцией или без нее), а также образцы, для которых цикл экспозиция–термодесорбция был повторен несколько раз. Количество атомов водорода, достигших поверхности образцов (доза облучения атомами H^0), изменялась в пределах от $7.5 \cdot 10^{15} H^0/cm^2$ (2,5 min) до $3.75 \cdot 10^{17} H^0/cm^2$ (125 min), что, согласно рис. 1, соответствовало концентрации водорода в образце от $2.2 \cdot 10^{14}$ до $4.3 \cdot 10^{14} H/cm^2$. После экспозиции в атомарном водороде (но до термодесорбции) исходно гладкие поверхности образцов, обращенные к атомизатору, превращались в бугристые, с перепадами высот от вершин до основания бугров в несколько нанометров (рис. 4, 5). Для экспонированных в водороде поверхностей характерно увеличение шумов сканирования по сравнению с исходной поверхностью. Из приведенных рисунков можно также заключить, что увеличение времени экспозиции уменьшает средние латеральные размеры бугров и увеличивает их количество. В то же время обратная сторона этих образцов, на которую не попадали атомы водорода, не претерпевала никаких изменений.

После термодесорбции водорода шумы сканирования резко уменьшались, поверхность образцов сглаживалась и вновь появлялась возможность регистрировать на ней мелкий, вплоть до атомной структуры, рельеф. Зондовые методики без труда выявляют на такой поверхности большое число ямок глубиной около 3 Å (рис. 6) (расстояние между графитовыми слоями порядка 3.35 Å). Плотность распределения ямок по поверхности была весьма неоднородна, от нескольких десятков на $1 \mu m^2$ до полного их отсутствия и произвольным образом изменялась при движении зонда вдоль и поперек образца. С увеличением экспозиции образцов в потоке атомов водорода

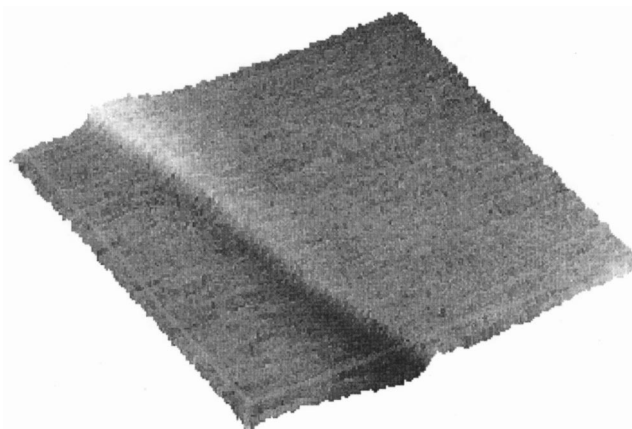


Рис. 4. АСМ изображение поверхности графита ($1 \times 1 \mu m$) после окончания процесса обезгаживания, но до взаимодействия с атомарным водородом. Перепад высот 0.8 nm.

