

Особенности сегрегации углерода на поверхности вольфрама

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

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

(Поступила в Редакцию 29 мая 2002 г.

В окончательной редакции 19 августа 2002 г.)

Выполнены новые измерения и проведен подробный анализ экспериментальных данных по зависимости равновесной степени покрытия углерода θ на поверхности вольфрама от температуры и степени предварительной науглероживанности. Показано, что в случае свободного от углерода объема изменение θ при $T \geq 1400$ К может быть приближенно описано условием равновесия потоков углерода через границу при энергии активации перехода в объем $E_1 = 4.6$ eV и энергии сегрегации $\Delta E = 1.7$ eV. Для предварительно науглероживанного вольфрама со степенью науглероживания $\approx 10^{-2}$ at.% зависимость $\theta(T)$ не может быть описана условиями равновесия с постоянными значениями E_1 и ΔE — эти величины зависят от степени науглероживания. E_1 растет от 4.6 до 6.8 eV, а ΔE — от 1.7 до 2.3 eV при изменении степени науглероживания от 0 до 10^{-2} at.%. Эти изменения интерпретируются как упрочение связей в науглероживанном вольфраме с увеличением количества внедренного углерода.

Работа поддержана программой МН РФ „Поверхностные атомные структуры“ (проект № 4.6.99).

В работах [1,2] изучались образование и свойства поверхностного карбида вольфрама в зависимости от полного количества поглощенного углерода. Показано, что при высокотемпературной адсорбции углерода на поверхности сначала формируется особое состояние — поверхностный карбид (ПК), концентрация атомов в котором $N_S = N_{ML} = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (монослой углерода) совпадает с концентрацией поверхностных атомов вольфрама для грани (100). Следующие порции поступающего на поверхность углерода проникают в объем металла сквозь образовавшийся слой поверхностного карбида. Разрушение ПК за счет ухода углерода в объем происходит при температуре $T \geq T^*$, причем температура разрушения T^* тем выше, чем сильнее науглероживан образец. Иначе говоря, растворенный углерод делает ПК более прочным. В работах [1,2] получены также кривые отжига, т. е. зависимости степени покрытия поверхности углеродом $\theta(T) = N_S(T)/N_{ML}$ при разрушении ПК от температуры ленты. Оказалось, что кривые $\theta(T)$ сильно различаются в зависимости от количества растворенного углерода. На основе обработки кривых $\theta(T)$ получены оценки некоторых энергий активации для перехода углерода с поверхности в объем и обратно. В настоящей работе продолжены эти исследования, произведены тщательные измерения и выполнен более подробный анализ всех имеющихся экспериментальных данных. Целью этого анализа является оценка кинетических параметров взаимодействия углерода с вольфрамом в зависимости от степени науглероживания объема металла, а также модельное описание этого взаимодействия.

1. Измерения и их результаты

Опыты проводились в сверхвысоковакуумном оже-спектрометре высокого разрешения с регистрацией оже-спектров непосредственно при высоких температу-

рах образца, что имело принципиальное значение [3]. Описанная в работах [1–4] методика измерений позволяла определять абсолютную поверхностную концентрацию углерода на (100) W во время разрушения поверхностного карбида. Применялись тонкие вольфрамовые ленты размерами $50 \times 1 \times 0.02$ mm. Текстурированные и очищенные высокотемпературным прогревом при 2700 К образцы имели поверхность грани (100) W. Нанесение углерода производилось с двух сторон ленты толщиной $L = 2 \times 10^{-3}$ cm, поэтому рассмотрим результаты измерений с половины симметричной пластины. В каждой половине имеется $m = L/(2d)$ слоев с симметрией (100), где d — расстояние между слоями. Для bcc-кристалла $d = a_0/2$, где $a_0 = 3.16 \text{ \AA}$ — постоянная решетки вольфрама. При $L = 0.02$ mm имеем $m = 6.33 \cdot 10^4$.

Для науглероживания вольфрама использовался или источник атомарного углерода [5], или напуск паров бензола, что автоматически обеспечивало симметрию поступления углерода с двух сторон ленты. Более подробное описание методики имеется в работе [2]. Как говорилось выше, при напылении углерода на чистый вольфрам в диапазоне температур 1200–1400 К он накапливается в адслое до концентрации $N_S = N_{ML} = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (поверхностный карбид). На рис. 1 (кривая 1) показана кривая отжига $\theta(T)$, снятая сразу после образования ПК (объем подложки еще практически свободен от углерода). Эта кривая оказалась необратимой — после нагрева до 2000 К медленное охлаждение ленты не привело к образованию ПК путем выделения углерода из объема вольфрама, хотя общее количество углерода не изменилось, так как потеря углерода путем его десорбции с вольфрама происходит при более высоких температурах $T \geq (2300–2400)$ К.

