

11

Конкуренция между атомами алюминия и элементами IV группы (Si, C) на поверхности рения

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

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

E-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 1 августа 2003 г.

Показано, что электроположительные атомы алюминия, адсорбированные на (10–10)Re, активно конкурируют с адатомами неметаллов (Si, C) за адсорбционные места при высокотемпературной адсорбции (1200–1500 K), при этом с поверхности рения кремний вытесняет алюминий, а алюминий вытесняет углерод. По своему механизму эта конкуренция полностью аналогична той, которая ранее наблюдалась между атомами Si, C, S на поверхности тугоплавких металлов, несмотря на то, что атомы алюминия, в отличие от перечисленных выше, несут положительный заряд в адсорбционном состоянии.

Как известно, атомы неметаллов IV, V и VI групп при совместной высокотемпературной адсорбции на поверхности тугоплавких металлов конкурируют за адсорбционные места. Это приводит к таким эффектам, как вытеснение одного адсорбата в объем подложки, в состояние твердого раствора [1–4], к совместному удалению двух адсорбатов [5–6] и ряду других эффектов [4,7]. Алюминий имеет малый потенциал ионизации и, в отличие от перечисленных выше элементов, видимо, положительно заряжен в адсорбционном слое на тугоплавких металлах [8]. С другой стороны, объемные алюминиды вольфрама, рения, молибдена, иридия во многом схожи по своим свойствам с окислами, карбидами и особенно силицидами [9]. Было неясно, как поведут себя атомы Al при совместной адсорбции с неметаллами при температурах, обеспечивающих подвижность адатомов, достаточную и для химических реакций, и для проникновения в объем.

Напыление алюминия на рений при высоких температурах изучено в работах [8,10]. При 1250–1300 K на поверхности образуется термостабильное адсорбционное состояние с концентрацией атомов алюминия, близкой к монослою, названное нами поверхностным алю-

минином (ПА). Все атомы Al, напыляемые при $T > 1250$ К поверх ПА, растворяются в объеме рения. Оценка концентрации адатомов в ПА с помощью данных количественной оже-спектроскопии дает $N_{Al} = (1.6 \pm 0.15) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Состав этого поверхностного алюминида по отношению к атомам металла из самого верхнего поверхностного слоя — ReAl. Поверхностный алюминид разрушается лишь термодесорбцией при $T > 1450$ К.

Нанесение атомов кремния на рений при высоких температурах (1300–1400 К) приводит к образованию поверхностного силицида состава ReSi с $N_{Si} = 1.6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, который образуется по тому же механизму, что и ПА: вплоть до его образования все упавшие атомы Si остаются на поверхности, после — растворяются в объеме подложки [11].

Рений объемных карбидов не образует, а рост поверхностных карбидов на нем происходит по более сложному механизму: их состав зависит от дозы углерода, растворенного в объеме подложки [12], и меняется от Re_{10}C на самых начальных этапах до ReC при дозах, близких к предельной растворимости. Поверхностный карбид Re_4C , использованный нами в опытах, образовывали напылением и последующим растворением в объеме рениевой ленты дозы углерода, соответствующей 4–5 монослоям. Поверхностная концентрация $N_c = 4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, соответствующая этому карбиду, поддерживается за счет сегрегации и остается постоянной в довольно широких пределах доз растворенного в объеме углерода: от 4–5 до ~ 200 монослоев. Указанный карбид в отсутствие других адсорбатов термостабилен вплоть до $T = 2000$ К, затем он обратимо растворяется в объеме и снова выходит на поверхность при охлаждении образца.

Отметим, что все три элемента образуют высокотемпературные поверхностные соединения с одинаковым (для ReSi и ReAl) или пропорциональным (Re_4C) содержанием адсорбата. Совместная адсорбация Si и C при 1300–1400 К приводит к вытеснению кремнием углерода с поверхности в объем, в растворенное состояние [2,4].

