

12,13

Образование и стабильность поверхностных химических соединений при взаимодействии бериллия с поверхностью (10 $\bar{1}0$) Re

© Е.В. Рутков, Н.Р. Галль

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

E-mail: rutkov@ms.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 16 августа 2021 г.

В окончательной редакции 16 августа 2021 г.

Принята к публикации 20 августа 2021 г.

Показано, что адсорбция Be на Re(10 $\bar{1}0$) в области температур 850–950 К приводит к образованию специфических адсорбционных состояний — поверхностных химических соединений (ПС) стехиометрии ReBe с концентрацией адсорбированных атомов $N_{\text{Be}} \sim 1.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Многослойная пленка бериллия (3–4 слоя) разрушается при прогреве, причем при 900 К с поверхности в объем рения уходят все атомы Be, кроме входящих в состав ПС; атомы из ПС в свою очередь активно растворяются при $T > 1050\text{--}1150 \text{ K}$. Это соответствует скачку в энергии активации растворения при образовании ПС примерно от 3.3 до 2.7 eV. Термическая десорбция бериллия имеет место лишь при $T > 2100 \text{ K}$ за счет выхода на поверхность атомов Be, растворенных в объеме металла.

Ключевые слова: бериллий, рений, поверхностные химические соединения, растворение, термическая десорбция.

DOI: 10.21883/FTT.2022.01.51842.190

1. Введение

Взаимодействие *s*- и *p*-элементов с поверхностью тугоплавких металлов является интересной в научном и важной в практическом планах задачей. Она лежит на стыке физического материаловедения, физики твердого тела, физики низкоразмерных систем и физики фазовых переходов [1]. Ключевым вопросом здесь является образование и роль поверхностных химических соединений — специфических адсорбционных состояний, возникающих при взаимодействии *p*-элементов с поверхностью, и радикально меняющих свойства этой поверхности, особенно в отношении растворения атомов, т.е. их перехода в объем через имеющийся на поверхности диффузионный барьер [2]. Их образование на внешних и внутренних поверхностях (границах зерен) во многом определяет различия в физико-химических свойствах между обычными и сверхчистыми материалами [3].

Бериллий является одним из наиболее перспективных элементов для аэрокосмической отрасли, его сплавы широко применяются в металлургии, приборостроении, оборонной промышленности [4,5]. Взаимодействие бериллия с тугоплавкими металлами важно, т.к. характеризует стабильность сплавов, особенно при термических нагрузках, и технологичность их изготовления.

С физико-химической точки зрения бериллий — один из интереснейших элементов, сочетающих металлическую проводимость, малый атомный размер, очень высокий потенциал ионизации ($\sim 9 \text{ eV}$), характерный для атомов неметаллов и отрицательное сродство к электрону. Настоящая работа посвящена высокотемпе-

ратурному взаимодействию бериллия с поверхностью Re(10 $\bar{1}0$).

2. Методы эксперимента

Опыты проводились в сверхвысоковакуумном ($P \sim 10^{-10} \text{ Torr}$) электронном Оже-спектрометре (ЭОС) высокого разрешения ($\Delta E/E \sim 0.1\%$) с призмным энергоанализатором [6]. Первичный электронный пучок с энергией 1800 eV с током $\sim 5 \mu\text{A}$ облучал рабочую поверхность образцов площадью 1 mm^2 , с которой производили сбор Оже-электронов. Большое расстояние ($\sim 74 \text{ mm}$) между образцами и энергоанализатором позволяло без потерь чувствительности получить Оже-спектры с нагретых вплоть до 2500 К ленточных образцов, что часто имеет принципиальное значение для правильного понимания высокотемпературных физико-химических процессов в системе адсорбат-подложка. Для измерения термоэлектрических характеристик использовался комплекс термоэлектронных и термоионных измерений, включая измерения поверхностной термоионизации и термоэлектронной эмиссии.