Если после образования ПК объем вольфрама насытить углеродом (примерно восемь монослоев на половину объема ленты), то кривые отжига $\theta(T)$ становятся

обратимыми (кривая 2 на рис. 1). Отжиг в каждой точке производился в течение 20 s. Отметим, что кривая 2 хорошо воспроизводилась при повышении или понижении температуры и не зависела от времени экспозиции в каждой точке. Это указывает на отсутствие градиента концентрации в объеме, т.е. на равномерное распределение углерода по толщине ленты, а также свидетельствует о достижении равновесия между атомами углерода в объеме и на поверхности. Рассмотрим математический формализм для этих двух случаев (кривые 1 и 2 на рис. 1).

1.1. Отжиг монослоя углерода на ненауглероженном вольфрамовом образце

1.1.1. Без учета предельной растворимости. Введем степень заполнения углеродом i -го слоя в объеме $\phi_i = N_i/N_{ML}$, где N_i — концентрация углерода в i -ом приповерхностном слое образца. Обозначим через $k_1(T)$ и $k_2(T)$ константы скоростей перехода адатома с поверхности в объем и обратно. Изменение степени покрытия поверхности адатомами $\theta(t)$ в начальные моменты их диффузии в объем при условии равновесия потоков на границе (квазистационарное граничное условие)

$$k_1\theta = k_2\phi(T, t) \quad (1)$$

определяется формулой, выведенной в работе [5],

$$\theta(t) \approx \theta_0 \left[1 - \frac{2k_1(T)\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}k_2(T)d} + \dots \right], \quad (2)$$

где θ_0 — степень покрытия при $t = 0$, $D(T) = D_0 \times \exp(-E_D/kT)$ — коэффициент диффузии атома углерода. Используя параметры диффузии из работы [6]:

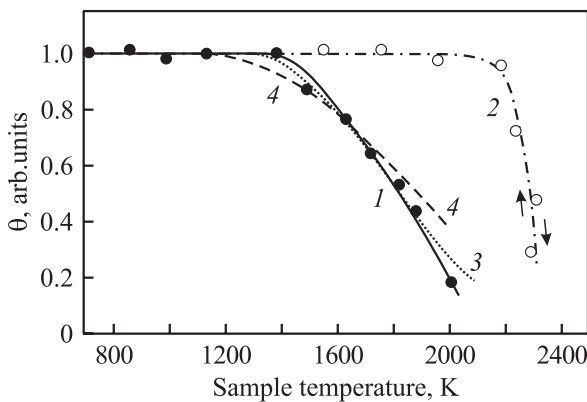


Рис. 1. Зависимость степени покрытия θ углерода на поверхности W (100) от температуры подложки при отжиге монослоя углерода ($N_S = N_{ML} = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). 1 — объем вольфрама свободен от углерода ($T \leq 1400 \text{ K}$); 2 — предварительно науглероженный образец (20 монослоев C в объеме ленты); 3, 4 — результаты расчета: по формуле (23) при $\Delta E = E_1 - E_2 = 1.72 \text{ eV}$ (3), по формуле (22) при $\Delta E = 1.90 \text{ eV}$ (4).

Таблица 1. Относительная длина диффузии за время $t = 20 \text{ s}$, время установления равновесия t_e и ϕ_λ — степень заполнения в $m\lambda$ слоях вблизи поверхности ($m_\lambda = \lambda/d$)

$T, \text{ K}$	1400	1500	1600	1700
$2\lambda/L$	0.3	0.49	0.74	1.1
$t_e, \text{ s}$	133	25	5.4	1.3
$\phi_\lambda \cdot 10^{-6}$	1.1	2.9	4.3	4.7

$D_0 = 9 \cdot 10^3 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $E_D = 1.75 \text{ eV}$, найдем, что за $t = 20 \text{ s}$ отжига длина диффузии $\lambda = \sqrt{Dt}$ для атомов углерода в вольфраме лишь при $T \geq 1700 \text{ K}$ достигает половины толщины ленты $L/2 = 10^{-3} \text{ cm}$ (табл. 1), а начальные моменты разрушения монослоя ($T \leq 1500 \text{ K}$) в объеме имеется градиент концентрации и покрытие зависит от времени согласно формуле (2). Приравнивая изменение $\Delta\theta(T)$, которое можно определить из кривой 1 на рис. 1, разности $[\theta_0 - \theta(t)]$ из формулы (2), находим отношение $k_1/k_2(T)$ через $\Delta\theta(t)$ и $\sqrt{Dt}\theta_0$

$$\frac{k_1 T}{k_2(T)} \approx \frac{\sqrt{\pi} d \Delta\theta(T, t)}{2 \sqrt{Dt} \theta_0}. \quad (3)$$

