

*Абдуллаев Р. М., к.ф.м.н., доцент
Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека
Узбекистан, Ташкент*

**МЕТОД ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ CsCl
ПРИ ИХУЧЕНИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМ
МЕТАЛЛ-УГЛЕРОД**

Аннотация. В работе с использованием масс-спектрометрической техники и поверхностной ионизации молекул CsCl изучены начальные стадии роста углеродной пленки на поверхности рения, получаемые путем диффузии из объема. Экспериментально установлено, что рост второго слоя углерода формируется с нижней части первого слоя углеродной пленки, образованной на поверхности металла. Выяснен механизм роста углеродной пленки на поверхности рения, который отличается от механизма роста углеродной плёнки, получаемой на поверхности металла путем адсорбции и диффузии.

Ключевые слова: углеродная пленка, начальная стадия роста, поверхность металла, ионизация, диссоциация молекул, графитовая пленка, десорбция.

*Abdullaev R.M., Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate
Professor
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek
Uzbekistan, Tashkent*

**SURFACE IONIZATION OF CsCl MOLECULES DURING THE
SURFACE PROPERTIES OF METAL-CARBON SYSTEMS**

Annotation. In this work, using mass spectrometric techniques and surface ionization of CsCl molecules, we studied the initial stages of carbon film growth on a rhenium surface obtained by diffusion from the bulk. It has been experimentally established that the growth of the second layer of carbon is formed from the bottom of the first layer of the carbon film formed on the surface of the metal. The mechanism of growth of a carbon film on a rhenium surface, which differs from the mechanism of growth of a carbon film obtained on a metal surface by adsorption and diffusion, has been elucidated.

Keywords: carbon film, initial stage of growth, metal surface, ionization, dissociation of molecules, graphite film, desorption.

Выделение углерода на поверхности металлов сопровождается многие важнейшие процессы гетерогенного катализа, физической электроники, металлофизики, вакуумной и электровакуумной техники. Выделение углерода приводит к существенному изменению эмиссионных, адсорбционных и каталитических свойств металлов. Очевидно, что знание закономерности роста углеродных пленок на металлах и их влияние на комплекс свойств этих металлов, поможет правильному использованию этих металлов при эксплуатации их в контакте с углеродосодержащими средами.

Для исследования свойств пленочных систем используется немалое количество экспериментальных методов, в том числе и метод поверхностной ионизации (ПИ) молекул CsCl, который в первый раз был использован в работе [1]. Этот метод исследования ПИ молекул CsCl в дальнейшем был развит в работе [2] для изучения свойств углеродной пленки. Использование в качестве модельных молекул CsCl позволяет получить высокую эффективность ионообразования и обеспечивает высокую чувствительность метода.

Ниже рассмотрим некоторые результаты, полученные этим методом при комбинации этого метода с другими при исследовании свойств систем металл-углерод.

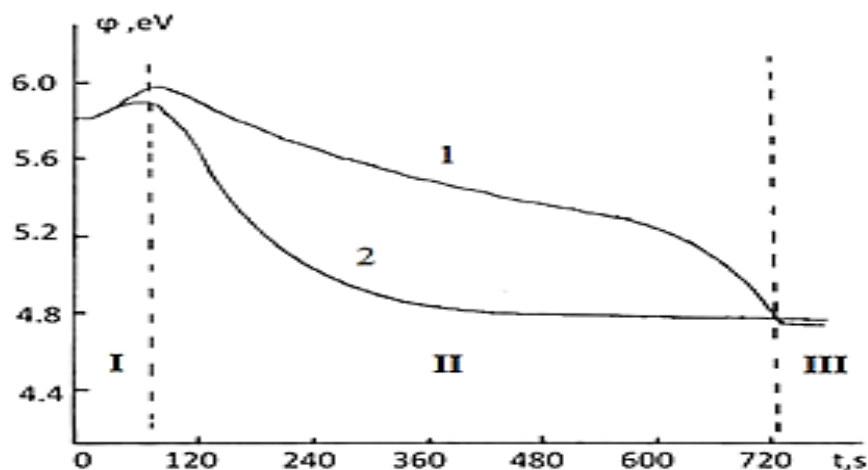


Рис.1. Зависимость работы выхода от времени напыления углевода на гран (III) Ir: 1-работа выхода, вычисленная по полному ионному току иония, 2-работавыхода, вычисленная по электронному току.