Образцами служили тонкие ленты из рения, имеющие размеры $50 \times 1 \times 0.02 \text{ mm}$, нагреваемые прямым пропуском тока. Очистка лент от примесей, в основном, от углерода, осуществлялась по стандартной методике путем последовательного отжига лент в атмосфере кислорода при давлении $\sim 10^{-5} \text{ Torr}$ и температуре 1500 К и сверхвысоком вакууме при 2500 К. После такой очистки на поверхности регистрируются только Оже-пики рения. При отжиге текстура прокатки сме-

няется текстурой рекристаллизации, и на поверхность выходит грань $(10\bar{1}0)$. Степень ориентации грани по данным рентгеновской дифракции составляла $\sim 99.5\%$. Работа выхода поверхности составляла $e\phi = 5.15$ eV, что соответствовало грани $(10\bar{1}0)$ [7]. Поверхность металла была однородной по работе выхода, что вытекало из измерения ее величины методом Ричардсона и методом поверхностной ионизации атомов Na.

Бериллий напыляли путем сублимации с Ве-лент, закрепленных на иридиевой ленте, нагреваемой прямым пропусканием тока и находящейся на расстоянии ~ 20 mm от образца.

Температуру образца определяли оптическим микропирометром при $T \geq 1100$ K, а в области более низких температур — путем линейной экстраполяции зависимости температуры от тока накала лент к комнатной температуре. Однородность температуры в средней части ленты (~ 40 mm) была не хуже, чем ± 5 K.

При измерениях использовали Оже-пик бериллия с энергией $E = 104$ eV и Оже-пики рения с энергиями $E = 161$ – 176 eV. Для калибровочных целей использовали также Оже-пики W с $E = 163$ eV, фосфора с $E = 120$ eV, и кремния с $E = 92$ eV.

3. Образование поверхностного соединения бериллия на $(10\bar{1}0)$ Re

На рис. 1 показано изменение интенсивности Оже-сигналов Ве (1) и Re (2) при напылении Ве постоянным потоком на $\text{Re}(10\bar{1}0)$ при $T = 900$ K. Видно, что в начале рост Оже-сигнала Ве почти линейен, затем скорость роста немного замедляется и при $t \geq 70$ s интенсивность сигнала достигает насыщения („полочка“). Данная интенсивность остается постоянной в интервале $T = 900$ – 1050 K; она не зависит от плотности потока

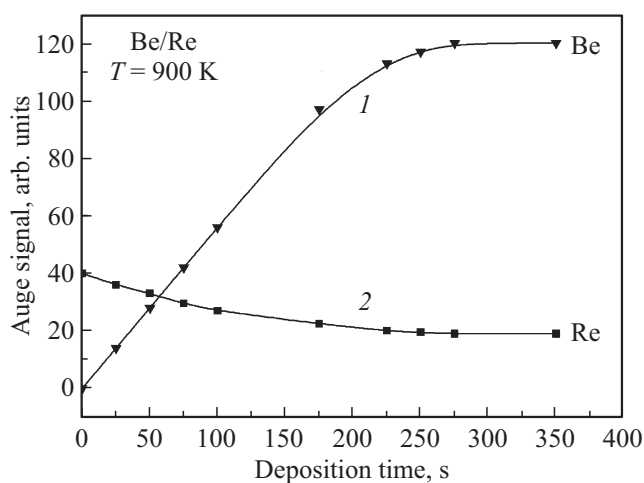


Рис. 1. Изменение интенсивности Оже-сигналов бериллия (1) и рения (2) от времени при адсорбции бериллия на $\text{Re}(10\bar{1}0)$ при $T = 900$ K.

атомов Ве, по крайней мере, в интервале потоков 10^{12} – 10^{14} at \cdot cm $^{-2}$ s $^{-1}$.

Аналогичные кривые ранее наблюдались для других элементов (C, Si, P, O, S) на тугоплавких металлах (W, Re, Ta, Mo) [8], они соответствуют образованию поверхностных соединений, обычно стехиометрии MeX , где Me — поверхностная концентрация атомов металла в верхнем моноатомном слое, X — концентрация атомов адсорбата.

4. Определении абсолютной концентрации бериллия на поверхности

Определение абсолютной концентрации адсорбата на поверхности — весьма сложная задача, т.к. все спектроскопические методы являются относительными, а эталоны поверхностной концентрации отсутствуют в связи с невозможностью их переноса через атмосферу для помещения в прибор. Единственный выход — использование эталонов, созданных *in situ* по известным и воспроизводимым методикам.