Эксперименты проводились в сверхвысоком вакууме (СВВ) ($P \sim 1 \cdot 10^{-10}$ Torr) в оже-спектрометре высокого разрешения ($\Delta E/E < 0.1\%$) с призмным энергоанализатором, описанным в [12]. Имелась возможность измерять оже-спектры непосредственно при высокой температуре подложки в интервале 300–2200 К. В качестве образцов использовались тонкие рениевые ленты размером

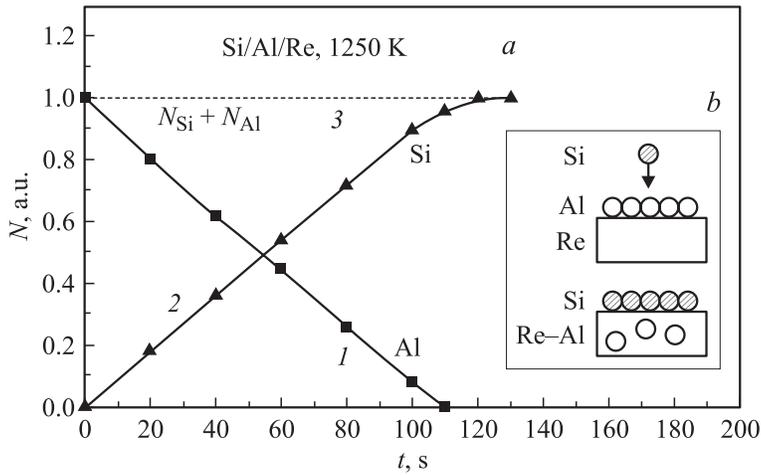


Рис. 1. Напыление атомов Si на поверхностный алюминид ReAl при 1250 К. *a* — изменения относительных поверхностных концентраций алюминия (1), кремния (2) и их суммы (3). За единицу взяты концентрации атомов адсорбатов в их поверхностных соединениях. *b* — схема протекающих процессов.

$1 \times 0.02 \times 40$ mm, которые тщательно очищались от возможных примесей последовательным высокотемпературным прогревом в атмосфере кислорода и в СВВ условиях. Текстура лент более чем на 99.5% была выражена гранью (10–10), поверхность была однородна по работе выхода и имела $e\phi = 5.15$ eV. Углерод, кремний и алюминий наносили на поверхность *in situ* из разработанных нами источников, а абсолютная плотность потока определялась по методикам, описанным в [10–12].

Рассмотрим совместную адсорбцию алюминия и кремния. На рис. 1 представлены изменения оже-сигналов обоих адсорбатов при напылении кремния на ПА при 1250 К. Поскольку оба адсорбата находятся в виде поверхностных соединений, то оже-сигналы просто пропорциональны поверхностным концентрациям. Видно, что каждая напыленная доза кремния приводит к падению оже-сигнала алюминия; и при напылении его в количестве, соответствующем поверхностному силициду, оже-сигнал алюминия уменьшается до нуля. Это не может быть объяснено экранировкой — та же самая доза кремния, но напыленная на ПА при

комнатной температуре, экранирует оже-сигнал алюминия в ~ 1.5 раза. Таким образом, единственно возможное объяснение состоит в том, что напыляемый при 1300 К кремний вытесняет алюминий с поверхности рения (рис. 1, *b*), аналогично тому, как он вытесняет атомы углерода, что наблюдалось нами ранее [3]. Отметим, что кривые напыления кремния и на чистом рении, и на рении, содержащем алюминий, совпадают с очень хорошей точностью, т.е. атомы Si при адсорбции как бы не замечают присутствия алюминия.

Оказалось, что суммарная поверхностная концентрация обоих адсорбатов практически все время постоянна, т.е. алюминия с поверхности вытесняется ровно столько, сколько нужно, чтобы освободить адсорбционные места для поступающих туда атомов Si (пунктирная линия 3 на рис. 1).

Обратная ситуация, т.е. когда атомы алюминия напыляются на рений с поверхностным силицидом при 1200–1300 К, не приводит к накоплению даже малых доз алюминия на поверхности металла. Отметим, что в отсутствие кремния все упавшие атомы Al остаются в адсорбционном слое вплоть до достижения концентрации, соответствующей ПА.

Интересно рассмотреть промежуточное состояние, когда алюминий напыляют при 1300 К на поверхность, содержащую кремний с концентрацией, равной половине концентрации ПС. При этом на начальных стадиях напыления алюминий накапливается на поверхности, но его предельная концентрация составляет ровно половину от ПА. После того как суммарная концентрация обоих адсорбатов составила $N_y = (1.6 \pm 0.15) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, все вновь поступающие атомы алюминия растворяются в объеме металла. Как показали специальные опыты, при суммарной же концентрации $N_y = (1.6 \pm 0.15) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ кремний и алюминий могут сосуществовать на поверхности при 1300–1400 К в течение многих часов (а возможно, и дольше) без какого-либо взаимного вытеснения.

