

02;11

Совместная адсорбция атомов алюминия и элементов IV группы (Si, C) на W(100)

© 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 28 апреля 2004 г.

Показано, что электроположительные атомы алюминия, адсорбированные на (100)W, активно конкурируют с атомами кремния за адсорбционные места при высокотемпературной адсорбции (1200–1500 К), при этом кремний вытесняет алюминий с поверхности вольфрама. Однако такой конкуренции не наблюдается для пары алюминий–углерод: адсорбированные атомы этих элементов сосуществуют на поверхности вольфрама, в противоположность ситуации, ранее наблюдавшейся на рении, где атомы кремния вытесняли атомы углерода в объем подложки. По своей природе эта конкуренция, видимо, аналогична той, которая ранее наблюдалась между атомами Si, C, S на поверхности W(100), несмотря на то что атомы алюминия в отличие от перечисленных выше несут положительный заряд в адсорбционном состоянии.

Ранее неоднократно наблюдалось, что атомы неметаллов IV, V и VI групп при совместной высокотемпературной адсорбции на поверхности тугоплавких металлов способны конкурировать за адсорбционные места [1–8]. Это приводит к таким эффектам, как вытеснение одного адсорбата в объем подложки, в состоянии твердого раствора, например в системах Si–C и C–S на W, Re и Mo [1–4], или к совместному удалению двух адсорбатов, скажем Si и S на тех же металлах путем термической десорбции образующихся молекул SiS [5,6]. Алюминий имеет малый потенциал ионизации и в отличие от перечисленных выше элементов, видимо, положительно заряжен в адсорбционном слое на тугоплавких металлах [9]. С другой стороны, объемные алюминиды вольфрама, рения, молибдена, иридия во многом схожи по своим свойствам с окислами, карбидами и особенно силицидами [10]. В работе [8] нами было показано, что атомы алюминия действительно вступают в конкурентные отношения с кремнием и углеродом при совместной высокотемпературной адсорбции на поверхности (10–10) рения. Однако

совершенно неясно, насколько общий характер носят выявленные закономерности и, в частности, как поведут себя атомы Al при совместной адсорбции с неметаллами на существенно более активной химически и каталитически [11] поверхности (100) вольфрама при температурах, обеспечивающих подвижность адатомов, достаточную и для химических реакций, и для проникновения в объем.

Методика эксперимента. Эксперименты проводились в сверхвысоком вакууме (СВВ) ($P \sim 1 \cdot 10^{-10}$ Торр) 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 вольфрамовые ленты размером $1 \times 0.02 \times 40$ мм, которые тщательно очищались от возможных примесей последовательным высокотемпературным прогревом в атмосфере кислорода и в СВВ условиях. Текстура лент на более чем 99.5% была выражена гранью (100), средний размер зерен составлял ~ 30 мкм. Поверхность была однородна по работе выхода и имела $e\phi = 4.65$ eV. Все адсорбаты наносились на поверхность *in situ* непосредственно в СВВ: кремний сублимацией с кремниевых лент, алюминий из разработанного нами гетерогенного источника [8], а углерод — путем термического разложения молекул фуллеренов (C_{60}), напыляемых из Кнудсеновской ячейки. Имелась возможность определять абсолютные плотности потоков всех трех адсорбатов по методикам, описанным в [12–14]. Для измерений использовались следующие Оже-сигналы: C_{KVV} с $E = 272$ eV, Si_{LVV} и Al_{LVV} с $E = 92$ и 63 eV соответственно и триплет вольфрама с $E = 160$ – 178 eV. Близость энергий Оже-электронов Si, W и C ведет к близости их длин свободного пробега, а значит и к практически одинаковым ожидаемым степеням экранировки одним и тем же покрытием.

