

Д.Ю. БАЛАКІН, Ю.Г. ПТУШИНСЬКИЙ

Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03680; e-mail: dy.balakin@gmail)**РОЛЬ УТВОРЕННЯ І ТЕРМОДЕСОРБЦІЇ
ОКСИДІВ МОЛІБДЕНУ В КОРОЗИЙНОМУ
РУЙНУВАННІ ПОВЕРХНІ (110) Мо**

УДК 538.971, 544.723

Експериментально досліджено адсорбційну взаємодію молекул кисню з поверхнею монокристала молібдену (110) при високих температурах. Одержано спектри термодесорбції та оже-електронів для оксидів молібдену. Встановлено механізм корозійного руйнування поверхні Мо(110). Показано, що найбільша ймовірність утворення оксидів при адсорбції кисню на поверхні Мо(110) досягається при температурі зразка 1200 К, а подальше підвищення температури стимулює процес десорбції оксидів, наслідком якого є корозія.

Ключові слова: адсорбція кисню, оксид молібдену, корозія, ТПД.

1. Вступ

Сучасний розвиток космічної, авіаційної, автомобільної техніки та хімічної промисловості потребує нових корозійно- та термостійких металевих і композиційних матеріалів, розробка яких покращує ефективність технологічних процесів, що відповідно зменшує економічні витрати та запобігає аварійним ситуаціям.

На корозію та електрохімічні властивості металів суттєво впливає поверхневий оксидний шар, наприклад, властивості нанооксидів були використані для створення газових сенсорів [1,2]. На кінетику утворення оксидного шару на поверхні металу впливають такі фактори: електронна структура металу, атомна структура його поверхні, склад і структура агресивного середовища (атомарний або молекулярний стан газу).

Одним з найбільш корозійно-активних агентів є кисень. Експериментальні та теоретичні дослідження початкових стадій окиснення поверхонь Мо(110), W(111), W(110), Pd(100), Pd(111), Rh(110) та Rh(100) [3–10] показали, що структура поверхневих оксидів відрізняється від об'єм-

них. На їх формування суттєво впливає дифузія атомарного кисню в підповерхневий шар. Таким чином, атоми металу, що входять до поверхневих оксидів, затиснуті між двома атомарними шарами кисню і формують квазідвовимірну поверхневу структуру кисень–метал–кисень (O–Me–O). Таку структуру не можна розглядати як повноцінний оксидний наночар, а лише як передстан для подальшого формування повноцінної оксидної структури.

Експериментально доведено [11–14], що кисень не розчиняється в об'ємі Мо, але формування оксиду відбувається з проникненням кисню, принаймні, в підповерхневий шар молібдену. У роботі [15] методом DFT розраховано енергію активації проникнення атома кисню в об'єм, яка для ідеальної поверхні Мо(110) дорівнює $E_a = 4,9$ еВ, на границі сходинки поверхні становить $E_a = 3,5$ еВ, а енергія активації дифузії атома О вздовж поверхні в підповерхневій області становить лише $E_a = 0,13$ еВ.

Процес взаємодії молекули кисню з поверхнею (110) молібдену при низькому тиску (10^{-10} – 10^{-3} Тор) розділяється на такі послідовні стадії [11, 13, 16–19].

© Д.Ю. БАЛАКІН, Ю.Г. ПТУШИНСЬКИЙ, 2015

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2015. Т. 60, № 1

Першою є неактивована дисоціативна адсорбція кисню на поверхні молібдену (до насичення). На поверхнях Mo(110) та W(110) молекули кисню дисоціюють спонтанно, що призводить до хемосорбції атомів кисню навіть при дуже низьких температурах (45 К) [20]. Водночас для атомарної десорбції з адсистем O–Mo(110) і O–W(110) пік з'являється при 2000 К, що відповідає енергії активації десорбції 5,1 еВ [11, 13, 17].

Насичення поверхні хемосорбованим атомарним киснем суттєво залежить від температури зразка T_S . Так, при температурі $T_S = 78$ К заповнення всіх адсорбційних центрів поверхні Mo(110) атомарним киснем відбувалося при експозиції 60 L, що було встановлено методом МП та підтверджено методом ОЕС (оже-пік кисню 507 еВ насичується при 60 L) [17]. Більш повне уявлення про адсорбційні центри кисню на поверхні Mo(110) представлено в роботі [21], а для борознистих граней Mo(112) в [22] і W(112) – [23], в яких описано адсорбційні центри таких типів: довгого містка (l-bri), короткого містка (s-bri), квазіпотрійної симетрії (3-fold) і “на вершині” (on-top).

Друга стадія – це утворення “зародків” оксиду Mo~O, коли кисень проникає під поверхневий шар та створює зв'язок з сусіднім атомом молібдену, після чого відбувається утворення молекул оксиду, та зі збільшенням їх концентрації на поверхні формується оксидний шар. Причому лише мала частина молекул кисню, що падають на поверхню (за оцінками 10^{-8} – 10^{-5} в залежності від температури зразка), бере участь в утворенні молекул оксиду [17].

Концентрація поверхневих оксидів залежить від температури підкладки при адсорбції. Експерименти з термодесорбції оксидів молібдену дозволяють отримати кількісну характеристику цієї залежності. В роботах [24, 25] досліджували випаровування оксидів за допомогою мас-спектрометричного детектування продуктів випаровування в квазірівноважних умовах, тобто коли зберігається рівновага між кількістю налітаючого на поверхню і злітаючого з неї кисню. В результаті реакцій на поверхні хімічна природа налітаючих і відлітаючих частинок може бути різною. Зокрема, при $T_S > 1600$ К і тиску кисню 10^{-6} Тор спостерігалось випаровування оксидів MoO₂ і MoO₃, а при нижчих температурах і високих тисках кисню (10^{-5} Тор) – (MoO₃)₂ [25]. Тільки при високих

температурах ($T_S > 1800$ К) реєстрували випаровування оксиду MoO [24].

