

Взаимодействие алюминия с поверхностью рения: адсорбция, десорбция, рост поверхностных соединений

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

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

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

(Поступила в Редакцию 20 сентября 2001 г.)

Экспериментально изучено взаимодействие алюминия с поверхностью $(10\bar{1}0)$ рения в широком интервале температур (300–2000 К). Обнаружено образование поверхностного алюминида (ПА) состава ReAl с концентрацией адсорбированных атомов Al $N_{\text{Al}} = 1.6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Показано, что удаление алюминия с поверхности протекает за счет термодесорбции в интервале температур 1300–1600 К, причем при переходе через концентрацию, соответствующую ПА, энергия активации десорбции испытывает скачок от ~ 3.6 к ~ 4.2 eV.

Работа выполнена при поддержке Государственной программы МН РФ „Поверхностные атомные структуры“ (проект № 4.6.99).

Во многих случаях элементы, которые в конденсированном состоянии ведут себя как классические металлы, в виде отдельных атомов или в молекулярной форме проявляют существенно неметаллические свойства. Так, очень часто интерметаллиды и тугоплавкие соединения, образуемые переходными металлами с бериллием и алюминием, оказываются по своим свойствам близкими к силицидам, сульфидам и боридам [1,2], но весьма далеки от классических сплавов металлов.

Такое положение не должно вызывать удивления, так как при взаимодействии отдельного атома примеси, будь то атом Si, P или Al, с тугоплавким металлом основную роль играют размеры атома, обуславливающие его способность к внедрению в решетку, его электроотрицательность как обобщенная характеристика, описывающая электронный перенос от или к примеси, и, наконец, структура внешних термов, т.е. количество электронов и вакантных орбиталей, пригодных для установления химических связей [3]. Атомы Si, Al и S весьма близки по размерам [2], имеют близкие диффузионные параметры в кристаллических решетках переходных металлов [2], а образуемые ими силициды, алюминиды и сульфиды часто изоструктурны [2,4,5].

Представляется несомненным, что отмеченное выше сходство должно отразиться и на поведении адсорбционных слоев Al на поверхности тугоплавких металлов. В частности, следует ожидать образования поверхностных химических соединений, свойства которых схожи со свойствами поверхностных силицидов, карбидов и сульфидов.

1. Методы эксперимента

Исследования проводились в сверхвысоковакуумном ($P \sim 10^{-10}$ Торр) Оже-спектрометре высокого разрешения, который был описан в [6]. В качестве образца использовалась поликристаллическая рениевая лента размером $1 \times 0.02 \times 40$ mm, прогреваемая переменным

током. Лента очищалась попеременным прогревом в сверхвысоком вакууме при 2500 К и в атмосфере кислорода ($P_{\text{O}_2} \sim 10^{-6}$ Торр), после очистки на ее поверхности наблюдались лишь Оже-пики рения. Одновременно с очисткой лента текстурировалась и на поверхность выходила грань $(10\bar{1}0)$ с работой выхода $e\phi = 5.15$ eV (величина, типичная для этой грани [7]). По данным рентгеновской дифракции, степень ориентации грани по отношению к поверхности составляла 99.9%, измерения с помощью сканирующей туннельной микроскопии показали, что средний размер блоков ~ 20 – 30 μm . Температура ленты измерялась микропирометром, а в непериметрической области определялась из линейной экстраполяции зависимости температуры от тока накала.

Алюминий напылялся одновременно на всю поверхность ленты из специального, разработанного нами протраженного источника, использующего предварительное растворение алюминия в объеме тугоплавкого металла и его последующую десорбцию. После тренировки источника в напыленных слоях не регистрировалось никаких Оже-пиков, кроме пиков алюминия. Использовались Оже-пик Al с $E = 68$ eV и триплет Оже-пиков рения с $E = 162$ – 177 eV, за интенсивность Оже-сигналов принимался полный размах пиков от нижнего до верхнего выброса (peak-to-peak). Оже-пик металлического алюминия не перекрывался Оже-пиками подложки. Для изучения десорбции рядом с рабочей Re-лентой параллельно ей устанавливалась, как и в [8], вспомогательная Re-лента.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Напыление алюминия на рений при разных температурах. На рис. 1 представлены изменения Оже-сигналов адсорбата и подложки при напылении атомов Al на $(10\bar{1}0)\text{Re}$ постоянным потоком при двух температурах: 300 и 1300 К. Напыление при