Воспользовавшись правилом Аррениуса, представим это отношение в виде экспоненты

$$k_1(T)/k_2(T) = k_1^0/k_2^0 \exp(-\Delta E/kT), \quad (4)$$

где $\Delta E = (E_1 - E_2)$ — разность энергий активации для перехода адатома из адслоя в объем (E_1) и из объема в адслоя (E_2), а k_1^0 и k_2^0 — предэкспоненты в константах скоростей. В предположении $k_1^0 = k_2^0$ получим величины $\Delta E(T) = kT \ln[k_2(T)/k_1(T)]$ из формулы (4) и найдем среднее значение разности $\Delta E(T) = 1.7 \text{ eV}$ при $1400 \leq T \leq 1500 \text{ K}$. С другой стороны, если предположить, что диффузия углерода очень быстрая и объем металла заполняется углеродом равномерно в каждый момент времени, т.е.

$$\phi = [\theta_0 - \theta(t)]/m, \quad (5)$$

то разрушение монослоя со временем без предположения о квазистационарности (2) на границе опишется уравнением

$$d\theta/dt \approx -k_1\theta + k_2(\theta_0 - \theta)/m. \quad (6)$$

Решение уравнения (6) имеет вид

$$\theta(t) = \theta_0/(1 + \alpha) [1 + \alpha \exp(-k_1 t (\alpha + 1)/\alpha)], \quad (7)$$

где

$$\alpha(T) = mk_1(T)/k_2(T) = \alpha_0 \exp(-\Delta E/kT), \quad (8)$$

$$\alpha_0 = mk_1^0/k_2^0. \quad (8)$$

При $t \rightarrow \infty$ получаем равновесное покрытие

$$\theta_e(T) = \theta(t \rightarrow \infty) = \theta_0/[1 + \alpha(T)]. \quad (9)$$

При $t \rightarrow 0$

$$\Delta\theta = \theta_0 - \theta(t) = \alpha\theta_0/(1 + \alpha) \times [1 - \exp(-k_1 t(1 + \alpha)/\alpha)] \rightarrow k_1 t \theta_0. \quad (10)$$

Для оценки $k_1(T)$ предположим, что начало разрушения адслоя, когда поток в объем больше обратного потока, описывается уравнением (10), $\Delta\theta(T) = k_1^0 t \theta_0 \exp(-E_1/kT)$. Подставляя $\Delta\theta(T)$ из графика 1 на рис. 1 для 1400, 1450, 1500 К и $t = 20$ с (время выдержки в каждой точке), получим оценку $E_1 = 4.6$ eV при $k_1^0 = k_2^0 = 10^{13}$ с⁻¹.

Определим условно время достижения равновесного покрытия величиной

$$t_e(T) = \frac{\alpha(T)}{k_1[1 + \alpha(T)]} = \frac{m}{k_2(T) + mk_1(T)}, \quad (11)$$

когда слагаемое, зависящее от времени в формуле (10), уменьшается в e раз. Значения $t_e(T)$, вычисленные с использованием полученных выше оценок $\Delta E = 1.7$ и $E_1 = 4.6$ eV, приведены в табл. 1. Видно, что равновесие в системе при отжиге монослоя углерода в течение 20 с может установиться лишь при $T > 1500$ К, когда время отжига становится больше величины t_e . Полагая, что при $T > 1500$ К за время отжига равновесие в объеме уже достигнуто, еще раз определим $\alpha_e(T)$ из (9), но теперь на основе экспериментальных значений $\theta(T) = \theta_e(T)$ из рис. 1 для $T > 1500$ К