В работе [1] впервые с использованием техники молекулярного пучка была изучена адсорбция и начальные стадии конденсации углерода на поверхности Ir (III). В этой работе была применена масс-спектрометрическая техника, а методом изучения пленочной системы был термоэмиссионный метод, включающий в себя термоэлектронную эмиссию и поверхностную ионизацию атомов (ТЭПИ). Углерод испускаемой с пирографитовых лент напыляли порциями на поверхность иридия, температура которого поддерживалась в диапазоне 1600÷1800 К. После напыления очередной порции углерода, измерялись ионные и электронные токи с поверхности. На основании этих результатов были

построены графики зависимости работы выхода (электронные (ϕ_e) и ионные (ϕ_i)) от времени напыления t (рис. 1).

На основе анализа полученных результатов было сделано следующее заключение. В области покрытий $\theta < \theta_k$ (область I в рис.1) пленка состоит из двумерной адсорбированной газовой фазы углерода. В области $\theta_k < \theta < 1$ пленка углерода состоит из двух фаз: из двумерной газовой фазы с покрытием θ_k и из двумерной конденсированной фазы с покрытием $\theta = 1$.

При исследовании системы Ir (III)-C [1] методом ПИ молекул CsCl обнаружено, что отравление катализатора начинается лишь тогда, когда в двумерном газе образуются двумерные островки углерода со структурой графита.

Используя высокую чувствительность диссоциации молекул CsCl к атомам и кластерам, находящимся на графитовом слое в работе [2] с помощью каталитической диссоциации молекул CsCl изучены начальные стадии образования углеродной пленки на иридии. Показано, что при данной температуре T_1 (точнее, узкая температурная область ~ 50 градусов в районе T_1) выше которой на поверхности иридия растет графитовая пленка лишь моно атомной толщины. При $T < T_1$, на поверхности иридия растет многослойное углеродное покрытие. Показано, что многослойная углеродная пленка не растет по механизму послойного роста. Рассмотрен вопрос о топографии пленки углерода, получаемой путем вакуумной конденсации на иридии при $T < T_1$. Многослойная углеродная пленка состоит из нижней сплошной части (ряда двумерных слоев графита) и верхней не сплошной части толщиной в несколько атомных слоев, содержащих множество графитовых «гор».

В работе [1,2] с помощью метода ПИ молекул CsCl изучены закономерности растворения и сегрегации углерода в рении, родии и палладии. Процессы, идущие при науглероживании Rh, Re и Pd, выдерживаемых в нагретом состоянии можно представить следующим

образом. Молекулы бензола адсорбируются на поверхности металла с высокими коэффициентами прилипания. Вероятно, с адсорбированной молекулы бензола сначала отщепляется атомы водорода, а затем происходит разрушение более сильно связанного углеродного скелета. Освобождающиеся атомы углерода одновременно могут участвовать в двух процессах: растворении и строительстве углеродной пленки в адслое. Опыт показывает, что пока $n_2 < n_{2m}$ (n_2 - концентрация углерода в ближайшем к поверхности плоскости междоузлий, n_{2m} - то же при предельной растворимости), работает лишь один сток – растворение, а поверхность металла даже при значительных по плотности потока бензола остается практически свободной от углерода. Это свидетельствует о том, что углерод при этих температурах науглероживания достаточно быстро диффундирует в объем металла. Когда n_2 сравнивается с n_{2m} , растворение заканчивается и начинается накопление углерода на поверхности. Максимальная толщина углерода, имеющего графитную структуру получаемого таким образом на поверхности металла, составляет один монослой. Это объясняется тем, что на валентно-насыщенной поверхности графитового слоя молекулы бензола не диссоциируют и быстро с нее десорбируются.