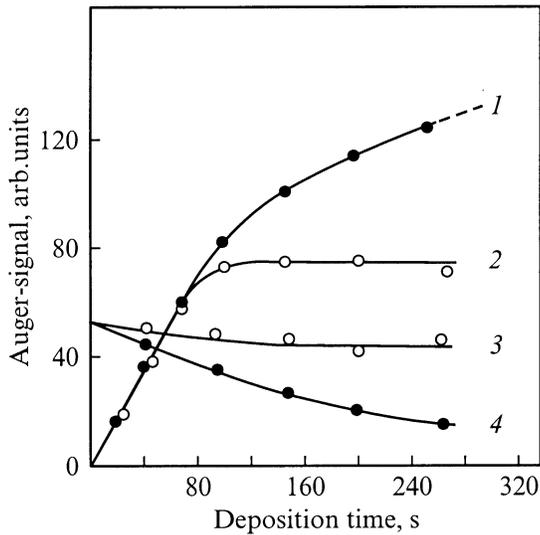


Рис. 1. Зависимость интенсивности Оже-пигов алюминия (1,2) и рения (3,4) от времени адсорбции алюминия постоянным потоком при температурах 300 (1,4) и 1300 К (2,3). $\nu_{Al} = 1.6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

комнатной температуре ведет к постепенному уменьшению Оже-сигнала подложки до нуля, что соответствует образованию сплошной многослойной пленки адсорбата. На начальном этапе напыления, вплоть до 80 s, имеет место линейный рост Оже-сигнала алюминия, затем скорость его роста уменьшается. Величина Оже-пика рения при этом падает в ~ 1.5 раза, а амплитуда Оже-пика алюминия составляет ~ 60 единиц. Линейный рост Оже-пика на начальном этапе, видимо, соответствует накоплению всех поступающих на поверхность атомов алюминия в первом адсорбированном слое, а перегиб — началу роста второго слоя на поверхности.

Совершенно иначе протекают процессы при напылении Al на рений при повышенных температурах. Видно, что напыление при 1300 К на начальном этапе приводит к такому же росту Оже-сигнала алюминия, что и напыление при комнатной температуре, т. е. каждый упавший на поверхность атом алюминия остается на ней в первом адсорбционном слое. Однако после достижения некоторой характерной концентрации N_{Al}^* ситуация меняется: теперь поверхностное покрытие остается постоянным, несмотря на непрерывное поступление атомов Al. По своему характеру эти кривые очень похожи на те, что отражали образование поверхностных силицидов при напылении кремния на W и Re в наших работах [9,10]. По аналогии адсорбционное состояние с N_{Al}^* мы назвали поверхностным алюминидом (ПА). ПА можно было получить также прогревом пленки алюминия толщиной два-три слоя при температуре 1250–1300 К в течение 1–2 min.

2.2. Отжиг алюминиевых пленок разной толщины на рении. На рис. 2 (кривые 1 и 2) представлены результаты отжига многослойной пленки алюминия, напыленной на рений при комнатной

температуре. Поверхностная концентрация алюминия в пленке составляет $\sim (8-10) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (Оже-пик рения меньше в ~ 15 раз). Отжиг пленки производился ступенчато, с выдержкой 30 s при каждой температуре.

Вплоть до 900 К пленка остается стабильной, затем величина пика рения начинает монотонно возрастать, а Оже-сигнал алюминия уменьшаться. При 1500 К алюминия на поверхности нет.

Для сравнения на том же рисунке представлены изменения Оже-сигналов адсорбата и подложки при отжиге субмонослойной пленки алюминия с толщиной, равной примерно 1/2 ПА (рений заэкранирован в 1.2 раза). Пленка стабильна вплоть до 1300 К, затем начинается уменьшение Оже-пика алюминия, описываемое той же кривой, что и в случае толстой пленки. Подобное совпадение указывает на схожесть механизмов удаления алюминия с поверхности рения при существенно различающихся поверхностных концентрациях.