Рений — элемент с гексагональной плотноупакованной решеткой, и при текстурировании устойчивой является его грань $(10\bar{1}0)$, которая имеет борозчатую структуру [9]. Такая грань подвержена реконструкции и не очень удобна для калибровки. Для преодоления этой трудности мы использовали дополнительную W ленту, помещавшуюся рядом с рабочей так что их можно было последовательно позиционировать перед входом в энергоанализатор. На поверхности W, имеющего ОЦК-структуру, находится грань (100) с выраженными абсорбционными центрами.

Для калибровки Ве напылялся на поверхность вольфрама при $T = 1100$ K. Как и на рении, вначале рост Оже-сигнала Ве был линейный, а затем интенсивность сигнала достигает насыщения. Полученная полочка стабильна в интервале $T = 900$ – 1150 K; аналогичные кривые с выходом на „полочку“ наблюдались и при изменении температуры вольфрамовой ленты в диапазоне 900 – 1100 K — при этом интенсивность Оже-сигнала Ве оставалась одной и той же.

Видимо, аналогично другим адсорбатам, например, Si, P, S, C, O, образующим с вольфрамом поверхностные соединения (ПС) стехиометрии WSi , WP , WC и т.д. [8], бериллий также образует поверхностные соединения с вольфрамом. Для определения абсолютной концентрации бериллия в одном опыте после напыления бериллия он удалялся термодесорбцией при 2300 K, а на поверхность наносился фосфор, который при $T = 1100$ K образует поверхностное соединение WP с концентрацией атомов $P = 1 \cdot 10^{15}$ cm $^{-2}$ [10].

Из атласа интенсивностей Оже-спектров химических элементов для случая электронной Оже-спектроскопии [11] следует, что фосфор \sim в 2.05 раза лучше „чувствуется“ методом ЭОС, чем бериллий, причем

прямое сравнение интенсивностей правомерно, т.к. в обоих случаях атомы адсорбата расположены строго на поверхности и экранировки Оже-сигнала не происходит. В эксперименте, интенсивность Оже-сигнала фосфора ($E = 120$ eV) в 2.1 раза выше, чем у бериллия ($E = 104$ eV) на соответствующих „полочках“. Это означает что, видимо, концентрация атомов Р и Ве на W(100) в поверхностных соединениях одинакова, а, следовательно, бериллий на вольфраме образует ПС типа WBe, где $N_{\text{Be}} = 1 \cdot 10^{15}$ at/cm².

Для большей достоверности опыт по калибровке ПС Ве с W(100) повторили, получив на той же ленте ПС WSi, по методу описанному ранее в работе [12]. Из прямого сравнения интенсивностей I_{Si} ($E = 92$ eV) и I_{Be} получили величину $I_{\text{Si}}/I_{\text{Be}} = 3.4 \pm 0.2$, что хорошо согласуется с такой же величиной из атласа спектров элементов $I_{\text{Si}}/I_{\text{Be}} = 3.5$ [11], что подтверждает сделанную выше калибровку.

Сравнивая в одном опыте интенсивности Оже-сигналов Ве из ПС WBe и из ПС бериллия на рении получили, что на рении в ПС концентрация бериллия $N_{\text{Be}} = 1.4 \cdot 10^{15}$ at/cm²; поскольку концентрация атомов рения на грани (10 $\bar{1}$ 0) в первом слое составляет $N_{\text{Re}} = 1.35 \cdot 10^{15}$ at/cm² [9] стехиометрия соединения соответствует ReBe.

5. Термическая стабильность пленок бериллия на поверхности рения

Рассмотрим термостабильность ПС бериллия с рением. На рис. 2 показано изменение интенсивности Оже-сигнала Ве при отжиге ПС ReBe. ПС образовывалось адсорбцией при 950 К, как это было описано выше. Затем образец нагревался последовательно, через 100 К, и выдерживался при каждой T в течение 20 с. Видно, что при $T > 1000$ К соединение активно

