

05;11;12

Место поверхностных карбидов в цепи фазовых равновесий в бинарной системе (на примере системы W–C)

© Н.Р. Галль

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

Поступило в Редакцию 29 сентября 2000 г.

Рассмотрено место поверхностного карбида (ПК) в цепи фазовых равновесий и отражение этого места на равновесной фазовой диаграмме вольфрам–углерод. Показано, что температурная зависимость критической концентрации растворенного углерода, при которой завершается формирование ПК, на грани (100)W проходит по объемно-однофазной области твердого раствора W–C, и, в свою очередь, делит эту область на две части: α -фаза и (α -фаза+ПК). Предложена аппроксимационная формула для температурной зависимости критической концентрации.

Поверхностные карбиды (ПК) наблюдались нами на ряде тугоплавких металлов — (100)W [1], (10–10)Re [2], (100)Mo [3], (111)Ni [4]. ПК во многом напоминают объемные химические соединения — их физико-химические свойства существенно отличаются от свойств реагентов (чистой поверхности металла и атомов адсорбата), а состав ПК специфичен для данной поверхности: обычно они имеют стехиометрический состав по отношению к атомам металла из самого верхнего поверхностного слоя (WC, MoC...), т.е. являются дальтонидами. К настоящему времени идеология образования поверхностных соединений на тугоплавких металлах является в значительной мере общепринятой [1–6]. Тем не менее, несмотря на широкую распространенность ПК, нет ясности относительно их места в иерархии продуктов твердофазных реакций металл–углерод и, в частности, в отображающих эту иерархию бинарных диаграммах состояний.

1. Образование и свойства ПК. Рассмотрим закономерности образования ПК на примере подробно изученной нами системы C–W(100). Как показано в [1], при адсорбции атомов C в количестве $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ на тщательно обезуглероженном вольфрамовом образце с гранью (100)

при температуре 1500 К лишь малая часть атомов С адсорбируется на поверхности, а все остальные растворяются в объеме металла. Напыление углерода проводилось абсолютно калиброванным потоком атомов С порциями по $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ в сверхвысоковакуумных условиях ($P \sim 10^{-10}$ Торр), исключающих как поступление на поверхность углеродных загрязнений, так и потери напыленных атомов С. После каждого напыления образец ступенчато, через 100 К, отжигался вплоть до 2500 К, и состояние поверхности контролировалось методом электронной Оже-спектроскопии (AES) непосредственно при температуре отжига. После того как полная экспозиционная доза составит $\sim 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, начинается активное накопление углерода на поверхности, и при дозе $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ на поверхности образуется ПК с концентрацией атомов углерода $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и стехиометрией WC по отношению к поверхностным атомам металла. Все остальные напыленные атомы углерода находятся в объеме образца.

Охлаждение системы до 800 К (при этой температуре замораживается диффузия углерода в объеме металла) и до более низких температур никак не сказывается на составе поверхностного карбида. Наоборот, нагрев до 2100–2200 К приводит к обратимому удалению поверхностного углерода: при охлаждении системы до $T < 1500$ К ПК вновь выстраивается на поверхности [1].

Как показали наши прямые измерения с помощью Оже-электронной спектроскопии [1], при указанных выше условиях напыления углерод проникает сквозь ленточный W образец толщиной $\sim 10 \mu\text{m}$ за ~ 10 с и ПК образуется на обеих сторонах ленты одновременно. При дальнейшем напылении, по крайней мере вплоть до доз $\sim 10^{18} \text{ см}^{-2}$, все упавшие на поверхность атомы углерода растворяются в объеме W, не влияя на состав ПК. Однако и начало, и конец температурного интервала растворения поверхностного углерода смещаются на ~ 200 К в область более высоких температур с ростом его объемной концентрации, хотя сам процесс растворения и выделения углерода остается обратимым. Подобная обратимость, равно как и вовлеченность всего объема образца в процессы растворения-выделения углерода, указывают на равновесность ПК по отношению к объему металла.