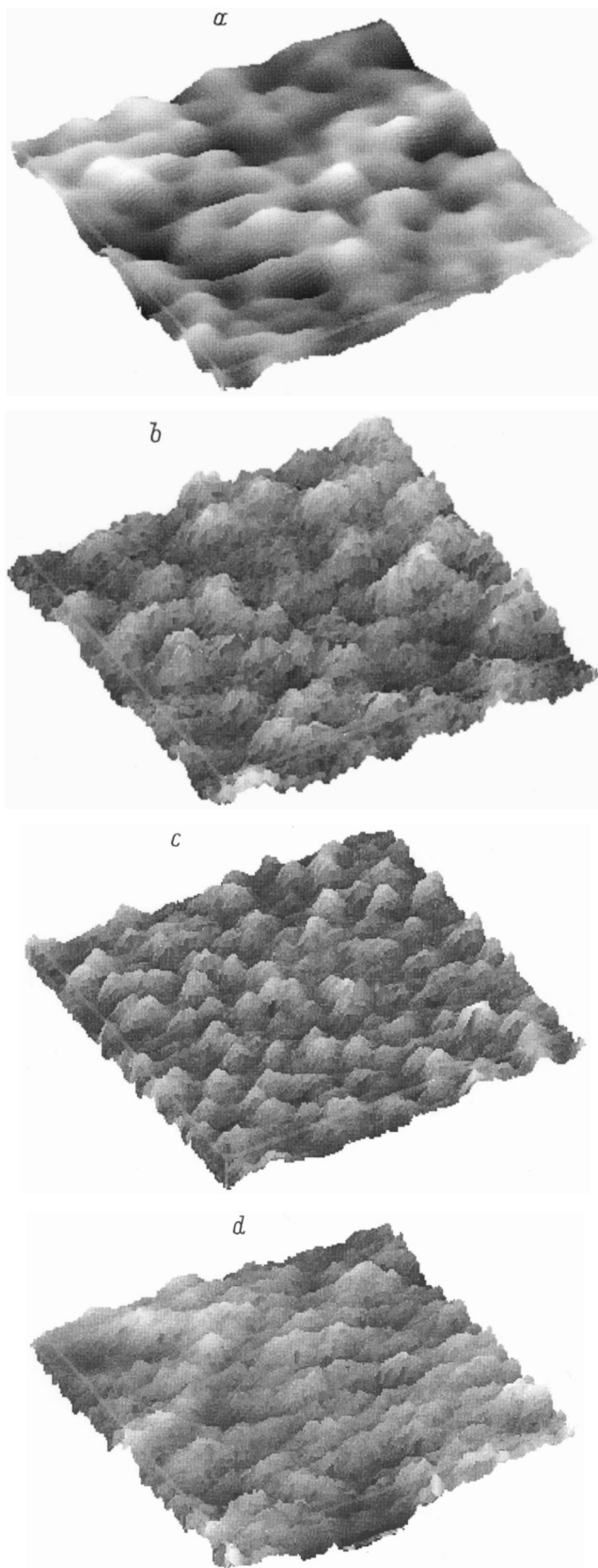


Рис. 5. АСМ изображения поверхности графита ($1 \times 1 \mu\text{m}$) после сорбции атомарного водорода. Доза облучения атомами, H^0/cm^2 (перепад высот, nm): *a* — $7.5 \cdot 10^{15}$, (2,76); *b* — $8.9 \cdot 10^{16}$, (4,1); *c* — $1.78 \cdot 10^{17}$, (3,4); *d* — $3.75 \cdot 10^{17}$, (5,5) nm .

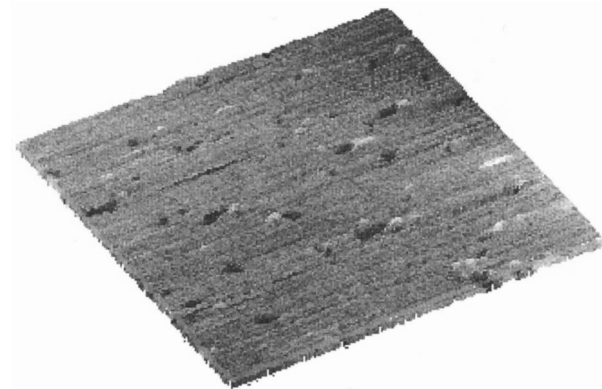


Рис. 6. АСМ изображение поверхности графита ($1 \times 1 \mu\text{m}$) после 30 min экспозиции в потоке атомов водорода и последующей термодесорбции. Перепад высот 0.5 nm .

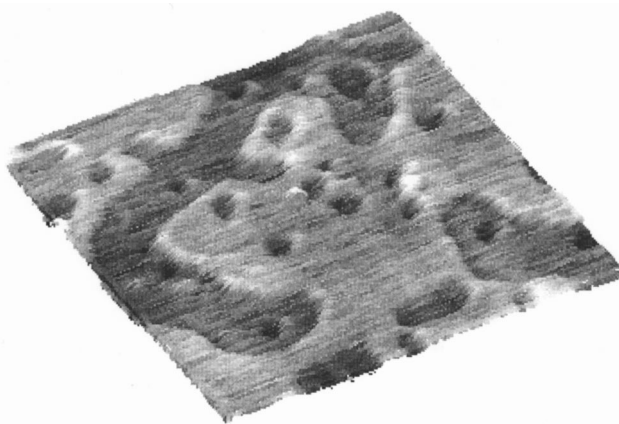


Рис. 7. АСМ изображение поверхности графита ($0.33 \times 0.33 \mu\text{m}$) после 6 циклов 30 min экспозиции в атомарном водороде — термодесорбция. Перепад высот 1.6 nm .