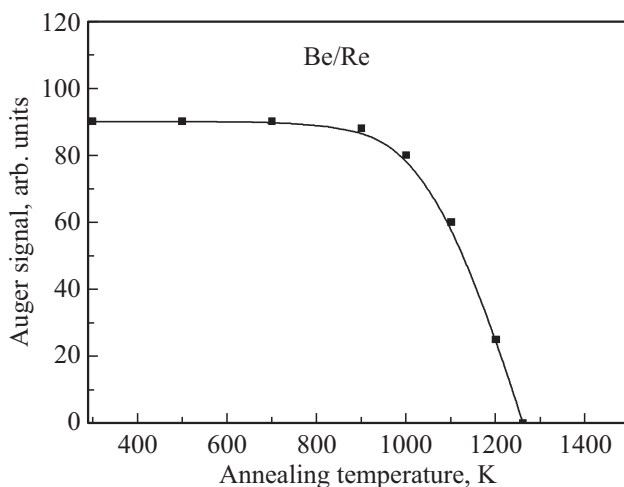


Рис. 2. Изменение интенсивности Оже-сигнала бериллия от температуры при отжиге поверхностного соединения ReBe. Время отжига в каждой температурной точке 20 с.

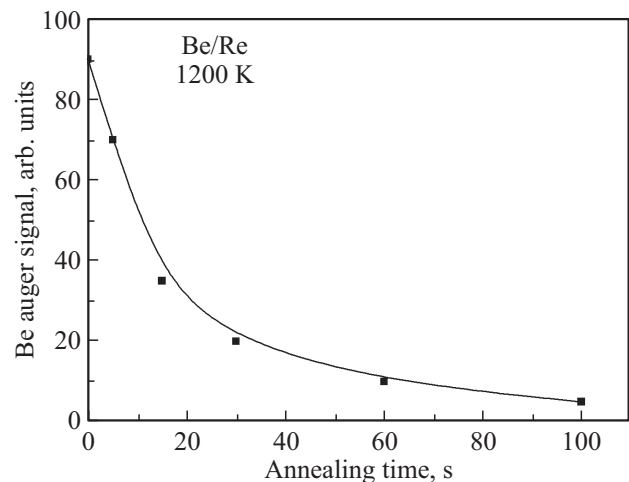


Рис. 3. Изменение интенсивности Оже-сигнала бериллия от времени при отжиге поверхностного соединения ReBe при $T = 1200$ К.

начинать разрушаться, и при $T = 1250$ К поверхность полностью свободна от бериллия, при этом интенсивность Оже-сигнала Re восстанавливается до прежней величины.

На рис. 3 показана кинетика уменьшения интенсивности Оже-сигнала Ве при его уходе с поверхности Re(10 $\bar{1}$ 0) при $T = 1200$ К. Кривая имеет монотонный характер и в первом приближении аппроксимируется экспонентой, указывая на постоянство энергии активации того процесса, который обеспечивает уход атомов Ве с поверхности — термодесорбции или растворения в объеме, т.е. концентрационная зависимость $E = f(N_{\text{Be}})$ очень слаба. Если воспользоваться известным выражением для времен жизни — адатомов на поверхности $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$ [9], и положить $\tau = 10^{-13}$ s [13], то можно оценить величину энергии связи E адатомов Ве с Re(10 $\bar{1}$ 0): $E = 3.3$ eV.

На рис. 4 показано изменение интенсивности Оже-сигнала Ве (1) и Re (2) при отжиге пленки бериллия толщиной 3–4 слоя, образованной при $T = 300$ К; Оже-спектр бериллия от такой пленки с высоким разрешением показан на рис. 5 (спектр 1). Пленка бериллия толщиной 4 слоя практически полностью экранирует Оже-сигнал рения, что указывает на ее сплошность и, видимо, механизм роста близкий к послойному.

В эксперименте пленку, напыленную при комнатной температуре, отжигали последовательно через 100 К, каждый раз выдерживая при постоянной температуре в течение 20 с. Видно, что при $T \geq 800$ К начинается разрушение пленки: интенсивность Оже-сигнала Ве с ростом температуры заметно уменьшается, Оже-пик рения становится наблюдаемым. При 1400 К бериллий исчезает с поверхности рения, при этой же T Оже-сигнал рения восстанавливается до своего исходного значения, свидетельствуя о чистоте поверхности.