В металлических образцах, содержащих неизменное количество углерода, при изменении температуры происходит перераспределение углерода между поверхностью и объемом металла (рис. 2). При $T > T_k$ когда $n_2 < n_{2m}$ (где n_{2m} предельная растворимость углерода при T_k), практически весь углерод находится в растворенном состоянии ($\beta = 1$). При $T < T_k$ когда $n_2 > n_{2m}$, избыточный углерод из объема металла перемещается на поверхность, к границам зерен и дефектам решетки ($\beta \ll 1$).

Анализ результатов (рис.2) показывает, что количество углерода в объеме рения достаточно при понижении температуры (от 1800 К до 900К) для заполнения её поверхности не только одним монослоем, а

несколькими слоями углеродной пленки. Если дальнейший рост углеродной пленки формируется сверху первого слоя, то этого можно было бы обнаружить методом ПИ молекул CsCl, но данный метод отрицает этот вариант роста углеродной пленки [2]. Исключив данный вариант, нами было выдвинуто следующее предположение, что второй слой пленки начинает формироваться снизу первого слоя. Для этого первый слой графита должен быть приподнят с поверхности образца на значительное расстояние ($\sim 4 \text{ \AA}$), и между ними нет электронного обмена, а имеется лишь Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие.

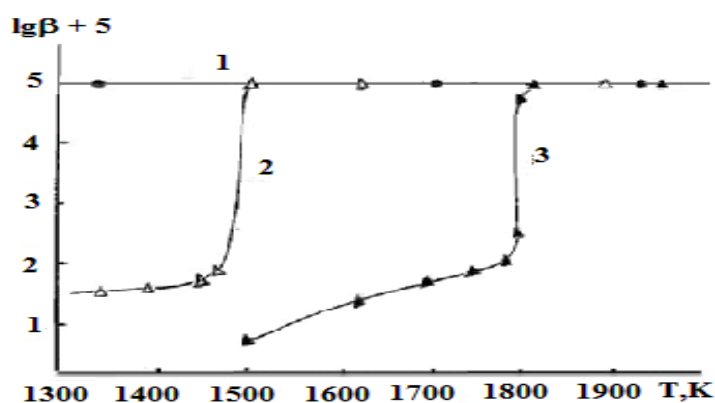


Рис.2. зависимость $lg\beta = f(T)$ при ПИ атомов Cs(1) и молекул CsCl(2,3) на рении при выдержке его в парах бензола. $P=(4-5) \cdot 10^{-5}$ тор, $T \sim 1800$ К, 2-после 25 мин выдержки, 3-после 60 мин выдержки

Анализ экспериментальных результатов [2], полученных с помощью методов ТДС, ТЭ и ПИ молекул CsCl показали, что графитовая пленка приподнята над поверхностью иридия, а валентно ненасыщенные края графитовых островков замкнуты атомами металла. Это говорит о том, что графитовые пленки могут искривляться, что подтверждается на примере фуллеренов имеющие сферическую форму [3,4].

Использованные источники:

1. А.Я.Тонтегоде Поверхностная ионизация атомов и молекул и её новые применения. Диссертация на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. Л., ФТИ им А.Ф.Иоффе АН СССР, 1974 г.
2. Р.М.Абдуллаев Рост углеродной пленки на Ir, Re, Pd и ее влияние на адсорбционные, каталитические и эмиссионные свойства металлов. Дисс. на соис. учен.степени канд.физ-мат.наук. Л., ФТИ им А.Ф.Иоффе АН СССР, 1983
3. E.A.Zakhidov, M.A.Zakhidova, A.Kokhkharov, V.O.Kuvondiev. Roman Spectroscopy of interface between a thin nanostructures ZnO film and Fullerene C60. Journal Optics and Spectroscopy. 2017, №4., vol. 122, p.607-614.
4. E.A Zakhidov, MA Zakhidova, M. Kh. Imomov, VO Kuvondikov, Sh K Nematov, AA Saparbaev, II Tazhibaev. Correlation of Degradation of P3HT: PCBM And P3HT: ITIC Organic Solar Cells with Changes of their Optical Spectra Journal of Applied Spectroscopy 2020/7 v. 87 № 3 p.464-470