Взаимодействие алюминия с W(100). Нам неизвестны литературные данные о взаимодействии атомов алюминия с поверхностью вольфрама. Напыление атомов Al на W(100) при высоких температурах (1150–1300 К) приводит к образованию на поверхности термостабильного адсорбционного состояния с концентрацией атомов алюминия, не зависящей от плотности потока и температуры в пределах указанного диапазона, названного нами поверхностным алюминидом (ПА), по аналогии с ПА рения [14,15]. Атомы Al, поступающие на поверхность при $T > 1150$ – 1300 К до достижения ПА остаются на ней,

а сверх ПА, растворяются в объеме металла. Оценка концентрации адатомов в ПА с помощью данных количественной Оже-спектроскопии дает $N_{Al} = (1.0 \pm 0.15) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, т.е. состав этого поверхностного соединения по отношению к атомам металла из самого верхнего поверхностного слоя — WAl. Поверхностный алюминид разрушается лишь термодесорбцией при $T > 1400 \text{ K}$.

Взаимодействие атомов Si и C с поверхностью W(100). Нанесение атомов кремния на W(100) при 1100–1400 K приводит к росту поверхностного силицида состава WSi с $N_{Si} = 1.0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ [1,4], который образуется по тому же механизму, что и ПА: вплоть до его образования упавшие атомы Si остаются на поверхности, после — растворяются в объеме подложки.

Рост поверхностных карбидов (ПК) на вольфраме происходит более сложно, с участием сегрегационного механизма: одновременно заполняются фаза твердого раствора W–C и поверхностное покрытие углеродом, причем при растворении в ленте описанных выше размеров примерно 4 монослоев углерода формируется ПК состава WC [16,17]. Он термически стабилен вплоть до 1500 K и в очень широких пределах не зависит от дозы углерода, растворенного в объеме подложки сверх указанной выше (4–200 ML). При $T > 1500 \text{ K}$ ПК обратимо растворяется в объеме металла и снова выходит на поверхность при охлаждении образца.

Таким образом, все три элемента образуют высокотемпературные поверхностные соединения с одинаковым составом: WC, WSi, WAl. Совместная адсорбция Si и C при 1300–1400 K приводит к вытеснению кремнием углерода с поверхности в объем, в растворенное состояние [1,4].

Совместная адсорбция алюминия и кремния. На рис. 1 представлены изменения Оже-сигналов Al и Si при напылении кремния на ПА при 1200 K. Поскольку оба адсорбата находятся в виде поверхностных соединений, то Оже-сигналы прямо 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 величины, близкой к нулю. Это не может быть объяснено экранировкой — та же самая доза кремния, но напыленная на ПА при комнатной температуре, экранирует Оже-сигнал алюминия всего в ~ 1.3 раза. Таким образом, единственно возможное объяснение состоит

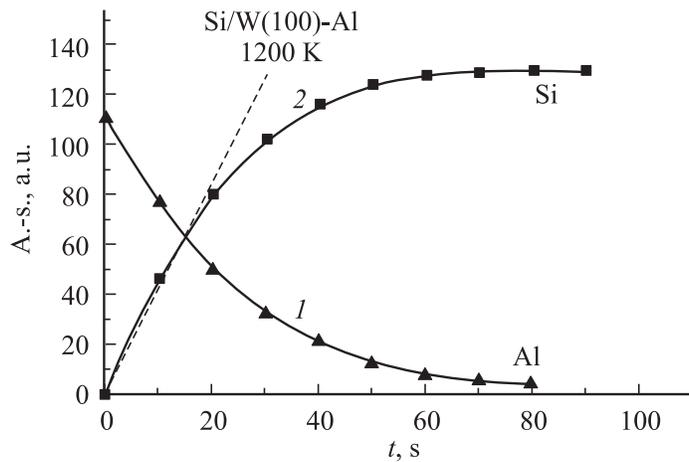


Рис. 1. Изменения Оже-сигналов алюминия (1) и кремния (2) при напылении атомов Si на поверхностный алюминид WAl при 1200 К. Плотность потока атомов алюминия $\nu_{Al} = (1.8 \pm 0.3) \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Оже-сигналы записаны непосредственно при температуре опыта.