Оценим объемную концентрацию атомов С в образце в момент завершения образования ПК. Пусть n_C — объемная концентрация углерода, N_S — его поверхностная концентрация в ПК ($1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$), N_{tot} — напыленная доза, L — толщина образца ($0.01 \text{ mm} = 1 \cdot 10^5 \text{ \AA}$). Объем

нашего образца V_b , приходящийся на 1 cm^2 поверхности, составляет

$$V_b = 1 \text{ cm}^2 \cdot 0.001 \text{ cm} = 0.001 \text{ cm}^3. \quad (1)$$

Количество растворенных в этом объеме атомов углерода N_b в расчете на 1 cm^2 поверхности с учетом ПК на обеих сторонах ленты составит

$$N_b = N_{tot} - 2 \cdot N_s = 5 \cdot 10^{15} - 2 \cdot 1 \cdot 10^{15} = 3 \cdot 10^{15}. \quad (2)$$

Предполагая объем образца однородным, можно утверждать, что в равновесии концентрация углерода постоянна во всем объеме и составляет

$$n_C = N_b/V_b = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad (3)$$

или $\sim 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ at.}\%$.

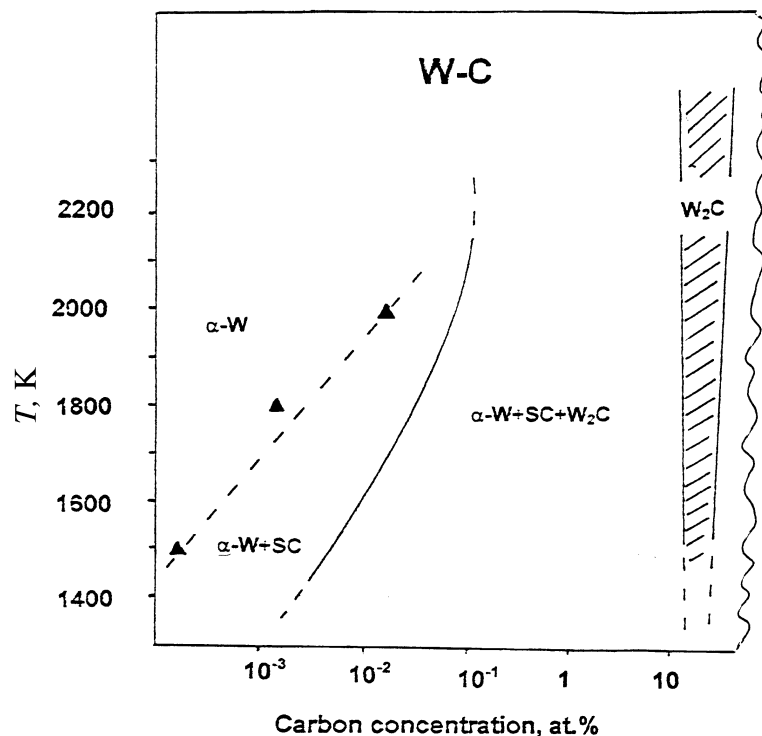
2. Место ПК в цепи фазовых превращений в системе С–W.

Рассмотрим, в каком же месте цепи фазовых превращений должен располагаться ПК. Фрагмент солидусной части фазовой диаграммы для системы W–C, приведенный на рис. 1, взят из работы [8] и для удобства перестроен в полулогарифмическом масштабе. Зависимость предельной растворимости от температуры при $T > 1500 \text{ K}$ выражается формулой [7]

$$\lg n_{lim} = 2.03 - 6510/T, \quad (4)$$

где T — абсолютная температура, а n_{lim} выражено в атомных процентах. Как видно, предельные растворимости углерода в вольфраме составляют $0.07\text{--}0.3 \text{ at.}\%$ в интервале температур $1500\text{--}2000 \text{ K}$. Левее графика этой зависимости лежит область объемно-однофазной α -фазы — твердого раствора углерода в вольфраме, а правее — двухфазная область: (α -фаза+W₂C).

Видно, что концентрации растворенного углерода, при которых ПК уже стабилен ($1.5 \cdot 10^{-2} \text{ at.}\%$), существенно меньше, чем предельная растворимость. В работе [1] нами измерено, как изменяется равновесная поверхностная концентрация углерода на (100)W в зависимости от количества углерода, растворенного в объеме образца. Из приведенных там данных удалось определить зависимость температуры начала разрушения ПК как функцию объемной концентрации растворенного в вольфраме углерода, эта зависимость нанесена на фазовую диаграмму системы W–C, представленную на рисунке. Как видно, график получившейся зависимости условно разбивает область существования α -фазы на



Фрагмент солидусной части фазовой диаграммы для системы W-C [8], перестроенной в полулогарифмическом масштабе, с условным расположением на ней области существования ПК на грани (100). Пунктиром обозначена зависимость $n_{lim} = f(T)$, построенная по данным [7]. Треугольники — зависимость $n_{cr} = f(T)$.