$$\alpha_e(T) = \frac{\theta_0}{\theta_e(T)} - 1. \quad (12)$$

Оказалось, что полученные значения $\alpha_e(T)$ хорошо описываются экспонентой

$$\bar{\alpha}(T) = m \exp(-\Delta E_e/kT), \quad (13)$$

в которой $\Delta E_e = 1.72 \pm 0.02$ eV, что согласуется с величиной $\Delta E = 1.7$ eV, определенной из уравнения (3) с учетом градиента концентрации при $T < 1500$ К. Таким образом, мы получили одну и ту же оценку для разности ($E_1 - E_2$), исходя из разных приближений для описания зависимости $\theta(T)$: при $T < 1500$ К, где нет равномерного распределения углерода по объему, и при $T > 1500$ К, когда в системе устанавливается равномерное распределение примеси по объему ленты. При этом оказалось, что формула (9) для равновесного значения $\theta(T)$ при подстановке в нее зависимости $\alpha(T)$ из (13) с учетом $\Delta E = 1.72$ eV достаточно хорошо описывает всю кривую $\theta(T)$ на рис. 1 (кривая 3), что свидетельствует о незначительном влиянии нестационарности и неравномерности распределения углерода в объеме при $T < 1500$ К на описание зависимости $\theta(T)$ во время отжига.

1.1.2. Влияние предельной растворимости. Сравним реальное заполнение объема ленты атомами углерода $\phi_{\text{lim}}(T)$ с величиной предельной растворимости углерода в вольфраме. В работе [7] приводится

Таблица 2. Параметры, характеризующие диффузионные процессы в системе W-C

Ψ_0	ϕ_1	T_m	T^*	$\phi_{\text{lim}}(T^*)$	$\phi_1/\phi_{\text{lim}}(T^*)$	$E_1(T^*)$ eV
1	$1.1 \cdot 10^{-6}$ *	1000	1400	$2.4 \cdot 10^{-5}$	0.05	4.55
4	$4.7 \cdot 10^{-5}$	1500	1950	$4.9 \cdot 10^{-4}$	0.1	6.3
8.5	$1.2 \cdot 10^{-4}$	1650	2100	$8.5 \cdot 10^{-4}$	0.14	6.8
10	$1.4 \cdot 10^{-4}$	1700	2100	$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.14	6.8

Примечание: * — указано $\phi_\lambda(T^*)$. Ψ_0 — количество монослоев углерода, внедренных в половину ленты; степень заполнения углеродом объемных слоев $\phi_1 = (\Psi_0 - 1)/m$; минимальная температура T_m заполнения объема с $\phi_1 = \phi_{\text{lim}}(T_m)$; T^* — температура начала разрушения монослоя; ϕ_{lim} — предельное заполнение объема углеродом; E_1 — энергия активации для ухода углерода из монослоя в объем.

эмпирическая формула для предельной растворимости, определяющей процент атомов углерода, приходящихся на один атом подложки,

$$\lg n_{\text{lim}}(\text{at.}\%) = 2.03 - 6510/T \quad (\text{для } 1700\text{--}2600 \text{ К}). \quad (14)$$

Значит, на один атом вольфрама приходится $100n_{\text{lim}}$ (at.%) атомов углерода. А так как один атом W приходится на одну ячейку атомарного слоя (100), то эта же величина дает предельную степень заполнения атомами углерода одной ячейки в атомарном слое W

$$\phi_{\text{lim}}(T) = n_{\text{lim}}(\text{at.}\%) \cdot 100. \quad (15)$$

Экстраполируя формулу (14) в область $T < 1700$ К, найдем $\phi_{\text{lim}}(1400 \text{ К}) \simeq 2.4 \cdot 10^{-5}$. При равномерном распределении доли $\Delta\theta$ ушедшего в объем углерода имеем $\phi = \Delta\theta/m$, что при $\Delta\theta(1400) \simeq 0.02$, $m = 6.33 \cdot 10^4$ дает $\phi(1400) \sim 3 \cdot 10^{-7}$. Однако, как показано выше, при $T = 1400$ К в объеме имеется градиент концентрации, и углерод распределен в слое толщиной $\sim \lambda$ вблизи поверхности, которая при $T = 1400$ К в 3.3 раза меньше $L/2$ (табл. 1). Поэтому среднее заполнение в этом слое $\phi_\lambda = \Delta\theta/m_\lambda(1400 \text{ К}) \simeq 1 \cdot 10^{-6}$ в 3.3 раза больше, чем $\phi(1400 \text{ К})$ при равномерном распределении по объему, но при этом остается почти в 20 раз меньше предельного значения $\phi_{\text{lim}}(1400 \text{ К})$ (табл. 2). Значит, при описании разрушения монослоя со временем можно пользоваться уравнениями (6)–(10) без учета ϕ_{lim} и причиной сохранения ПК до $T^* = 1400$ является большая величина энергии активации $E_1 = 4.6$ eV, а не малое значение предельной растворимости при $T \leq 1400$ К. Таким образом, отжиг монослоя углерода на чистом вольфраме достаточно хорошо описывается моделью равномерного распределения углерода в объеме в соответствии с формулой (9) и с параметрами $\Delta E = E_1 - E_2 \simeq 1.7$, $E_1 \simeq 4.6$ eV ($E_2 = 2.9$ eV). В этой модели равновесие между поверхностным покрытием $\theta(T)$ и объемным заполнением $\phi(T)$ определяется отношением констант $k_1(T)$ и $k_2(T)$ в граничном