Термостійкість оксидів має велике значення у зв'язку з розробкою поверхневих структур з високою селективністю каталітичної дії (наприклад, отримання акрилонітрилу шляхом окиснення пропілену і аміаку). Так, Готох з Янокурою [7], одержавши поверхневий оксид MoO₂ на поверхні Mo(110) при температурі 1123 К і тиску кисню $2,7 \cdot 10^{-4}$ Па, показали, що MoO₂ випаровується при температурі вищій за 1373 К. З іншого боку, недостатня стабільність оксидів може бути використана для формування специфічних наноструктур, які мають велику поверхневу енергію і, отже, високу каталітичну активність поверхні. Наприклад, автори [16] встановили, що оксид MoO₃ при температурі відпалу, вищій за 770 К, швидко випаровується. А при відпалі до 870 К впродовж 20 хв у надвисокому вакуумі утворюються наноструктури з гребенями.

Мета наших досліджень – вивчити особливості формування оксидів молібдену на щільній поверхні (110) молібдену в атмосфері кисню при температурі поверхні $T_S = 80$ –2300 К з метою розширення знань про корозію молібдену та надання рекомендацій з використання молібдену у високотехнологічних процесах, зокрема для паяння металу з керамікою, формування каталітичних поверхонь та створення термостійких антикорозійних покриттів.

2. Експеримент

Експеримент проводився в надвисоковакуумній установці типу “чорна камера” [26], яка дозволяє комплексно досліджувати адсорбційно-десорбційні процеси на поверхні твердого тіла *in situ*. Використання стінок вакуумної камери в ролі криогетерного насоса дозволило забезпечити тиск залишкових газів 10^{-10} Тор і виконувати експерименти в умовах однопрольотного режиму детектування частинок з ефективним пригніченням фонових потоків залишкових газів. Установка обладнана методами молекулярного пучка (МП), температурно-програмованої десорбції (ТПД) з мас-спектрометричним детектуванням частинок, дифракції повільних електронів (ДПЕ) та оже-електронної спектроскопії (ОЕС). Додатково для вивчення оксидованої поверхні молібдену (110) було використано растровий електронний мікроскоп JSM-35 (PEM).

Як адсорбенти використовувалися монокристали Mo(110) з відхиленням поверхні від площини (110) меншим за $0,1^\circ$. Зразки Mo були очищені за стандартною процедурою, яка полягає у попередньому електролітичному видаленні поверхневих забруднень перед їх монтажем в установці з наступним відпалюванням зразка 1600 K в атмосфері O₂ при тиску $1 \cdot 10^{-6}$ Тор з подальшими спалахами до 2300 K для очищення від поверхневих оксидів [27]. Контроль чистоти поверхні здійснювали методами ОЕС і ДПЕ. Зразок нагрівали бомбардуванням його тильного боку електронним пучком. Вимірювання температури здійснювалось за допомогою термомпари WRe5% – WRe20% та оптичного пірометра. В експериментах температура зразка T_S змінювалась в інтервалі від 78 до 2300 K. Швидкість лінійного нагріву зразка χ в методиці ТПД варіювалась від 0,1 до 40 K/с.

Для вимірювання оже-спектрів використовувалось ОЕС з циліндричним дзеркальним аналізатором фірми “Riber”. В ході експерименту оже-спектри вимірювались при температурі підкладки $T_S = 80$ K та таких режимах оже-спектрометра: струм первинних електронів $i_p = 80$ мкм, їх енергія $E_p = 3000$ eV, напруга модуляції $U_{mod} = 1,2$ V від піка до піка.

Ефузивне джерело кисню (з чистотою 99,999%) дозволяло отримати добре колімований молекулярний пучок O₂, спрямований безпосередньо на поверхню зразка. При формуванні оксидного шару величину потоку молекулярного кисню змінювали від $2 \cdot 10^{12}$ до $4 \cdot 10^{15}$ мол/(см²·с).

3. Результати та їх обговорення

3.1. Формування оксидів на поверхні Mo(110)

Спектр температурно-програмованої десорбції (ТПД) з системи MoO_x-Mo(110), сформованої при $T_S = 1100$ K і експозиції $4 \cdot 10^5$ L в потоці кисню, наведено на рис. 1. Спостерігається десорбція трьох типів оксидів – MoO₃, MoO₂ і MoO, піки яких розташовані поблизу 1500 K, що узгоджується з висновками роботи [13]. Енергія зв'язку оксид-метал (3,8 eV) менша, ніж енергія зв'язку кисень-метал (5,1 eV). Зв'язок оксид-метал носить частково іонний і частково ковалентний характер. Локалізація зовнішніх електронів металевого катіона на іоні кисню

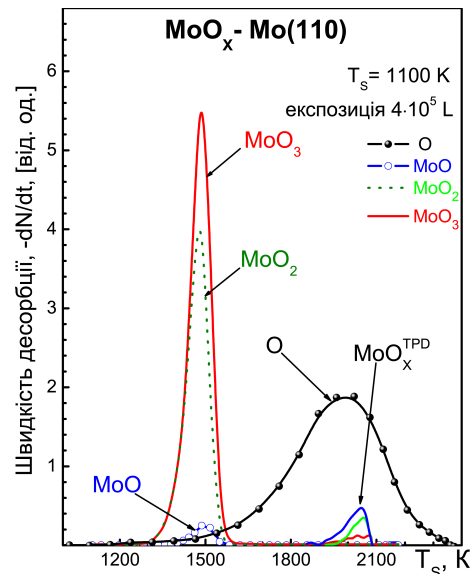


Рис. 1. Спектр ТПД з адсистеми, сформованої при експозиції $4 \cdot 10^5$ L молибдену (110) в потоці кисню і температури підкладки $T_S = 1100$ K. Швидкість лінійного нагріву зразка $\chi = 20$ K · с⁻¹