в том, что напыляемый при 1200 К кремний вытесняет алюминий с поверхности вольфрама аналогично тому, как это наблюдалось на рении [8]. Отметим, что кривая напыления кремния и на чистом вольфраме, и на вольфраме, содержащем адсорбированный алюминий, совпадают с очень хорошей точностью, т.е. атомы Si при адсорбции как бы не замечают присутствия алюминия. Расчет показывает, что суммарная поверхностная концентрация обоих адсорбатов практически постоянна в течение всего времени напыления, т.е. алюминия с поверхности вытесняется ровно столько, сколько поступило на поверхность атомов Si.

Интересно рассмотреть промежуточную ситуацию, при которой напыление останавливают, скажем, когда кремний накопился на поверхности в концентрации, равной половине концентрации ПС. При этом суммарная концентрация обоих адсорбатов составит $N_{\Sigma} = (1.0 \pm 0.15) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, и изотермический отжиг при 1200–1300 К в течение многих часов (а возможно, и дольше) не приводит к какому-либо вытеснению одного адсорбата другим.

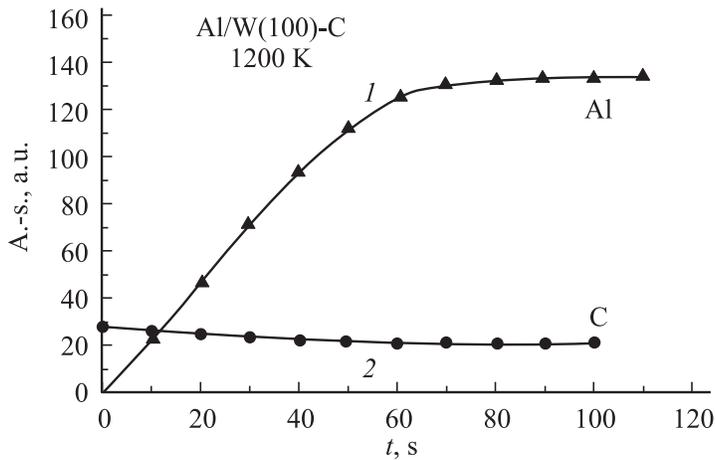


Рис. 2. Изменения Оже-сигналов алюминия (1) и углерода (2) при напылении атомов Al на поверхностный карбид WC при 1200 К. Плотность потока атомов алюминия $\nu_{Al} = (1.8 \pm 0.3) \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Оже-сигналы записаны непосредственно при температуре опыта.

В обратной ситуации, т.е. когда атомы алюминия напыляются на металл с поверхностным силицидом при 1200–1300 К на поверхности не происходит накопления даже малых доз алюминия, хотя в отсутствие кремния все упавшие атомы Al остаются в адсорбированном слое вплоть до достижения концентрации, соответствующей ПА.

Представленные опыты напрямую не позволяют заключить, куда девается вытесненный алюминий: десорбируется или растворяется в объеме вольфрама. В принципе, обе ситуации возможны, но растворение в объеме представляется нам более вероятным, так как термическая десорбция алюминия с чистого металла идет при существенно более высоких температурах — 1400–1500 К.

Совместная адсорбция алюминия и углерода. Атомы Al напылялись при 1200 К на поверхность вольфрама, содержащую поверхностный карбид WC, созданный адсорбцией двух монослоев молекул C_{60} (порядка 20 монослоев углерода), — соответствующие изменения Оже-сигналов представлены рис. 2. Напыление алюминия при 1200 К приводит к росту Оже-сигнала Al и образованию ПА, причем этот

процесс протекает так же, как и в отсутствие углерода. Это же напыление приводит к очень слабому падению Оже-сигнала углерода, всего в 1.25 раза. Примерно в той же степени уменьшается и Оже-сигнал вольфрама. Видимо, в этом случае вытеснение углерода не имеет места, а уменьшение его Оже-сигнала — это просто следствие экранировки напыленным алюминием. В самом деле, тоже количество алюминия, нанесенное поверх ПК при 300 К, экранирует Оже-сигнал углерода на $\sim 15\text{--}20\%$, что в пределах погрешности эксперимента очень близко к значению, наблюдаемому при высоких температурах.