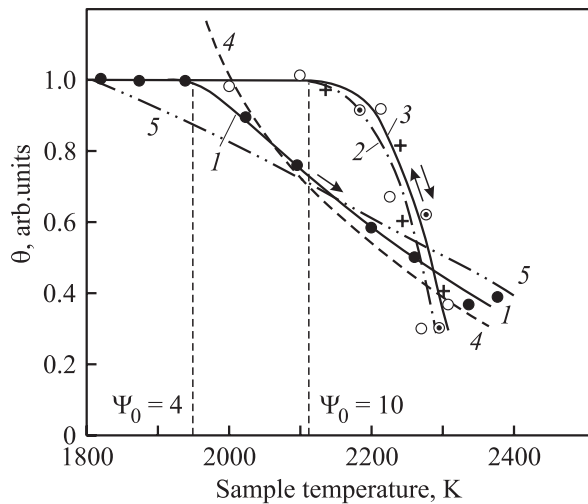


Рис. 2. Зависимость равновесной степени покрытия углерода от температуры при растворении в половине объема ленты Ψ_0 монослоев углерода. Результат экспериментов при Ψ_0 : 1 — 4, 2 — 8.5, 3 — 10. Результат расчета для $\Psi_0 = 4$: 4 — по формуле (23), $\Delta E = 1.74$ eV; 5 — по формуле (22), $\Delta E = 1.92$ eV.

условии (1)

$$\theta(T)/\phi(T) = k_2(T)/k_1(T). \quad (16)$$

В случае равновесия зависимость $\theta(T)$ должна быть обратимой, и при охлаждении ленты мы должны были бы получить ту же кривую $\theta(T)$. Однако эксперимент для случая малых доз углерода $\theta_0 \leq 1$ этого не показывает — часть атомов углерода остается внутри металла, не возвращаясь на поверхность при охлаждении в соответствии с (16). Возможно они захватываются на ловушках или на границах зерен. Концентрацию таких ловушек можно оценить. Так, растворение одного монослоя углерода в m слоях подложки создает среднюю концентрацию в объеме $n_C = (mv_0)^{-1}$, где v_0 — объем элементарной ячейки в кристалле. Для $m = 6.33 \cdot 10^4$, $v_0 = 3.15 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ имеем $n_C \simeq 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. При охлаждении на поверхность выходит меньше половины монослоя. Значит, концентрация ловушек в объеме ленты может составлять величину $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

В работах [8] было показано, что если при сегрегации во время охлаждения поверхностное покрытие не достигает величины геометрического монослоя, это означает существование латерального отталкивания в адслое. С учетом вторых соседей величина насыщения на поверхности может снизиться до $\theta = 0.25$. Хотя расчеты в [8] выполнены для заполнения объема $\phi_c = 10^{-4}$, их результаты не зависят от концентрации примеси. Но в нашем случае при большом количестве внедренного углерода покрытие поверхности вольфрама атомами С при охлаждении возвращается к монослойному, а зависимости $\theta(T)$ обратимы (рис. 2). Такое поведение можно объяснить только тем, что все ловушки в случае предварительного науглероживания уже заполнены, а латеральное отталкивание в адслое С/W отсутствует.

1.2. Отжиг монослоя углерода на предварительно науглероженных вольфрамовых лентах

Как уже говорилось, в случае когда объем вольфрама насыщен углеродом, разрушение монослоя углерода за счет ухода атомов С в объем металла происходит при более высокой температуре T^* , чем в случае чистого вольфрама, причем чем больше степень насыщения, тем выше температура T^* начала разрушения. В табл. 2 приведены значения T^* для разного количества $\Psi_0 = N_0/N_{ML}$ монослоев углерода, внедренных в половину ленты (N_0 — полное количество углерода, приходящегося на объем 1 cm^2 половины ленты, $L/2 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$).