или при многократном повторении циклов сорбция–термодесорбция происходит рост латеральных размеров ямок, приводящий к их частичному слиянию. Одновременно на дне больших ямок наблюдается появление и развитие последующих ямок также моноатомной глубины (рис. 7). На обратной стороне образцов даже при многократном повторении циклов сорбция–десорбция ямки не образуются.

Интересно отметить, что при длительном, измеряемом неделями, хранении экспонированных образцов в атмосферных условиях наблюдалось уменьшение шумов сканирования и сглаживание рельефа, аналогичное наблюдаемому после термодесорбции.

Обсуждение результатов

Изучение морфологии поверхности показывает, что экспозиция графита в водороде приводит к двум эффектам: возникновению бугров на его поверхности, исчезающих при термодесорбции, и развитию на поверхности

системы ямок дискретной глубины, причем латеральный размер ямок увеличивается с ростом экспозиции. Слабая зависимость высоты бугров от экспозиции отражает факт быстрого насыщения водородом приповерхностной области (рис. 1): для 2.5 и 125 min экспозиции количество водорода, выделяющегося из образца при термодесорбции, отличается всего в два раза. Возникновение бугров на поверхности, на наш взгляд, подтверждает предположение, высказанное выше о том, что атомарный водород сорбируется не на поверхности графита, а проникает в его приповерхностные слои. В случае адсорбции водорода на поверхности трудно ожидать возникновения такого рельефа, как на рис. 5. В пользу вывода о накоплении водорода в приповерхностных слоях образцов говорит и усиление шумов сканирования экспонированных поверхностей, связанное с изменением их механических свойств.

Развитие системы ямок на экспонированных поверхностях свидетельствует об эрозии поверхности графита при взаимодействии с атомарным водородом. Рост ямок является процессом необратимым. По всей видимости, ямки начинают развиваться уже в то время, когда на поверхность падает поток атомов водорода, однако выявить на бугристой, зашумленной поверхности ямки монослойной глубины весьма затруднительно. После термодесорбции водорода ямки отчетливо регистрируются зондовыми методиками. Увеличение экспозиции приводит к росту латеральных размеров ямок, их слиянию и, таким образом, послойному удалению графитовых плоскостей (рис. 7). Так как количество ямок на единицу поверхности может сильно изменяться даже для участков, разделенных расстоянием в 100–200 μm , мы предполагаем, что рост ямок начинается главным образом в изначально дефектных местах поверхности графита. Существенная роль дефектов в процессе эрозии поверхности графита наблюдалась в работе [13], в которой изучалось действие высоких температур на поверхность графита при атмосферных условиях, а также в работе [14], где при комнатной температуре исследовалось взаимодействие кислорода с поверхностью графита при ультрафиолетовом облучении. Авторы работы [14] считают, что только атомарный кислород или озон способен вызывать эрозию и она начинает развиваться на местах первоначально существующих дефектов поверхности. В качестве дефектов поверхности могут выступать, например, атомные вакансии или ступени. Там, где одна или несколько связей углерода оборваны, водород легче вступает в химическую реакцию и образует летучие углеродородные соединения; атомы углерода верхнего слоя удаляются и формируются ямки. Неоднородное распределение дефектов вдоль поверхности неудивительно; известно, что плотность дефектов после удаления с помощью липкой ленты верхних слоев графита меняется от места к месту на несколько порядков [13]. Дефектную природу зарождения и развития эрозии в нашем случае косвенно подтверждает также то, что концентрация ямок резко возрастает вблизи ступеней (рис. 8). Нельзя исключать возможность и спонтанного образования дефекта

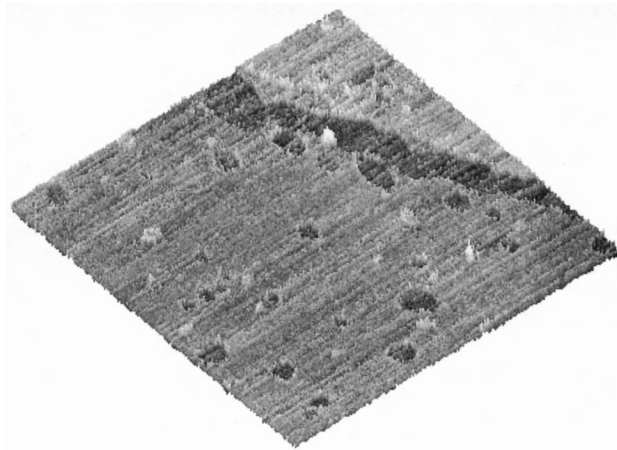


Рис. 8. СТМ изображение поверхности графита ($1 \times 1 \mu\text{m}$) после 6 циклов 30 min экспозиции в атомарном водороде — термодесорбция. Перепад высот 2.2 nm.