2.3. Абсолютная концентрация атомов алюминия в ПА. В связи с отсутствием надежных эталонов поверхностного покрытия металлов алюминием для расчета абсолютной концентрации атомов Al в ПА воспользуемся данными о поверхностной концентрации кремния в силициде на грани $(10\bar{1}0)_{\text{Re}}$ [10]. Для такого расчета необходимо определить коэффициент элементной чувствительности алюминия по отношению к кремнию. Воспользоваться справочными данными, например из [11], невозможно, так как в представленном там Оже-спектре кроме пиков алюминия присутствуют и пики кислорода, а это может привести к значительным ошибкам из-за различий в коэффициентах элементной

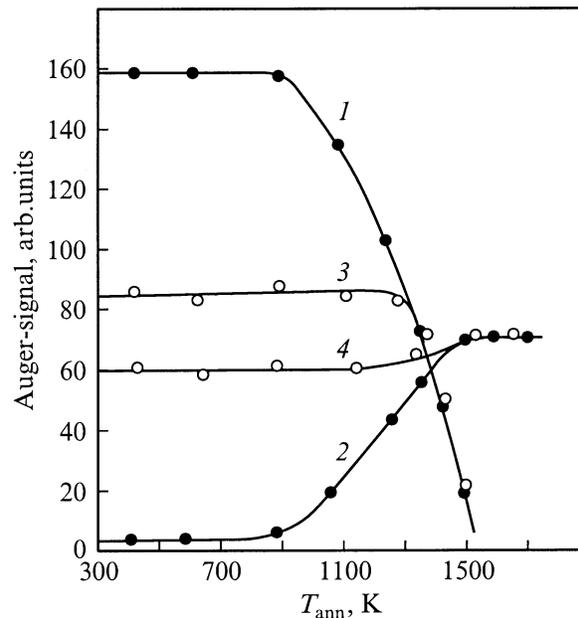


Рис. 2. Зависимость интенсивности Оже-пигов алюминия (1,3) и рения (2,4) от температуры при ступенчатом (через 100 К) отжиге пленок Al с поверхностной концентрацией $N_{Al} = (8-10) \cdot 10^{15}$ (1,2) и $0.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (3,4). Выдержка при каждой температуре 30 s.

Интенсивности Оже-сигналов подложки, кремния и алюминия для различных адсорбционных состояний на поверхности рения (все данные приведены в одном масштабе)

$I_{\text{Re (pure)}}$	$I_{\text{Al (SA)}}$	$I_{\text{Si (SS)}}$	$I_{\text{Re (with SA)}}$	$I_{\text{Si (polylayer)}}$	$I_{\text{Al (polylayer)}}$
40	118	125	26	282	260

Примечание. SA — поверхностный алюминид, SS — поверхностный силицид.

чувствительности металлического и окисленного алюминия. Полученные нами данные сведены в таблицу.

Воспользуемся формулами для интенсивности Оже-сигналов от толстых пленок

$$I = n\lambda kT, \quad (1)$$

где n — атомная концентрация в пленке, λ — длина свободного пробега, k — коэффициент элементной чувствительности, T — пропускание спектрометра, постоянное в одном опыте.

Применим формулу (1) к толстым пленкам кремния и алюминия и разделим полученные соотношения друг на друга. Легко получить

$$k_{\text{Si}}/k_{\text{Al}} = (I_{\text{Si}}/I_{\text{Al}})(n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}})(\lambda_{\text{Al}}/\lambda_{\text{Si}}). \quad (2)$$

Считая длины свободного пробега для Оже-электронов обоих элементов близкими, получим

$$k_{\text{Si}}/k_{\text{Al}} = (282/260) \cdot (6/5) \cdot 1 \approx 1.3 \pm 0.4. \quad (3)$$

30-процентный разброс обусловлен в первую очередь неточными данными о длинах свободного пробега.

Рассчитаем теперь поверхностную концентрацию алюминия в ПА. Для поверхностных соединений справедливо соотношение [12]

$$I = kNT, \quad (4)$$

где N — поверхностная концентрация адсорбата. Применим формулу (4) к Оже-сигналам для ПА и поверхностного силицида, записанным в одном масштабе, и разделим друг на друга полученные соотношения. Видно, что

$$N_{\text{Al}} = N_{\text{Si}}(I_{\text{Al}}/I_{\text{Si}})(k_{\text{Si}}/k_{\text{Al}}). \quad (5)$$

Подставляя реальные значения из таблицы и (3) получаем

$$N_{\text{Al}} = N_{\text{Si}}(1.2 \pm 0.4).$$

Таким образом, атомные концентрации кремния и алюминия в ПА и поверхностном силициде на рении близки, и, следовательно, $N_{\text{Al}}^* = (1.6 \pm 0.4) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ [10].