Представленные опыты напрямую не позволяют сделать вывод о том, куда девается вытесненный алюминий: десорбируется или растворяется в объеме рения. В принципе, обе ситуации возможны, но растворение в объеме представляется нам более вероятным, так как термическая десорбция алюминия с чистого рения протекает при существенно более высоких температурах [8].

Рассмотрим теперь совместную адсорбцию алюминия и углерода. Атомы Al напылялись на поверхность рения, содержащую поверхностный карбид Re_4C при 1200 К (рис. 2). Напыление алюминия при

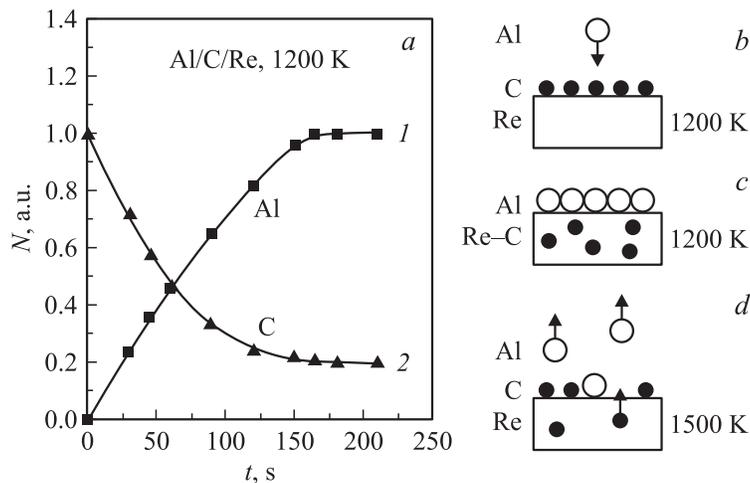


Рис. 2. Взаимодействие напыляемых атомов Al с поверхностным карбидом Re_4C : *a* — изменения относительных поверхностных концентраций алюминия (1), углерода (2) при напылении атомов Al на ПК Re_4C при 1200 К. За единицу взяты концентрации атомов адсорбатов в их поверхностных соединениях. *b, c* — последовательные схемы протекающих процессов, *d* — схема процессов при десорбции атомов Al при 1500 К.

1200 К приводит к росту оже-сигнала Al и образованию поверхностного алюминида, причем этот процесс протекает так же, как и в отсутствие углерода (см. кривую 1 на рис. 2, *a*). Это же напыление привело к падению оже-сигнала углерода, правда, не до нуля — к моменту образования ПА оже-сигнал углерода оказался уменьшенным на 80% (см. кривую 2 на рис. 2, *a*). Подобное уменьшение оже-сигнала не может быть объяснено экранировкой напыленным алюминием, так как монослой Al, нанесенный поверх ПК при 300 К, экранирует оже-сигнал углерода лишь на $\sim 20\%$. Видимо, и здесь имеет место вытеснение одного адсорбата (C) другим — Al. Схемы протекающих процессов представлены на рис. 2, *b, c*. Десорбция алюминия при 1500 К привела к возвращению углерода назад на поверхность в прежнем количестве (рис. 2, *d*). Многократное повторение этого опыта не привело к какой-либо нехватке углерода, возвращающегося на поверхность. Это означает, что атомы C вытесняются в объем металла, в растворенное

состояние, а не в вакуум. В самом деле, если бы удаление атомов С происходило не в форме растворения в объеме подложки, а в форме десорбции, то восстановление поверхностной концентрации атомов С могло бы идти лишь за счет их избытка, заранее растворенного в объеме рения. Несколько циклов „вытеснение–отжиг“ привели бы к истощению этого запаса, и углерод перестал бы выходить на поверхность в прежнем количестве, чего не происходит. Термическая же десорбция углерода с чистого рения происходит лишь при $T > 2200$ К [12].

Интересно отметить также, что, несмотря на различия в концентрациях углерода в ПК и алюминия в ПА, их взаимозамена происходит конгруэнтно — десорбция $\sim 50\%$ алюминия приводит к восстановлению ПК примерно на 50% , т.е. конкуренции „атом-на-атом“, как в системе Si–Al, здесь не происходит. Если остановить напыление алюминия в любой из промежуточных точек на рис. 2, а, то углерод и алюминий будут сосуществовать на поверхности часами без каких-либо изменений их поверхностных концентраций. Если вместо поверхностного карбида Re_4C взять ReC с поверхностной концентрацией $N_c \sim 1.6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, то вытеснение протекает по тому же самому механизму, т.е. количество углерода на поверхности убывает с каждой новой дозой кремния, и при образовании ПА почти все адсорбированные атомы С уходят в объем подложки. Если же теперь рассмотреть обратную систему, т.е. напылять атомы С на ПА при $1200\text{--}1400$ К, то весь поступающий углерод не задерживается на поверхности и растворяется в объеме подложки, в то время как без алюминия он сразу строит ПК Re_4C .