два участка: α-фаза со свободной от ПК поверхностью и (α-фаза+ПК), аналогично тому, как разбивает диаграмму температурная зависимость предельной растворимости. По аналогии с последней полученную зависимость мы назовем "критической концентрацией для образования ПК" или сокращенно просто "критической концентрацией" n_{cr} .

Представленные данные позволяют аппроксимировать температурную зависимость критической концентрации линейной функцией. Ис-

пользуя для аппроксимации метод наименьших квадратов, получаем:

$$n_{cr} = -4.7 + T/250, \quad (5)$$

где обозначения те же, что и в соотношении (4).

3. Обсуждение результатов. Понятие о "поверхностных фазах" и "поверхностных соединениях" введено в современную термодинамику Пригожиным [9], а в работах Гуттмана и Маклина [10] показана их эквивалентность объемным, например при применении правила фаз Гиббса к системам с поверхностью. Рассматриваемый в работе ПК — типичное поверхностное соединение, и важность соотношения его с равновесными объемными фазами не вызывает сомнений, особенно для систем, в которых поверхность играет значительную роль (тонкие пленки, малые металлические кластеры, нанообъекты. . .).

Хочется специально отметить, что говорить о чисто "поверхностной" диаграмме состояний, например "C-(100)W", как это сделано в [11], видимо, неправомерно, так как само существование поверхностного карбида и область его термостабильности определяющим образом зависят от ОБЪЕМНОЙ концентрации атомов C, располагающихся во всем образце в виде твердого раствора. Конечно, в равновесии на поверхности чисто вольфрамового образца заведомо будут представлены многие грани [12], в том числе, как показывает эксперимент, и грань (100). Что касается равновесной огранки кристаллов вольфрама в присутствии малых концентраций углерода, то автору неизвестны работы на этот счет, однако наши эксперименты показывают, что грань (100) с ПК на ней в такой огранке заведомо присутствует. В настоящее время также не ясно, изменится ли характер зависимости $n_{cr} = n_{cr}(T)$ при переходе на другую грань, и вообще, возможно ли существование равновесных ПК на других гранях вольфрама.

4. Выводы. Показано, что область существования твердого раствора W-C на солидусной части фазовой диаграммы условно может быть разбита на две подобласти: α -фаза со свободной от ПК поверхностью и (α -фаза+ПК), — и определена температурная зависимость критической концентрации углерода в объеме металла, необходимая для поддержания ПК на грани (100). Видимо, аналогичные дополнения можно внести и в фазовые диаграммы других металлов, у которых обнаружены ПК, — в первую очередь Mo, Re и Ni, а также некоторых других.

Работа выполнена при поддержке программы МН РФ "Поверхностные атомные структуры", проект N 4.6.99.

Список литературы

- [1] *Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* Изв. РАН. Сер. Физ. 1998. Т. 62. № 10. С. 1980–1983.
- [2] *Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya.* // Surf. Sci. 1987. V. 191. P. 185–202.
- [3] *Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M., Gall N.R.* // Appl. Surf. Sci. 1994. V. 78. P. 179–184.
- [4] *Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Усуфов М.М.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 1994. Т. 58. № 10. С. 102–105.
- [5] *Peterson C.H., Lamber R.M.* // Surf. Sci. 1987. V. 187. P. 339–352.
- [6] *Schwaha K., Spencer N.D., Lambert R.M.* // Surf. Sci. 1979. V. 81. P. 273–296.
- [7] *Fromm E., Gebhardt E.* Gase und Kohlestoff in Metalen. Berlin-NY: Springer-Verlag. 1976. 598 p.
- [8] *Том Л.* Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974. 294 с.
- [9] *Defay R., Prigogine I., Bellmans A., Everett D.H.* Surface Tension and Adsorption. NY: Willey and Son. 1966. 274 p.
- [10] *Guttman M., McLean D.* // Interfacial Segregation / Ed W.C. Johnson, J.M. Blakely. American Society for Metals. Metal Park. Ohio. 1979. P. 261–347.
- [11] *Blakely J.M., Thapliyal H.V.* // Inerfacial Segregation / Ed. W.C. Johnson, J.M. Blakely. American Society for Metals, Metal Park, Ohio, 1979. P. 137–174.
- [12] *Herring C.* // Structure and Properties of Solid Surfaces / Ed. R. Gomer and C.S. Smith. Chicago: Univ. Press. 1953. P. 5–72.