2.4. Десорбция алюминия с поверхности рения. Для создания последовательной физической картины процессов взаимодействия алюминия с поверхностью рения необходимо разделить растворение алюминия в объеме металла и его термодесорбцию.

Для этого поставлен следующий опыт. Использовалась вспомогательная Re-лента, аналогичная рабочей и расположенная в $\sim 15 \text{ mm}$ под углом 45° к поверхности образца. На ней можно было создавать те же адсорбционные состояния, что и на рабочей ленте, причем геометрическое расположение лент было таково, что при включении напылителя алюминий поступал на рабочие поверхности обеих лент одинаковым потоком. Схема опыта изображена на рис. 3, а. На вспомогательную ленту напыляли многослойную пленку алюминия, затем рабочую ленту очищали путем ее прогрева до $T = 2200 \text{ K}$ и поддерживали при $T = 300 \text{ K}$, а вспомогательную ленту ступенчато нагревали. При этом атомы Al десорбировались с нее и накапливались на чистой поверхности рабочей ленты, где регистрировались с помощью электронной микроскопии (AES). Используемое в опыте взаимное расположение лент позволяло

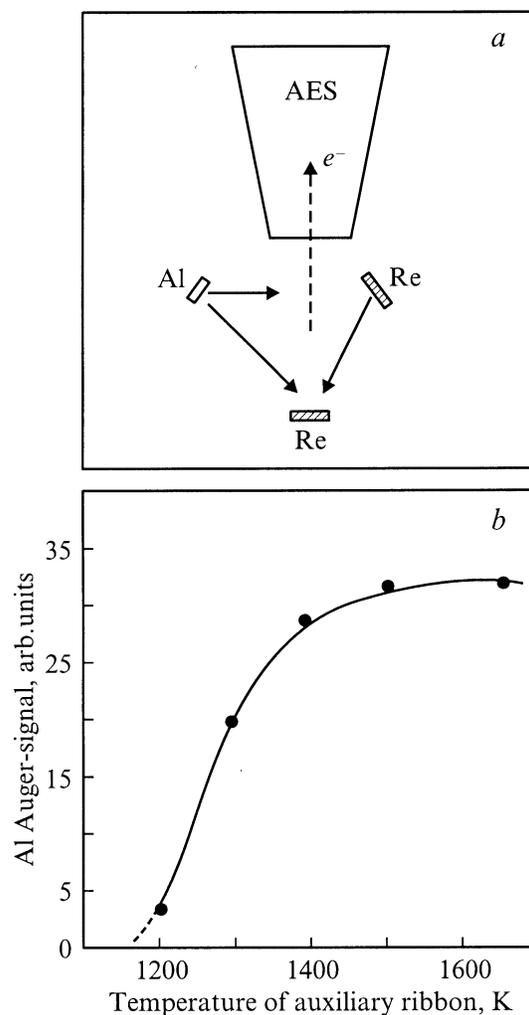


Рис. 3. а) — Схема эксперимента по изучению десорбции. б) — Рост Оже-сигнала алюминия на поверхности рабочей ленты при ступенчатом (через 100 К) отжиге вспомогательной ленты с многослойной пленкой алюминия ($N_{\text{Al}} = (8-10) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) на поверхности. Выдержка в каждой точке 30 с.

собрать на поверхности рабочей ленты $\sim 1/30$ всех десорбировавшихся со вспомогательной ленты атомов адсорбата.

На рис. 3, *b* представлены результаты такого опыта. Как видно, при $T < 1200$ К десорбции алюминия с поверхности не наблюдается. При более высоких температурах количество десорбировавшегося адсорбата растет, и при $T > 1500$ К новые атомы адсорбата на поверхность рабочей ленты не поступают, что свидетельствует о том, что процесс десорбции завершился. Количество атомов адсорбата, перенесенных со вспомогательной ленты на рабочую, рассчитанное из геометрических соображений, с хорошей точностью совпадает с измеренными величинами, представленными на рис. 3, *b*.