Отметим, что при переходе толстой пленки Ве к состоянию ПС Оже-сигнал Ве претерпевает определенные изменения, в частности исчезают пики с энергия-

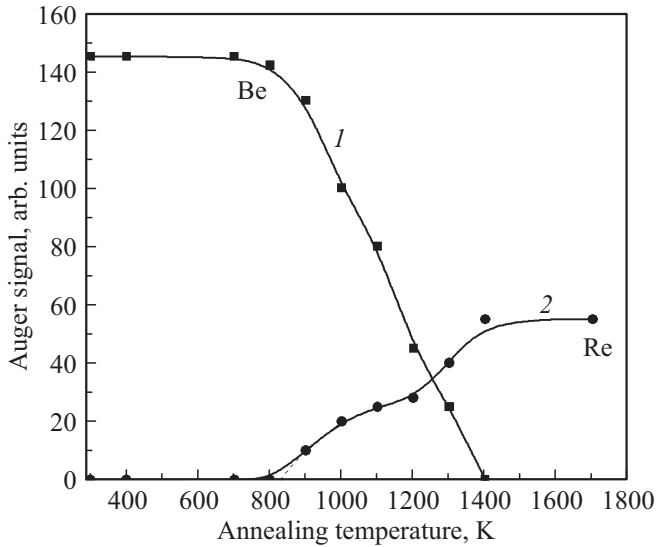


Рис. 4. Изменение интенсивности Оже-сигнала бериллия (1) и рения (2) от температуры отжига пленки бериллия толщиной 3–4 слоя, образованной напылением Ве при 300 К. Время отжига в каждой температурной точке 20 с.

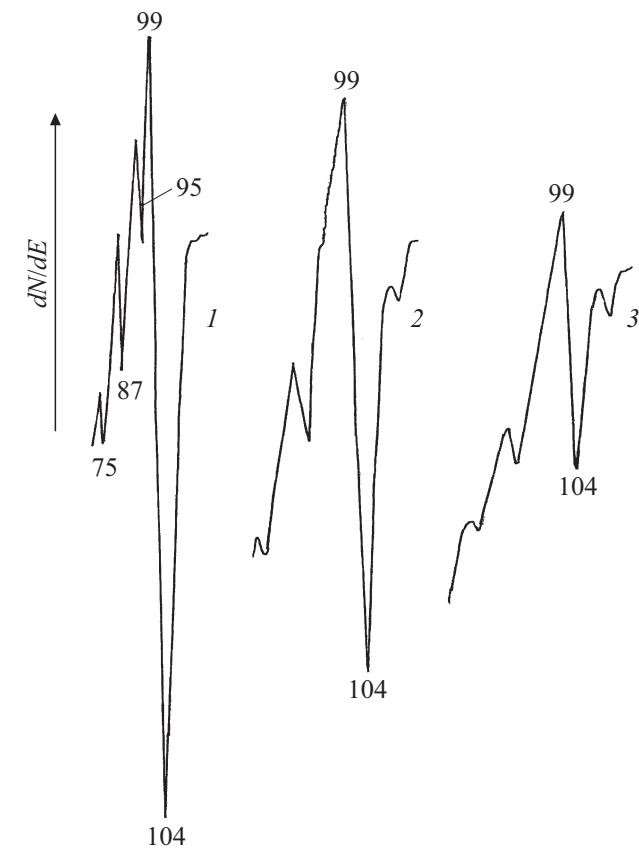


Рис. 5. Оже-спектры толстой (3–4 слоя) пленки Ве на $\text{Re}(10\bar{1}0)$, образованной при 300 К (1); после отжига пленки 20 с: при 1350 К (2), и при 1450 К (3).

ми 95 и 87 эВ — см. рис. 5. При концентрациях ниже той, которая характерна для ПС, форма Оже-сигнала бериллия высокого разрешения остается постоянной, свидетельствуя о неизменности его химической формы на поверхности (рис. 5, спектры 2 и 3).

Интересно сравнить кривую рис. 4 с кривой, представленной на рис. 3 и характеризующей уход с поверхности бериллия из ПС. Во-первых, уменьшение интенсивности Оже-сигнала бериллия из многослойной пленки начинается при более низких T , чем в случае ПС; во-вторых, окончательное освобождение поверхности от бериллия имеет место при более высоких температурах.

6. Десорбция или растворение Ве

Для создания корректной физической картины процесса важно понимать, имеет ли место термическая десорбция бериллия с поверхности в вышеописанных опытах или речь идет о его растворении в объеме подложки. Для этой цели нами были проведены специальные опыты: устанавливалась дополнительная рениевая лента, аналогичная рабочей, так, что ее поверхность была направлена на рабочую поверхность образца. Кроме того, устанавливалась специальная бериллиевая лента для оценки возможности прямой сублимации атомов Ве.