послаблює міцність його металічного зв'язку з рештою атомами молибдену. Отже, можна зробити висновок, що утворення оксидів пов'язане з суттєвою просторовою і енергетичною перебудовою зв'язків між атомами кисню і молибдену в тих ділянках поверхні, де з'являються “зародки” оксидної фази. Завдяки цій перебудові в мас-спектрі ТПД з'являються оксиди молибдену при нижчій температурі, ніж десорбція атомарного кисню. Більша концентрація MoO₃ за інші оксиди молибдену в продуктах десорбції, ймовірно, зумовлена більш термодинамічно вигідним ступенем окислення Mo⁺⁶O₃⁻² і проходженням можливих поверхневих реакцій, які ми далі розглянемо.

Видно, що площі під піками молекул оксидів порівняні з площею під піком атомарного кисню. Обробка цих даних показує, що кількість молекул оксидів, утворених при таких експозиції і температурі зразка, приблизно в 4 рази перевищує кількість десорбованих адатомів кисню. За подальшого збільшення експозиції кількість оксидів ще більше зростає на відміну від атомарного кисню.

Пік десорбції атомарного кисню в супроводі дуже незначного оксидного піка MoO_x^{TPD} спостерігається при 2000 K. Відзначимо, що температурне розташування піків MoO_x^{TPD} (рис. 1) збігається з

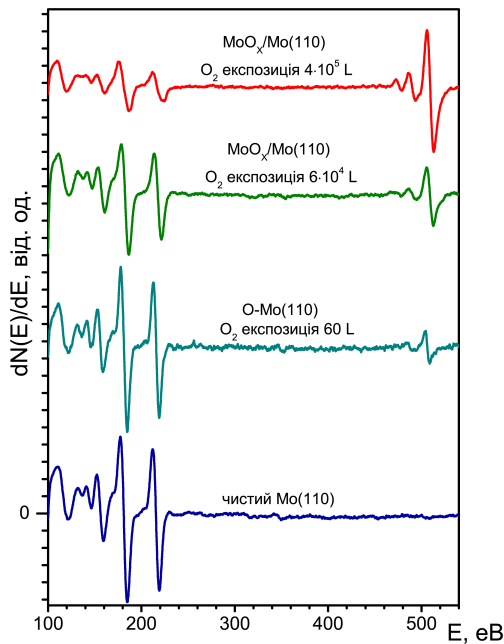


Рис. 2. Оже-спектри з поверхні Mo(110) при різній експозиції зразка в МП кисню. Температура підкладки під час проведення адсорбції $T_S = 1100$ К. Оже-спектри одержано при температурі підкладки 80 К

розташуванням піка атомарного кисню, причому із насиченням останнього піки оксидів також досягають насичення. Ймовірно, що поява піків оксидів MoO_x^{TPD} зумовлена взаємодією частини атомів кисню з молібденом і утворенням молекул оксидів молібдену безпосередньо в процесі десорбції атомів кисню при проведенні ТПД.

Важливим і цікавим є питання про відповідність між спектром термодесорбції і фактичним складом оксидного наночару, і чи не є поява в спектрі термодесорбції оксидів Мо наслідком самої процедури ТПД. Ми намагалися знайти відповідь на це питання трьома способами: а) за допомогою оже-спектроскопії (ОЕС); б) визначивши порядок реакції десорбції відповідного оксиду; в) за допомогою растрового електронного мікроскопа (РЕМ).

На рис. 2 наведено оже-спектр чистої поверхні Mo(110) і цієї поверхні, насиченої киснем при різних експозиціях і $T_S = 1100$ К. Насичення поверхні Mo(110) хемосорбованим шаром кисню стабілізує амплітуду оже-піка кисню (507 eV), що відбувається при експозиціях 60 L. Видно, що формування хемосорбованого шару атомів кисню не викликає значних змін оже-піків (186 та 221 eV)

чистого молібдену. Однак при експозиції $4 \cdot 10^5$ L лінії кисню зростають, а лінії чистого молібдену майже повністю загасають, що пояснюється екрануванням поверхні Мо кількома моношарами оксиду (див. [28]). Натомість поруч з'являються оже-піки, які зміщені на 5 eV і, очевидно, відповідають оже-переходам молібдену у складі оксиду. Результати ОЕС узгоджуються з роботою [18], де окрім оже-спектрів з оксидованої поверхні Mo(110) були отримані важливі результати методом HREELS, які показали, що ріст оксидів проявлявся у виникненні і розвитку піка 740 cm^{-1} при збільшенні експозиції до 10^5 L. Даний пік 740 cm^{-1} також вказує на початок процесу формування молекул оксиду молібдену. Проте результати з ТПД [18] не виявили десорбцію оксидів, оскільки процедура ТПД виконувалася лише до температури зразка $T_S \leq 1400$ К.

Аналіз спектрів ТПД оксидів, одержаних від зразка, насиченого киснем при різних експозиціях, ґрунтується на такому. Якщо відбувається термодесорбція "готових" сполук, то слід очікувати першого порядку реакції термодесорбції ($n = 1$), для якої властиві асиметрична форма кривих і за відсутності латеральних взаємодій між частинками адсорбату в адшарі незалежність положення піка ТПД від ступеня покриття θ . У випадку асоціативної десорбції, тобто утворення сполук оксидів у самому акті десорбції, матимемо другий порядок ($n = 2$). Для другого порядку характерна симетрична форма кривих ТПД незалежно від ступеня покриття, а при збільшенні θ спостерігається зсув піка ТПД в бік нижчих температур [27]:

$$R = -\frac{dN}{dt} = \nu N^n \exp\left(\frac{-E_d - e_i(N)}{kT}\right), \quad (1)$$

де N – поверхнева концентрація молекул оксиду; n – порядок реакції; ν – передекспоненційний частотний множник; E_d – енергія активації десорбції частинок; $e_i(N)$ – енергія латеральної взаємодії між молекулами в оксидній плівці. Зауважимо, що величина $e_i(N)$ набуває від'ємне значення у випадку притягальної взаємодії і додатне у випадку відштовхувальної.