на поверхности непосредственно во время экспозиции. Одинаковую глубину ямок можно, очевидно, объяснить тем обстоятельством, что пиролитический графит является материалом, слои которого связаны между собой лишь силами Ван-дер-Ваальса. Поэтому, если дефект принадлежит верхнему атомному слою, то нижележащий слой, не имеющий структурных нарушений, не подвергается эрозии, а, значит, ямка растет только вширь, имея глубину в один монослой.

Интересно сглаживание поверхности экспонированных образцов после их длительного хранения в атмосферных условиях. Мы не проводили детальных исследований этого явления, и механизм его пока неясен. В качестве одной из гипотез можно предположить, что при атмосферных условиях существуют какие-то каталитические механизмы высвобождения абсорбированного водорода, не требующие таких больших энергетических затрат, как при термодесорбции водорода в условиях высокого вакуума.

Заключение

Исследование взаимодействия атомарного водорода с поверхностью графита АСМ и СТМ методами выявило существенные изменения морфологии экспонированных поверхностей. Исходно атомарно гладкие, они становятся холмистыми после экспозиции в атомарном водороде, что связано с проникновением водорода в приповерхностные слои графита в процессе сорбции. Атомы водорода, проникая под поверхность графита, по-видимому, рекомбинируют в молекулы, создающие избыточное давление, приводящее к "вспучиванию" поверхности, которое является обратимым и пропадает после удаления водорода из графита. Одновременно на поверхности наблюдается возникновение ямок травления, связанное с десорбцией части водорода в составе углеводородных соединений. Разрастание ямок по поверхности и появление

новых по мере увеличения экспозиции или повторении циклов сорбции–десорбции обуславливает эффективный механизм эрозии графита в атомарном водороде.

Список литературы

- [1] *Chu X., Schmidt L.D., Chen S.G.* et al. // *J. of Catalysis*. 1993. Vol. 140. P. 543–556.
- [2] *Phillips V., Vietzke E., Erdweg M.* et al. // *J. Nucl. Mater.* 1987. Vol. 145–147. P. 292–296.
- [3] *Denisov E., Kompaniets T., Kurdyumov A.* et al. // *J. Nucl. Mater.* 1996. Vol. 233–237. P. 1218–1222.
- [4] *Haasz A.A., Davis J.V., Auciello O.* et al. // *J. Nucl. Mater.* 1987. Vol. 145–147. P. 412–416.
- [5] *Causey R.A.* // *J. Nucl. Mater.* 1989. Vol. 162–164. P. 151–161.
- [6] *Tanabe T., Watanabe Y.* // *J. Nucl. Mater.* 1991. Vol. 179–181. P. 231–234.
- [7] *Balooch M., Olander D.R.* // *J. Chem. Phys.* 1975. Vol. 63. P. 4772–4786.
- [8] *Денисов Е.А., Компаниец Т.Н.* // *ЖТФ*. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 111–116.
- [9] *Гринлер Р.* // Новое в исследовании поверхности твердого тела. М.: Мир, 1977. Вып. 2. С. 136–165.
- [10] *Беляков Ю.И., Компаниец Т.Н.* // *ЖТФ*. 1972. Т. 42. Вып. 4. С. 855–860.
- [11] *Вудраф Д., Делчар Т.* *Современные методы исследования поверхности*. М.: Мир, 1989. С. 354–376.
- [12] *Болотов Л.Н., Вакар З., Галль Н.Р.* и др. // *ФТТ*. 1998. Т. 40. Вып. 8. С. 1570–1573.
- [13] *Chang H., Bard A.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113 (15). P. 5588–5596.
- [14] *Ozeki S., Ito T., Uozumi K.* et al. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 35. P. 3772–3774.