Проверим, связано ли начало разрушения монослоя с предельной растворимостью углерода в этом случае. Определим наименьшую температуру T_m , необходимую для внедрения заданного количества углерода в ленту. Очевидно, что степень предварительного науглероживания ϕ_1 не должна превышать предельную величину $\phi_{lim}(T_m)$, т. е. должно выполняться условие

$$\phi_1 = (\Psi_0 - 1)/m \leq \phi_{lim}(T_m). \quad (17)$$

Значения T_m , полученные из сопоставления $\phi_1(\Psi_0)$ со значением растворимости из уравнения (15), приведены в табл. 2. Из нее видно, что температура начала разрушения монослоя на $400\text{--}450 \text{ K}$ выше минимальной температуры T_m внедрения данного количества углерода в объем. Иными словами, даже при концентрации углерода в объеме значительно ниже предельной, $\phi_1 < \phi_{lim}$, разрушение монослоя не начинается, пока температура не поднимется еще выше, уменьшив отношение $\phi_1/\phi_{lim}(T)$ до значений, приведенных в табл. 2. Создается впечатление, что препятствием к растворению монослоя при предварительном науглероживании является не предельная растворимость, а большая энергия активации E_1 для растворения углерода, которая тем выше, чем больше количество предварительно внедренного углерода. Для оценки $E_1(\Psi_0)$ при $\Psi_0 \gg 1$ воспользуемся опять уравнением (10). $\Delta\theta = k_1\theta_0t$ для самого начала разрушения монослоя при $T \geq T^*$, когда величина $\Delta\theta(T)$ очень мала и определяется точностью измерений. При $\Delta\theta(T) \simeq (1-2) \cdot 10^{-2}$, $t = 20 \text{ s}$, $k_1^0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ по формуле $E_1 = kT \ln [k_1^0 T / \Delta\theta(T)]$ найдем значения $E_1(\Psi_0)$, приведенные в табл. 2 для $\Psi_0 = 4; 8.5; 10$. Из таблицы видно значительное увеличение E_1 (до 6.8 eV) с ростом количества растворенных монослоев углерода в объеме вольфрама. При этом предполагалось, что предэкспонента k_1^0 не зависит от степени насыщения объема углеродом. Как говорилось выше, обратимость кривых $\theta(T)$ означает равновесие в системе С/W и равномерное распределение углерода по толщине ленты при каждом значении $T > T^*$. Кроме того, концентрация углерода в объеме при большой степени науглероживания может оказаться сравнимой с предельной растворимостью, поэтому уравнение равновесия запишем в более

полном виде

$$k_1\theta(1 - \phi/\phi_{\text{lim}}) = k_2\phi(1 - \theta), \quad \phi = (\Psi_0 - 1)/m. \quad (18)$$

Отсюда получаем уравнение

$$\alpha(T) = m \frac{k_1(T)}{k_2(T)} = \left[\frac{\Psi_0 - \theta}{\theta} \right] \left(\frac{1 - \theta}{1 - \phi/\phi_{\text{lim}}} \right), \quad (19)$$

связывающее кинетические константы слева с измеряемыми величинами справа. Найденную таким способом величину $\alpha(T)$ обозначим $\alpha^{\text{ex}}(T)$. Подставив ее в виде экспоненты (8), найдем $\Delta E^{\text{ex}}(T)$ при каждой температуре

$$\Delta E^{\text{ex}}(T) = E_1 - E_2 = kT \ln \left[m \frac{k_1^0}{k_2^0 \alpha^{\text{ex}}(T)} \right] \quad (20)$$

в предположении $k_1^0 = k_2^0$. Затем определим среднюю величину $\overline{\Delta E}$ для всего рассматриваемого интервала температур и вычислим функцию

$$\bar{\alpha}(T) = m \exp(-\overline{\Delta E}/kT). \quad (21)$$

При известной величине $\bar{\alpha}(T)$ из (18) получим уравнение для $\bar{\theta}(T) \leq 1$

$$\bar{\theta}^2 \left(1 - \frac{\bar{\alpha}}{m\phi_{\text{lim}}} \right) - \bar{\theta} \left[\bar{\alpha} + 1 + \Psi_0 \left(1 - \frac{\bar{\alpha}}{m\phi_{\text{lim}}} \right) \right] + \Psi_0 = 0. \quad (22)$$