Експериментально отримані спектри ТПД для всіх оксидів молібдену мають асиметричну форму (рис. 3) і описуються рівнянням Полянї–Вігнера для I-го порядку реакції десорбції з врахуванням латеральної взаємодії (між молекулами оксиду у

сформованій оксидній плівці), що є аргументом на користь утворення оксидів (MoO , MoO_2 , MoO_3) під час адсорбції до початку процедури ТПД.

Це підтверджують результати вимірювань РЕМ. На рис. 4 наведено зображення оксидованої поверхні молибдену (110), сформованої при температурі 1100 K та експозиції $4 \cdot 10^5$ L, після чого зразок був вийнятий з вакуумної установки і одразу досліджений у растровому електронному мікроскопі. Основні фактори, які впливають на інтенсивність сигналу – це рельєф поверхні, робота виходу електронів і середній атомний номер Z . З рисунка видно, що поверхня майже плоска і рельєф слабо впливає на сигнал вторинних електронів. У відносно низькому вакуумі утворений адсорбований шар певною мірою нівелює вплив роботи виходу електронів на інтенсивність вторинної електронної емісії. У цьому випадку основним фактором, що впливає на сигнал виходу вторинних електронів, є зміна середнього атомного номера Z . Згідно з [29], сигнал зростає зі збільшенням Z . Тому темні місця на зображенні відповідають меншому середньому атомному номеру ділянки. Ймовірно, що ці ділянки відповідають острівцям оксидованої поверхні. На кривій сканування вздовж лінії А показано інтенсивність сигналу вторинних електронів. Інтенсивність трьох ділянок (●1, ●2, ●3) на рис. 4 різна та дискретна. Оцінка інтенсивності сигналу дозволяє зробити припущення, що на цих ділянках сформовані різні типи оксидів – MoO , MoO_2 , MoO_3 .

Таким чином, є підстави стверджувати, що спектр ТПД на рис. 1 відображає реальний склад оксидної плівки і молекули оксиду десорбуються в тому ж вигляді, в якому вони перебували на поверхні до початку проведення процедури ТПД. Існування певного температурного інтервалу, в якому спостерігається поява та ріст оксидів, можна пояснити таким чином. “Зародки” оксиду $\text{Mo}\sim\text{O}$ можуть з’являтися, коли коефіцієнти дифузії є достатньо великими для адатомів кисню на молибдені. Справді, зі зростанням температури підкладки збільшуються ангармонічні коливання кристалічної ґратки молибдену і у атомів кисню збільшується ймовірність проникнення під поверхневий шар, що може полегшити перебудову кристалічної ґратки з утворенням $\text{Mo}\sim\text{O}$, а далі молекул оксиду. При низьких температурах підкладки ($T_S \leq 300$ K) згадані коефіцієнти дифузії до-

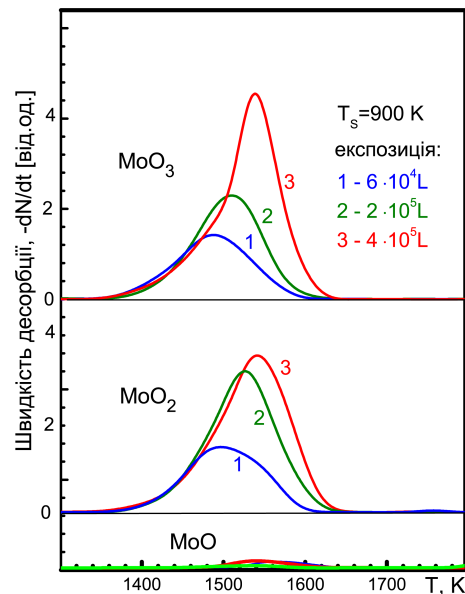


Рис. 3. Залежність спектра ТПД для оксидів від експозиції: 1 – $6 \cdot 10^4$ L; 2 – $2 \cdot 10^5$ L; 3 – $4 \cdot 10^5$ L при $T_S = 900$ K. Швидкість лінійного нагріву зразка $\chi = 20$ K \cdot c $^{-1}$

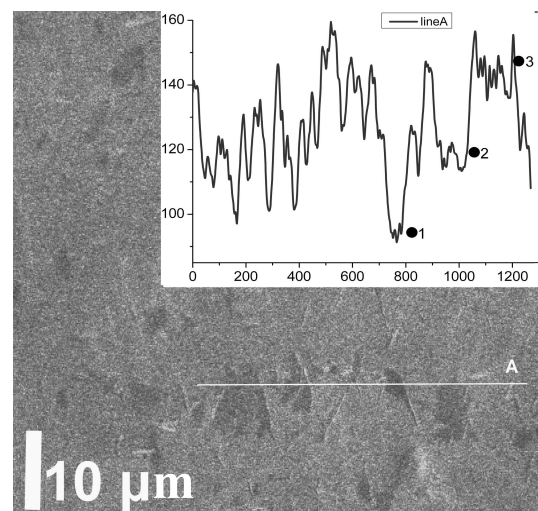
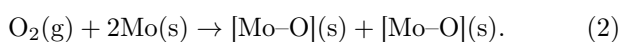