Сравним данные рис. 2 и 3, *b*. Видно, что десорбция алюминия начинается лишь при $T > 1200$ К, а значит, уменьшение его поверхностной концентрации при меньших температурах может быть только следствием растворения. Поскольку ПА термостабилен вплоть до 1300–1350 К, его разрушение протекает, видимо, лишь благодаря термодесорбции. Более того, логично предположить, что именно термодесорбция вновь поступающих атомов алюминия обеспечивает стабильность поверхностной концентрации, соответствующей ПА, при напылении Al на Re при 1300 К. Это существенно отличает изучаемую систему от адсорбционных систем Si/W(100) и Si/Re(10 $\bar{1}$ 0), где стабильность поверхностных силицидов обеспечивалась растворением избыточных атомов кремния в объеме металлической подложки [9,10].

2.5. Кинетика ухода алюминия с рения при разных температурах. Рассмотрим подробнее уход алюминия с поверхности рения. На рис. 4 представлены данные по отжигу при 1300 К напыленной пленки алюминия с $N_{Al} = 3 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ (т.е. примерно удвоенный ПА). Видно, что довольно быстро (за ~ 100 с) Оже-сигнал алюминия выходит на уровень, соответствующий ПА, а затем, за следующие 300 с, покрытие уменьшается еще на ~ 15 –20%. Сравнение с данными рис. 3, *b* показывает, что наиболее вероятным механизмом удаления адсорбата является термодесорбция.

Воспользовавшись аррениусовской формулой для времени жизни адсорбированного атома алюминия, мы можем оценить энергию активации десорбции Al при его поверхностной концентрации, превышающей таковую в ПА. Она составляет $E_{des} \sim 3.6$ эВ. Интересно отметить, что эта величина существенно больше, чем энергия испарения алюминия из его расплава ($E_{sub} = 2.9$ эВ [13]); данный факт, видимо, указывает на то, что атомы алюминия даже при концентрации, превышающей концентрацию ПА, существенно притягиваются подложкой, на которой они адсорбированы.

На рис. 5 представлены данные по разрушению ПА при 1500 К, видимо вследствие десорбции. За 25 с Оже-сигнал алюминия уменьшается более чем в 10 раз. Исходя из времени десорбции, можно оценить энергию десорбции по формуле Аррениуса ($E_{des} = 4.2$ эВ).

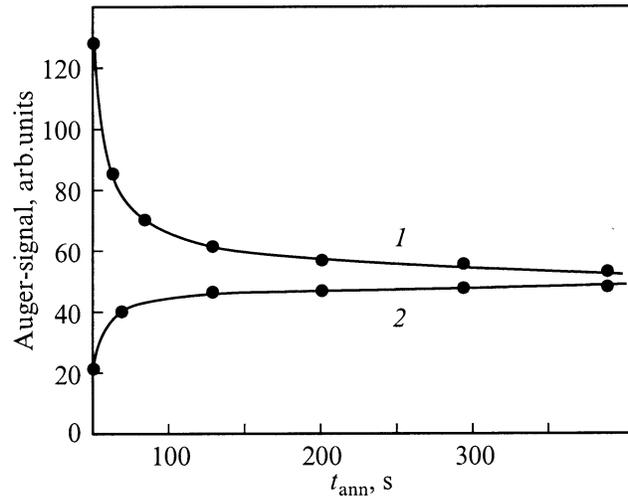


Рис. 4. Зависимость интенсивности Оже-пика алюминия (1) и Оже-пика подложки (2) от времени изотермического отжига при 1300 К пленки алюминия с $N_{Al} \sim 3 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ (примерно удвоенный ПА).