Обсудим получившиеся результаты. В опубликованных ранее работах [1–6] мы наблюдали конкуренцию между атомами неметаллов, такими как Si, C, S, P. Все эти атомы обладают существенно различными свойствами, и сам факт конкуренции между ними за адсорбционные места не был очевиден изначально. Однако у всех них есть общее важное свойство — на поверхности тугоплавких металлов они несут, видимо, отрицательный заряд, так как повышают работу выхода и рения, и других изученных подложек. При этом конкуренция между такими атомами может быть хорошо описана известной теорией Маклина–Гутмана [13]. В то же время алюминий на поверхности рения, видимо, заряжен положительно — это вытекает как из сравнения его электроотрицательности (1.61) с электроотрицательностью подложки (~ 2.2) [14], так из того факта, что адсорбция алюминия понижает работу выхода рения [8,15]. При этом, исходя из теории

Маклина–Гутмана [13], следовало бы ожидать не вытеснения одного адсорбата другим, но их ассоциации на поверхности или даже стимулированной сегрегации. Однако этого не происходит, что, на наш взгляд, свидетельствует о том, что зарядовые факторы играют гораздо меньшую роль в детерминировании поверхностных процессов, чем это предполагали авторы [13]. Более важным фактором является ограниченность адсорбционной емкости поверхности, активные центры на которой могут быть заняты любым из адсорбатов, а для их избытка всегда имеется огромный „резервуар“ в виде объема подложки, где примесные атомы могут находиться в виде твердого раствора. При этом к конкуренции за адсорбционные места, видимо, способны те атомы, которые образуют поверхностные соединения – так, например, атомы Cs поверхностных соединений не образуют и при адсорбции на ПК углерод с поверхности металла не вытесняют.

Резюмируя все сказанное выше, отметим следующее: атомы алюминия, адсорбированные на рении, активно конкурируют с адатомами неметаллов за адсорбционные места при высокотемпературной адсорбции (1200–1400 К), при этом с поверхности рения кремний вытесняет алюминий, а алюминий вытесняет углерод. По всему механизму эта конкуренция полностью аналогична той, которая ранее наблюдалась между атомами Si, C, S на многих тугоплавких металлах, несмотря на то, что атомы алюминия, в отличие от перечисленных выше, несут положительный заряд в адсорбционном состоянии. Сделан вывод, что способность к конкуренции за адсорбционные места тесно связана в первую очередь со способностью атомов ряда элементов образовывать поверхностные соединения с металлическими подложками.

Работа выполнена при поддержке Государственной программы МН РФ „Поверхностные атомные структуры“, проект 4Г157.

Список литературы

- [1] Агеев В.Н., Афанасьева Е.Ю., Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. В. 9. С. 565.
- [2] Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M. // Phys. Low-Dim. Struct. 1994. V. 9. P. 79.
- [3] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 12. С. 31.
- [4] Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Thin Solid Films. 1995. V. 226. P. 229.

- [5] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Усуфов М.М. // ФТТ. 1996. Т. 38. В. 8. С. 2541.
- [6] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Усуфов М.М. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 18. С. 65.
- [7] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. С. 52.
- [8] Самсонов В.Г., Виноцкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. М.: Металлургия, 1976. С. 232–240.
- [9] Parschan M., Cristmann K. // Surf. Sci. 1996. V. 347. P. 63.
- [10] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., А.Я. Тонтегоде А.Я. // ФТТ. 2002. Т. 44. В. 7. С. 179. (Physics of Solid State. 2002. V. 44. N 7. P. 1394.)
- [11] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ЖТФ. 1990. Т. 60. В. 4. С. 125.
- [12] Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Surface Science. 1987. V. 191. P. 185.
- [13] Guttman M., McLean D. Interfacial Segregation / Ed. W.C. Johnson, J.M. Blakely. Metal Park, Ohio: American Society for Metals, 1979. P. 261–347.
- [14] Грей Г. Электроны и химическая связь. М.: Мир, 1967. С. 87.
- [15] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов: Справочник. Киев: Наук. думка, 1981. 360 с.