Рис. 4. Зображення оксидованої поверхні $\text{Mo}(110)$ сформоване з вторинних електронів при енергії і струму первинного пучка – $E_0 = 32$ keV, $i = 10^{-11}$ A, ширина зондуєчого пучка 10 нм. Тиск у камері РЕМ становив 10^{-5} Тор. На вставці наведено інтенсивність сигналу від вторинних електронів вздовж лінії А

силь малі, і тому “зародки” оксидів не з’являються. Так, в наших дослідженнях [19] було показано, що кількість сформованих оксидів при $T_S = 300$ K і експозиції $4 \cdot 10^5$ L – менша 1% від кількості десорбованих атомів кисню. У випадку високих тем-

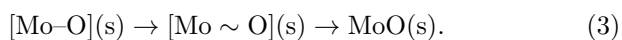
ператур швидкість дифузії кисню і молібдену достатні для зростання ймовірності утворення оксидів, що й спостерігається при температурах 700–1250 К. Проте, при надмірно високій температурі підкладки ($T_S > 1250$ К) домінуючим стає процес випаровування оксидів.

Наведемо деякі додаткові міркування про формування складу оксидного нанопшару. Для цієї мети необхідно розглянути можливі елементарні процеси, що відбуваються при зіткненнях молекул O_2 з поверхнею молібдену. Один з таких процесів – дисоціація молекули O_2 на атоми. Цей процес можна описати схематичною формулою:



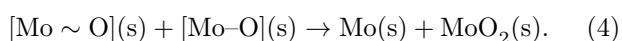
У цій і в наступних формулах, що описують елементарні процеси, частинки, які надходять до поверхні з газової фази або десорбуються з поверхні в газову фазу, позначаються індексом (g). А частинки, які знаходяться на поверхні, позначаються індексом (s).

Хімічно активні атоми кисню, які з'являються на поверхні молібдену в результаті процесу дисоціації (за формулою (2)), можуть проникати в підповерхневий шар, утворюючи “зародки” оксиду $Mo \sim O$, з подальшим перетворенням в оксидні молекули і реакціями з іншими атомами/молекулами кисню залежно від їх часу життя на поверхні і температури зразка та енергії активації десорбції:

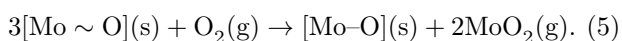


Проте, за даними рис. 1 процес (3) малоімовірний (кількість молекул MoO на поверхні молібдену є незначною).

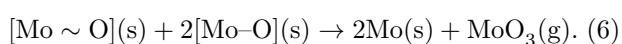
Утворення молекул MoO_2 може відбуватись за



У випадку $T_S > 1300$ К взаємодія налітаючої молекули O_2 (з газової фази) з поверхнею молібдену може відбуватись в результаті процесу:



Поява молекул MoO_3 може відбуватись за умови довгого життя та взаємодії “зародку” оксиду $Mo \sim O$ з функціональною групою $Mo-O$ (хемосорбованим киснем), коли $T_S < 1600$ К:



При взаємодії молекули O_2 з “зародком” оксиду $Mo \sim O$ може утворитись молекула MoO_3 , коли $T_S > 1300$ К:



При доволі високих температурах ($T_S \gg 1300$ К) ці молекули випаровуються в газову фазу, і стають можливими зворотні реакції до більш термодинамічно вигідного ступеня окиснення Mo^{+6} :



Представлена послідовність процесів (2)–(8) дозволяє пояснити появу на поверхні молібдену всіх оксидів, що спостерігались експериментально, і, отже, склад оксидів встановлюється в результаті: 1) обміну частинками між шаром атомарного кисню і атомів адсорбенту, оксидів на поверхні молібдену і киснем в газовій фазі; 2) зворотності поверхневих хімічних реакцій – перетворення одних молекул оксидів в інші; 3) випаровування молекул оксидів і атомарного кисню з поверхні молібдену.

3.2. Визначення ймовірності утворення молекул оксиду

Ефективність формування шару оксиду залежить від температури зразка T_S , при якій відбувається окиснення поверхні. На основі експериментальних даних була розрахована ймовірність утворення молекул оксиду в складі оксидного нанопшару залежно від температури підкладки $P(T_S)$. Для цього ми спочатку проводили адсорбцію кисню на поверхню молібдену при температурі підкладки T_S (експозицію в усіх серіях експериментів залишали сталою $1 \cdot 10^5$ L = const). Після завершення необхідної експозиції зразка в потоці кисню, потік кисню перекривався, і проводилась процедура ТПД з лінійною швидкістю нагріву $\chi = 20$ К/с. З отриманих спектрів ТПД, враховуючи всі ізотопи молібдену і різницю ймовірностей іонізації молекул різних оксидів молібдену в іонному джерелі мас-спектрометра, проводився розрахунок ймовірності утворення молекул оксиду:

$$P(T_S) = \frac{1}{F t A} \int \left(0,5 \frac{dN_{MoO}(T_S)}{dt} + 1 \frac{dN_{MoO_2}(T_S)}{dt} + 1,5 \frac{dN_{MoO_3}(T_S)}{dt} \right), \quad (9)$$

де

$$N_{\text{MoO}_x} = \int \sum_{k=1} \Lambda_x^k I_{\text{MoO}_x}^k = 4,2 \Lambda_x \int I_{\text{MoO}_x}^{\text{reg}} dt, \quad (10)$$

F – потік молекул кисню, t – час адсорбції, A – площа підкладки, N_{MoO} , N_{MoO_2} , N_{MoO_3} – кількість молекул оксидів відповідного сорту, які утворились при фіксованому значенні T_S ; $I_{\text{MoO}_x}^{\text{reg}}$ – іонний струм, створений молекулами оксиду даного сорту в іонному джерелі мас-спектрометра. В рівнянні (10) коефіцієнт 4,2 введено для врахування ізотопного складу Mo, а коефіцієнти $\Lambda_{1,2,3}$ – для врахування різниці імовірності іонізації молекул різних оксидів в іонному джерелі мас-спектрометра.