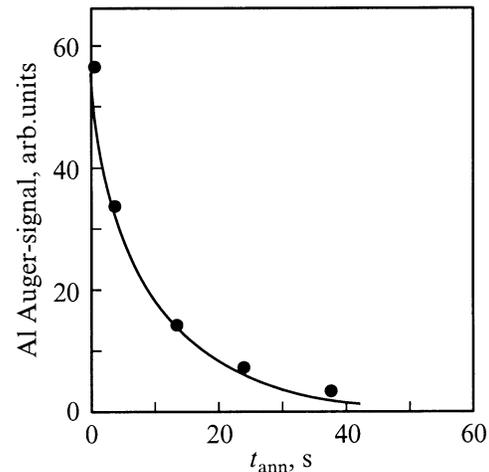


Рис. 5. Зависимость интенсивности Оже-пика алюминия от времени изотермического отжига при 1500 К пленки алюминия с $N_{Al} = 1.6 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$, соответствующей ПА.

Неожиданным оказывается узкий термический интервал десорбции: ПА стабилен при 1300 К в течение сотен секунд, но очень быстро разрушается при 1500 К. Это радикально отличает поверхностное соединение алюминия от соответствующих соединений кремния или серы с поверхностью рения, в которых температурный интервал десорбции был весьма широк и составлял ~ 500 К.

Отметим, что при образовании ПА энергия активации его удаления с подложки (в данном случае термодесорбцией) испытывает скачок на ~ 0.6 эВ. Аналогичные скачки наблюдались и при образовании других поверхностных соединений, например поверхностных силицидов W и Re [9,10] или поверхностных карбидов на W и Ta [14,15].

Интересно сравнить наши результаты с данными работы [16], где также изучали адсорбцию алюминия на $(10\bar{1}0)\text{Re}$, а калибровку покрытий проводили с помощью дифракции медленных электронов (ДМЭ). Покрытие, оцененное в [16] как „монослойное“, давало двугорбую форму пика термопрограммируемой десорбции с максимумами при ~ 1400 и 1550 К; „полумонослойному“ покрытию соответствовал одnogорбый пик в интервале температур $1350\text{--}1450$ К. Энергии активации десорбции, полученные нами из приведенных данных, неплохо совпадают с определенными из наших экспериментов, что позволяет отождествить „полумонослой“ из [16] с ПА. При этом оказывается, что введенный в [16] „монослой“ алюминия не несет ясного физического смысла, что лишний раз показывает опасность экстраполяции данных ДМЭ на высокотемпературные процессы.

Таким образом, высокотемпературная адсорбция алюминия или отжиг пленки алюминия при $T = 1250\text{--}1300$ К приводят к формированию поверхностного алюминиды с концентрацией атомов алюминия $N_{\text{Al}} = (1.6 \pm 0.4) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, что близко к стехиометрии ReAl по отношению к поверхностным атомам рения. После образования ПА все вновь поступающие на поверхность атомы алюминия, видимо, десорбируются с нее. ПА разрушается термодесорбцией при $T > 1400$ К, причем при переходе через концентрацию, соответствующую ПА, энергия активации десорбции испытывает скачок от ~ 3.6 к ~ 4.2 eV.

Список литературы

- [1] Х.Дж. Гольдшмидт. Сплавы внедрения. Мир, М. (1981). Т. 2. 463 с.
- [2] В.Г. Самсонов, И.М. Веницкий. Тугоплавкие соединения. Справочник. Металлургия, М. (1976). С. 232–240.
- [3] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 791 с.
- [4] Е.М. Савитский. ЖНХ **6**, 1003 (1961).
- [5] T.T. Tsong. Surf. Sci. Rep. **8**, 3/4, 127 (1988).
- [6] N.R. Gall, S.N. Mikhailov, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Surf. Sci. **191**, 185 (1987).
- [7] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Наук. думка, Киев (1981). 360 с.
- [8] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Письма в ЖТФ **25**, 14, 57 (1999).
- [9] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль, С.Н. Михайлов, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Поверхность **5**, 7 (1987).
- [10] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. ЖТФ **60**, 4, 125 (1990).
- [11] L.E. Davice, N.C. McDonald, P.W. Palmberg, G.E. Rich, R.E. Weber. Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Eden Prerie: Physical Electronics Ind. (1976). 196 p.
- [12] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. Phys. Low Dim. Struct. **9/10**, 17 (1998).
- [13] Ан.Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. Изд-во АН СССР, М. (1961). 396 с.
- [14] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Изв. РАН. Сер. физ. **62**, 10, 1980 (1998).
- [15] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Surf. Sci. **472**, 187 (2001).
- [16] M. Parschan, K. Cristmann. Surf. Sci. **347**, 63 (1996).