В пренебрежении множителями $(1 - \theta)$ и $(1 - \phi/\phi_{\text{lim}})$ из (17), (18) имеем решение

$$\bar{\theta}(T) \simeq \frac{\Psi_0}{1 + \bar{\alpha}(T)}, \quad (23)$$

совпадающее с формулой (9) для ненауглероженного вольфрама, когда $\Psi_0 = \theta_0$. Здесь чертой отмечены величины, вычисленные с использованием $\bar{\alpha}(T)$ (21), с усредненным значением $\overline{\Delta E}$. Проанализируем равновесные кривые на рис. 2 для случая $\Psi_0 \gg 1$. Для $\Psi_0 = 4$ находим величины $\alpha_1^{\text{ex}}(T)$ из уравнения (19) без учета второго множителя справа, и $\alpha_3^{\text{ex}}(T)$ — с учетом этого сомножителя. Представляя данные в виде экспоненты (21), получим значения $\overline{\Delta E}_1 = (1.74 \pm 0.04)$ и $\overline{\Delta E}_3 = (1.92 \pm 0.12)$ eV. Отметим, что обе величины близки к соответствующим значениям для случая $\Psi_0 = 1$ ($\overline{\Delta E}_1 = 1.72$ и $\overline{\Delta E}_3 = 1.90$ eV), для которого зависимости $\bar{\theta}_{1,3}(T)$, вычисленные по формулам (23) и (22) соответственно (кривые 3 и 4 на рис. 1), приближенно отражают ход экспериментальной кривой 1 на рис. 1. Но в случае предварительно науглероженного вольфрама ситуация совершенно другая. На рис. 2 приведены экспериментальные кривые для $\Psi_0 = 4, 8.5, 10$ и вычисленные зависимости $\theta(T)$ для случая $\Psi_0 = 4$. Вычисления по формулам (22) и (19) с учетом $(1 - \theta)$ и ϕ_{lim} дают кривую 5, которая описывает более медленный спад, чем на эксперименте, и начало разрушения при $T \ll T^*$, а формула (23) для $\bar{\theta}_1(T)$ не

дает насыщения при $T < T^*$ и описывает зависимость от T с кривизной, противоположной экспериментальной. С увеличением доз напыленного углерода Ψ_0 отличие полуэмпирических зависимостей $\theta_1(T)$ и $\theta_3(T)$ от эксперимента усиливаются. Причина этого расхождения, по видимому, заключается в том, что свойства подложки, т. е. энергии активации E_1, E_2 и отношение кинетических коэффициентов $k_1(T), k_2(T)$, зависят от степени насыщения объема углеродом, уменьшающейся с ростом T , $\phi(T) = [\Psi_0 - \theta(T)]/m$. Действительно, параметр $\alpha^{\text{ex}}(T)$, определенный из экспериментальных данных, нельзя представить в виде экспоненты с $\Delta E = \text{const}$. Величина $\overline{\Delta E}_3(T)$ из уравнения (19) для $\Psi_0 = 8.5$ уменьшается в интервале температур 2100–2300 К от 2.3 до 1.6 eV и не может быть заменена константой $\overline{\Delta E}_3 = 1.9$ eV, полученной из усреднения. Разумно предположить, что от количества внедренного углерода зависит разность энергий ΔE , определяющая кинетику диффузионных равновесных процессов в системе C/W. При этом с увеличением T уменьшается относительное насыщение $\phi(T)/\phi_{\text{lim}}(T)$ объема углеродом при данном Ψ_0 , а значит, должна уменьшаться энергия активации E_1 для перехода углерода из монослоя в науглероженный объем металла, уменьшая ΔE_1 с ростом T . Та же закономерность прослеживается в табл. 2: при разрушении монослоя углерода на чистом вольфраме ($\Psi_0 = 1$) отношение $\phi_1/\phi_{\text{lim}}(T)$ вблизи поверхности в 2–3 раза меньше, чем при $\Psi_0 \geq 4$, где отжиг идет при больших T . Поэтому величина $E_1(T^*)$ для науглероженного вольфрама примерно в 1.5 раза выше, чем на чистом вольфраме. При этом уравнения (18) и (19), описывающие равновесие потоков углерода через поверхность вольфрама, могут служить лишь для оценки параметров $\alpha(T)$ и ΔE при разной степени науглероживания, а уравнения (20)–(22) для $\theta(T)$ перестают быть справедливыми, так как не учитывают зависимости $\alpha(\Psi_0)$. Таким образом, энергия активации E_1 и E_2 и их разность ΔE являются функциями относительного насыщения $\phi_1/\phi_{\text{lim}}(T)$ образца углеродом. Поскольку разность ΔE , хотя и уменьшается с ростом T , но остается величиной порядка 2 eV при всех Ψ_0 , то наряду с ростом E_1 увеличивается и энергия активации E_2 для выхода углерода на поверхность из науглероженного вольфрама. Вероятно, наличие большого количества углерода в объеме вольфрама делает решетку более жесткой, увеличивая энергии E_1 и E_2 и изменяя отношение $k_1(T)/k_2(T)$ с изменением $\Psi_0, \theta, \phi_{\text{lim}}$.