З цих обчислень ми отримали залежність ймовірності захоплення молекул кисню у стан оксиду від температури зразка T_S . Ця залежність наведена на рис. 5 і має характерний максимум. При низьких температурах ≤ 1200 К ймовірність утворення молекули оксиду на поверхні Mo(110) збільшується з ростом T_S , починаючи з величини 10^{-8} до 10^{-5} в максимумі. Найбільша ймовірність утворення оксидів на поверхні досягається при температурі зразка ~ 1200 К. За подальшого підвищення температури зразка, незважаючи на збільшення ймовірності утворення молекул оксиду при наявності молекул кисню, ефективність формування оксидного наночастиці різко спадає внаслідок десорбції його молекул. Таким чином, $T_S = 900$ – 1200 К є оптимальною температурою для формування оксидного наночастиці на поверхні Mo(110). Звернемо увагу і на те, що на поверхні підкладки між молекулами оксиду діють притягальні латеральні сили, що підвищують термостійкість оксидного шару при збільшенні ступеня покриття [17].

3.3. Корозійне руйнування поверхні (110) Mo

Роль кисню в утворенні оксидів молибдену і корозійному руйнуванні поверхні встановлена за результатами експериментів в умовах неперервного потоку молекул кисню $F = 10^{12}$ – 10^{15} мол/(см²·с) і $T_S > 1200$ К. В таких умовах адсорбція та дисоціація O₂ відбувається неперервно разом з утворенням і десорбцією молекул оксиду та кисню. На рис. 6 та 7 показано залежності інтенсивності випаровування трьох типів молекул оксидів від температури підкладки (при різних потоках кисню). Видно, що продукти десорбції представлені тими

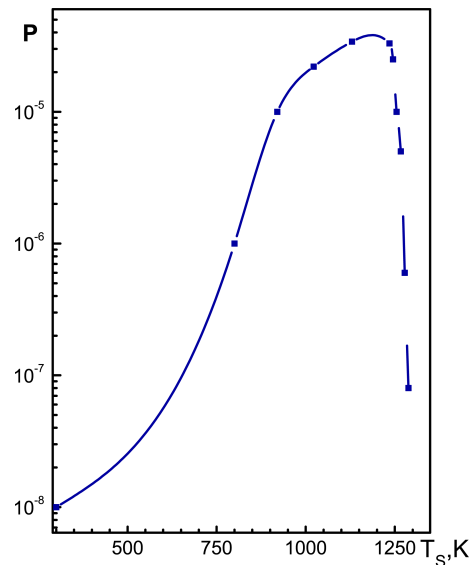


Рис. 5. Залежність ймовірності утворення оксидного шару від температури підкладки

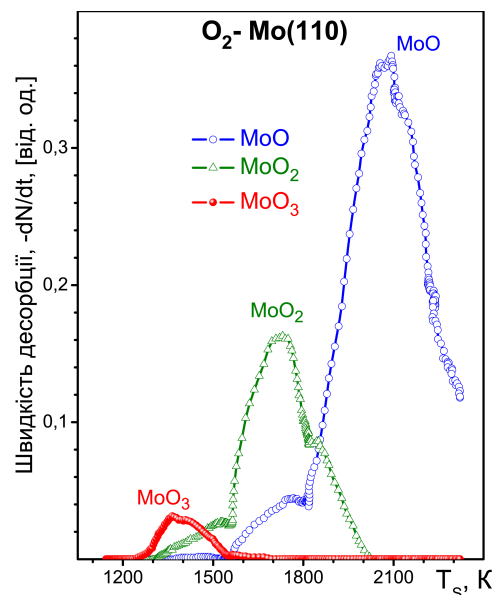


Рис. 6. Швидкість випаровування оксидів від температури підкладки T_S в умовах постійного потоку кисню $F = 4 \cdot 10^{12}$ мол/(см²·с) на поверхні Mo(110). Швидкість лінійного нагріву зразка $\chi = 20$ К·с⁻¹

самими молекулами оксидів молибдену, які формують оксидний шар (див. рис. 1).

Наростаюча частина кривих на рис. 6 є свідченням активаційного механізму утворення окси-

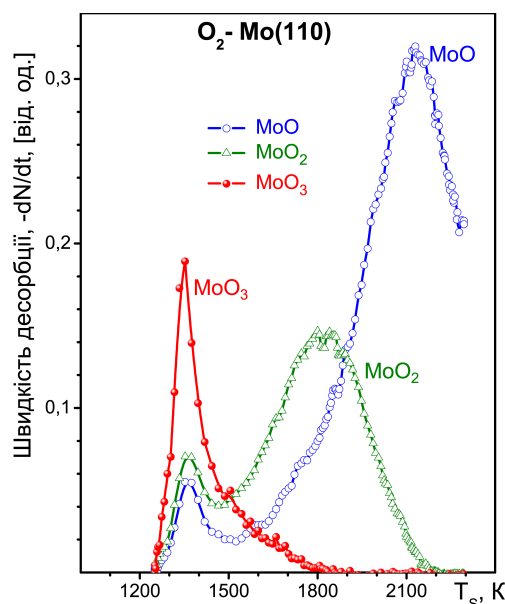


Рис. 7. Швидкість випаровування оксидів від температури підкладки T_S в умовах постійного потоку кисню $F = 8 \cdot 10^{14}$ мол/(см²·с) на поверхню Мо(110). Швидкість лінійного нагріву зразка $\chi = 20$ К·с⁻¹