Обсуждение результатов. Ранее [1–7] мы наблюдали замещение адсорбированных атомов одного сорта атомами другого при совместной высокотемпературной адсорбции таких элементов, как Si, C, S, P на тугоплавких металлах. Это замещение протекает за счет двух возможных механизмов: вытеснения одного адсорбата другим в объем подложки или совместного удаления атомов обоих типов в виде образующихся двухатомных летучих молекул. Все названные выше атомы на поверхности тугоплавких металлов несут, видимо, отрицательный заряд, так как повышают работу выхода и вольфрама, и других изученных подложек. При этом конкуренция между такими атомами может быть хорошо описана известной теорией Маклина–Гутмана [18]. Алюминий, положительно заряженный на поверхности рения, также участвует в борьбе за адсорбционные места, вытесняя углерод, и, в свою очередь, вытесняясь кремнием. В работе [8] мы предположили, что это связано с ограниченной адсорбционной емкостью поверхности, когда зарядовый статус адатома играет вторичную роль. Иначе говоря, основной вклад в детерминирование процессов вносит не энергетика взаимодействия (как предполагали авторы [18]), а энтропийный фактор. Видимо, эти предположения в полной мере справедливы и в отношении системы Si–Al на W(100).

Ситуация с углеродом сложнее. Видимо, атомы углерода, существенно более электроотрицательные [19], чем кремний, в адсорбированном состоянии несут больший отрицательный заряд и способны сильнее притягиваться к положительно заряженному алюминию, формируя двойное поверхностное соединение. Этот эффект противодействует конкуренции за адсорбционные места, и результат взаимодействия заранее не может быть предсказан: если доминирует притяжение, то оба адсорбата сосуществуют на поверхности, формируя смешанный адсорбционный слой (как на (100) W): если доминирует конкуренция

за адсорбционные места, то атомы одного адсорбата вытесняют атомы другого в объеме подложки, в состоянии твердого раствора, как на (10–10) Re [8]. На менее электроотрицательном и имеющем меньшую работу выхода вольфраме [9,19] первый эффект, видимо, должен проявиться сильнее, чем на рении.

Таким образом, атомы алюминия, адсорбированные на вольфраме, активно конкурируют с атомами неметаллов (с кремнием) за адсорбционные места при высокотемпературной адсорбции (1200–1400 К), при этом кремний вытесняет с поверхности алюминий. Однако совместная адсорбция с углеродом приводит не к вытеснению, а к образованию смешанного поверхностного соединения.

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] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 2. С. 55–61.
- [9] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов: Справочник. Киев: Наук. думка, 1981. 360 с.
- [10] Самсонов В.Г., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. М.: Металлургия, 1976. С. 232–240.
- [11] Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1988. 303 с.
- [12] Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Surface Science. 191. P. 185. (1987).
- [13] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ЖТФ. 1990. Т. 60. В. 4. С. 125.

- [14] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ФТТ. 2002. Т. 44. В. 7. С. 179. (Physics of Solid State. 2002. V. 44. N 7. P. 1394).
- [15] Parschan M., Cristmann K. // Surf. Sci. 1996. V. 347. P. 63.
- [16] Галль Р.Н., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Изв. РАН: Сер. физ. 1998. Т. 62. № 10. С. 1980–1983.
- [17] Потехина Н.Д., Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ФТТ. 2003. Т. 45. В. 4. С. 742–747.
- [18] Guttman M., McLean D. // Interfacial Segregation /Ed. W.C. Johnson, J.M. Blakely. Metal Park, Ohio: American Society for Metals, 1979, P. 261–347.
- [19] Грей Г. Электроны и химическая связь. М.: Мир, 1967. С. 87.