2. Обсуждение результатов и выводы

В работе [9] также изучалась равновесная сегрегация углерода на поверхности кристалла (100)W при понижении температуры от 2073 до 1400 К. Авторы [9], анализируя свои результаты на основе уравнения равновесия $k_1\theta = k_2\phi(1 - \theta)$, где $\phi = (1 - \theta)/m$, получили величину $\Delta E = 2.43 \pm 0.10$ eV. При этом они считали, что при $T = 1400$ К объем металла был сво-

боден от углерода, а на поверхности находился углерод с $N_S = 6.1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Из кинетики сегрегации в [9] была найдена величина $E_D = 2.56 \pm 0.35 \text{ eV}$ — энергия активации объемной диффузии для углерода. Положив $E_D = E_2$, авторы нашли $E_1 = 4.99 \text{ eV}$, что на $\sim 0.5 \text{ eV}$ больше, чем в настоящей работе для случая растворения монослоя углерода в чистом вольфраме. Однако полученная в [9] величина $E_D = 2.56 \text{ eV}$ существенно больше известной из литературы энергии диффузии углерода в вольфраме, $E_D \simeq 1.75 \text{ eV}$ [7]. Наши опыты по началу растворения атомов углерода в объем вольфрама сквозь уже образованный поверхностный карбид при $T \sim 750\text{--}800 \text{ K}$ надежно указывают на величину E_D , меньшую или близкую к 2 eV .

В работу [9] рассматривалось растворение слоя углерода $\theta_0 \leq 1$ в свободном от углерода монокристалле W, когда равенство потоков C на границе приближенно описывает зависимость покрытия от температуры. Вероятно, поэтому авторы не столкнулись с невозможностью описать таким же образом и растворение монослоя в предварительно науглероженном вольфраме.

В настоящей работе произведен анализ равновесных кривых отжига $\theta(T)$, полученных экспериментально для вольфрамовых лент с различной степенью науглероживания. На основе простой модели, описывающей равновесие между адсорбированным и растворенным углеродом, получена оценка разности $\Delta E = E_1 - E_2$ энергий активации E_1 для перехода из монослоя на поверхности в объем и E_2 — выхода из объема на поверхность. Эта разность обычно называется энергией сегрегации [9].

Показано, что сегрегация углерода и восстановление монослоя при охлаждении образца происходят при концентрациях углерода, значительно меньших его предельной растворимости. Значит сегрегация вызвана не достижением предельной растворимости, а соотношением между скоростями перехода с поверхности в объем и обратно. Исходя из этой модели, мы получили, что энергии E_1 и E_2 и их разность ΔE зависят от степени заполнения объема вольфрама углеродом. При этом чем выше степень науглероживания, тем больше энергия активации растворения E_1 , которая меняется от 4.6 eV для растворения монослоя углерода на числом вольфраме ($\Psi_0 = 1$) до 6.8 eV для науглероженных образцов ($\Psi_0 = 10$). Эти изменения могут быть интерпретированы как упрочение связей в науглероженном вольфраме с увеличением количества внедренного углерода. При этом растут обе энергии активации, $E_1(4.6 \rightarrow 6.8 \text{ eV})$ и $E_2(2.6 \rightarrow 4.5 \text{ eV})$, и величина ΔE не является константой, меняясь в пределах $1.6\text{--}2.3 \text{ eV}$. В этом случае равновесные концентрации примеси на поверхности и в объеме определяются отношением скоростей перехода примеси в объем и обратно.

Список литературы

- [1] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Изв. АН СССР. Сер. физ. **63**, 1980 (1988).
- [2] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль, С.Н. Михайлов, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Письма в ЖТФ **12**, 565 (1986).
- [3] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. Appl. Surf. Sci. **191**, 185 (1985).
- [4] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, P.V. Kuznetsov, R.N. Gall. J. Chem. Vapor Deposition **6**, 72 (1997).
- [5] Н.Д. Потехина. ФТТ **41**, 1772 (1999).
- [6] Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. Свойства тугоплавких соединений. Справ. Металлургия, М. 1976. С. 227.
- [7] Е. Фромм, Е. Гебхард. Газы и углерод в металлах. Металлургия, М. (1980). 712 с.
- [8] J. Jäger. Surf. Sci. **310**, 292 (1994); **315**, 143 (1994).
- [9] K.J. Rowlings, S.D. Foulías, B.J. Hopkins. Surf. Sci. **109**, 513 (1987).