дів. На швидкість утворення молекул оксиду суттєво впливає дифузія атомів кисню в підповерхневий шар, яка зростає при підвищенні температури T_S . Проте підвищення температури зразка зменшує рівноважну концентрацію хімічно активного атомарного кисню, оскільки зменшується його час життя на поверхні, і він десорбується. Утворення молекули MoO_3 стає менш ймовірним при значному дефіциті атомарного кисню на поверхні, але для формування MoO_2 і тим більше MoO його вистачає. Температурні залежності характеризуються наявністю максимумів, які досягаються при тим нижчій температурі, чим більше атомів кисню містить молекула відповідного оксиду. Так, в молекулі MoO_3 залишається менше зв'язків з іншими атомами підкладки, внаслідок чого енергія активації десорбції MoO_3 (3,5 еВ) є меншою за MoO_2 (4,4 еВ) і MoO (5,4 еВ).

Показовими є результати, отримані при збільшенні потоку кисню з $4 \cdot 10^{12}$ до $8 \cdot 10^{14}$ мол/(см²·с) (рис. 7). Внаслідок збільшення рівноважної концентрації атомарного кисню на поверхні зростає ймовірність утворення оксидів з більшим вмістом кисню MoO_3 . На якісному рівні легко пояснити і зсув максимуму кривих до вищих температур для

молекул з меншим вмістом атомів кисню (рис. 7). Те, що спочатку десорбується молекула MoO_3 , зумовлено тим, що перехід до $Mo^{+6}O_3^{-2}$ є термодинамічно вигідним, і температура сублимації є нижчою за інші оксиди. З підвищенням температури підкладки $T_S > 1400$ К зменшується час життя адатомів кисню на поверхні, внаслідок чого утворення MoO_3 стає мало ймовірним (не встигає утворитись), оскільки починають десорбуватись MoO_2 , MoO та O^\bullet . Отже, склад продуктів десорбції визначається константами рівноваги оборотних поверхневих хімічних реакцій (7), (8) і швидкістю випаровування молекул оксидів та кисню.

Схожі залежності швидкості випаровування оксидів MoO_2 і MoO_3 (з максимумами при 2000 К і 1750 К) від температури підкладки при тиску кисню $P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-3}$ Тор були отримані Берковичем [24] для полікристалічного молібдену та вольфраму. Проте, існування монооксиду молібдену MoO для полікристалічного зразка при всіх температурах не спостерігалось.

Таким чином, інтенсивність корозійного процесу на поверхні Мо(110) зростає зі збільшенням температури зразка та потоку (тиску) кисню. Склад оксидів і їх відносна концентрація змінюються зі зміною рівноважної концентрації адатомів кисню на поверхні, яка залежить від температури T_S . Зміна відносної концентрації оксидів зі збільшенням температури зразка T_S така, що при вищих температурах зростає відносна кількість оксидів, що містять меншу кількість атомів кисню.

4. Висновки

Утворення і випаровування молекул оксидів молібдену є корозійним руйнуванням його поверхні, і представлені результати містять інформацію про роль молекул оксидів кожного сорту в корозійному процесі. Незалежно від кількості атомів кисню в складі оксиду кожна молекула при десорбції забирає з поверхні один атом молібдену і таким чином її руйнує.

Молекула оксиду молібдену утворюється, коли хімічно активний атом кисню проникає під поверхневий шар атомів молібдену (при $T_S > 700$ К), змінюючи просторову будову і енергію зв'язків між атомами кисню та молібдену, і створює "зародок" оксиду $Mo \sim O$. Саме з ним і адсорбованим киснем проходить хімічна реакція з утворенням молеку-

ли оксиду MoO , MoO_2 , MoO_3 . Утворення всіх типів оксидів молибдену починається одночасно і їх концентрація зростає з експозицією. Оксиди формують поверхневі структури (кластери), а далі зі зростанням концентрації – оксидний шар, оскільки між молекулами оксиду діє притягальна латеральна взаємодія. Сформовані поверхневі структури мають велику поверхневу енергію, що важливо для створення каталізаторів (наприклад, для окиснення аміаку та пропілену).

Відзначимо, що оптимальною температурою для формування оксидного наношару на поверхні $\text{Mo}(110)$ в атмосфері кисню є $T_S = 900\text{--}1200$ К, оскільки на швидкість хімічної реакції впливають коефіцієнти дифузії атомів кисню та молибдену. Енергія активації дифузії атома кисню в підповерхневий шар залежить від щільності поверхні металу. Тому на полікристалічних або шорстких поверхнях молибдену та вольфраму спостерігається утворення і десорбція MeO_2 , MeO_3 і $(\text{MeO}_3)_2$, а на грані (110) – MeO , MeO_2 , MeO_3 .

Швидкість формування оксидів на поверхні збільшується при підвищенні температури підкладки до 1250 К, а при вищих температурах зразка ($T_S > 1300$ К) утворення оксидів молибдену супроводжується випаровуванням їх у газову фазу. З підвищенням температури до 2000 К корозійне руйнування поверхні проходить при будь-якому контакті з киснем, про що свідчить інтенсивне випаровування MoO з поверхні, а не доокиснення його до більш термодинамічно вигідного ступеня окиснення $\text{Mo}^{+6}\text{O}_3^{-2}$. Тому для зменшення швидкості корозії доцільно використовувати домішки молибдену в термостійких металевих і композиційних матеріалах, які будуть використовуватись до 1300 К. Корозію молибдену необхідно враховувати при створенні термозахисних панелей космічного апарата, оскільки швидкість формування і випаровування оксидів інтенсивно зростає при температурах понад 1600 К та наявності кисню.

З практичної точки зору отримані результати мають важливе значення і для розвитку міцного контактного паяння металів з керамікою [30], зокрема і герметичного з'єднання в космічному приладобудуванні. Утворені молекули оксиду мають ненасичені хімічні зв'язки, які можуть створювати сильні іонні зв'язки з керамікою (наприклад, Al_2O_3 , MgO , BaTiO_3).

Автори висловлюють щирі подяку В.І. Стюпкіну за участь у вимірюваннях та О.Г. Федорусу в обговоренні отриманих результатів.

1. O. Merdrignac-Conanec, P.T. Moseley, J. Mater. Chem. **12**, 1779 (2002).
2. J. Meyer, A. Kröger, M. Shu, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **96**, 13308 (2010).
3. J. Gustafson, A. Mikkelsen, M. Borg, Phys. Rev. Lett. **92**, 126102 (2004).
4. J. Gustafson, A. Mikkelsen, M. Borg, Phys. Rev. B **71**, 115442 (2005).
5. A. Okada, M. Yoshimura, K. Ueda, Surf. Sci. **601**, 1333 (2007).
6. K. Radican, N. Berdunov, G. Manai, Phys. Rev. B **75**, 155434 (2007).
7. Y. Gotoh, E. Yanokura, Surf. Sci. **287/288**, 979 (1993).
8. K. Radican, S.I. Bozhko, I.V. Shvets, Surf. Sci. **604**, 1548 (2010).
9. K. Reuter, M. Scheffler, Appl. Phys. A **78**, 793 (2004).
10. C. Dri, C. Africh, F. Esch, J. Chem. Phys. **125**, 094701 (2006).
11. N.P. Vas'ko, Yu.G. Ptushinskii, and B.A. Chuikov, Surf. Sci. **14**, 448 (1969).
12. Н.П. Васько, Ю.Г. Птушинський, УФЖ **13**, 344 (1968).
13. Н.П. Васько, Ю.Г. Птушинський, УФЖ **13**, 1733 (1968).
14. В.А. Ищук, М.И. Махкамов, Ю.Г. Птушинский, Кинетика и катализ **31**, 306 (1990).
15. N.V. Petrova, I.N. Yakovkin, Phys. Rev. B. **76**, 205401 (2007).
16. H.M. Kennett and A.E. Lee, Surf. Sci. **48**, 591 (1975); **48**, 606 (1975); **48**, 617 (1975); **48**, 624 (1975); **48**, 633 (1975).
17. В.Д. Осовский, Д.Ю. Балакин, Ю.Г. Птушинский, Металлофиз. новейшие. технол. **33**, 105 (2011).
18. M.L. Colaianni, J.G. Chen, W.H. Weinberg, Surf. Sci. **279**, 211 (1992).
19. В.Д. Осовський, Д.Ю. Балакин, Ю.Г. Птушинський, УФЖ **54**, 1220 (2009).
20. Yu.G. Ptushinskii, Low Temp. Phys. **30**, 1 (2004).
21. Y.G. Zhou, X.T. Zu, J.L. Nie *et al.*, J. Eur. Phys. B **67**, 27 (2009).
22. A. Kiejna, R.M. Nieminen, J. Chem. Phys. **122**, 044712 (2005).
23. I.N. Yakovkin, Surf. Sci. **577**, 229 (2005).
24. J.B. Berkowitz-Mattuck, A. Buchler, J.E. Engelke, J. Chem. Phys. **39**, 2722 (1963).
25. J.C. Butty, R.E. Stickney, J. Chem. Phys. **51**, 4475 (1969).
26. Ю.Г. Птушинский, Б.А. Чуйков, В.Д. Осовский, В.Г. Сукретный, ФНТ **19**, 570 (1993).
27. P.A. Redhead, Vacuum **12**, 203 (1962).
28. Ю.Н. Крынько, П.В. Мельник, Н.Г. Находкин, Изв. АН СССР, сер. физ. **40**, 2505 (1976).
29. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ, под редакцией В.И. Петрова, перевод с

англ. Р.С. Гвоздовер и Л.Ф. Коловой в 2-х книгах (Мир, Москва, 1984), книга 2, С. 46–47.

30. Ю.В. Найдич, Т.В. Сидоренко, *Адгезия и контактное взаимодействие металлических расплавов с титаном бария и другими перовскитными материалами* (Наукова думка, Киев, 2013).

Одержано 30.10.14

Д.Ю. Балакин, Ю.Г. Птушинский

РОЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ
И ТЕРМОДЕСОРБЦИИ ОКСИДОВ
МОЛИБДЕНА В КОРРОЗИОННОМ
РАЗРУШЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ Mo (110)

Резюме

Экспериментально исследовано адсорбционное взаимодействие молекул кислорода с поверхностью монокристалла молибдена (110) при высоких температурах. Получены спектры термодесорбции и оже-спектроскопии оксидов молибдена для системы MoO_x -Mo(110). Установлен механизм коррозионного разрушения поверхности Mo (110). Показано, что наибольшая вероятность образования оксидов на

поверхности Mo (110) достигается при температуре образца ~ 1200 K, дальнейшее повышение температуры стимулирует процесс десорбции оксидов (коррозию).

D. Yu. Balakin, Yu. G. Ptushinskii

ROLE OF FORMATION AND THERMAL
DESORPTION OF MOLYBDENUM OXIDES
IN CORROSION OF Mo(110) SURFACE

S u m m a r y

The adsorption interaction of oxygen molecules with the (110) surface of a Mo single crystal at high temperatures has been studied experimentally. The spectra of thermal desorption and the Auger electron amplitude for molybdenum oxides are obtained. The mechanism of corrosion of the Mo(110) surface is found. It is shown that the highest probability of the oxide formation on the Mo(110) surface is attained at a sample temperature of about 1200 K, whereas a further temperature elevation stimulates the process of oxide desorption giving rise to the corrosion.