На вспомогательную рениевую ленту помещалось несколько кусочков (навесок) Ве ленты толщиной $20 \mu\text{m}$ и шириной 1 mm, она нагревалась, а за состоянием поверхности рабочей ленты следили с помощью ЭОС. Прямое наблюдение за Ве-навесками через оптический микропирометр показало, что при $T \approx 1300\text{--}1400 \text{ K}$ навески исчезли, и на их месте образовались более темные области, т.е. области с несколько более низким коэффициентом серости, видимо в результате распада металлического бериллия и диффузии его атомов в объем рения, возможно, с образованием объемного бериллида. При $T = 2100\text{--}2200 \text{ K}$ началась десорбция бериллия и на поверхности рабочей ленты начали появляться его следы. При $T \approx 2300 \text{ K}$ на поверхности рабочей ленты плотность пока падающего бериллия составила примерно $10^{12} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, что с учетом геометрического расположения лент соответствует плотности десорбирующегося потока со вспомогательной рениевой ленты на уровне $10^{13}\text{--}10^{14} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Интересно, что несмотря на относительно небольшую теплоту сублимации бериллия, 3.25 эВ [5], его прямое напыление с Ве ленты неэффективно: сколько-нибудь значимый поток наблюдается лишь при $T = 1500 \text{ K}$, при котором лента быстро перегорает. Видимо, это связано с наличием на поверхности бериллия его тугоплавкого и труднолетучего окисла ВеО.

7. Обсуждение результатов

Как показано в наших работах [8,10,12], образование ПС связано с тем фактом, что на поверхности металлов,

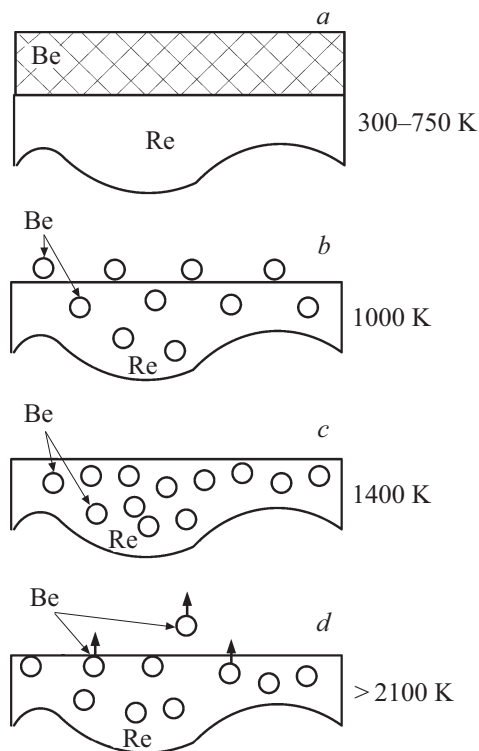


Рис. 6. Схема процессов, протекающих при термическом отжиге Be пленки на поверхности рения: *a* — 300 К, *b* — 1000 К, *c* — 1400 К, *d* — > 2100 К.

в частности Re, имеются центры с разной по величине химической связью с адсорбатом. Центры с сильной связью занимают в первую очередь. На Re(10 $\bar{1}$ 0) концентрация таких центров равна концентрации атомов в первом слое и составляет $N = 1.35 \cdot 10^{15}$ ат/см². Только после их занятия вновь поступающие атомы начинают либо растворяться в объеме металла (Si, C), либо десорбироваться (S, P, O) [8,10]. В случае Be, видимо, наблюдается схожая ситуация. При средних температурах (900–1000 К) все поступающие атомы остаются на поверхности и образуют ПС ReBe. Вновь поступающие атомы Be растворяются в объеме металлов.

При термическом разрушении многослойной пленки все сильно связанные центры остаются занятыми, а избыточные атомы Be растворяются в объеме при более низкой $T \sim 800$ К, что соответствует энергии активации $E \sim 2.7$ eV. Атомы бериллия из ПС тоже скорее всего не десорбируются, но растворяются в объеме, что доказывается очень высокими температурами термодесорбции, наблюдаемыми в эксперименте. Интересно, что различия в химическом состоянии атомов Be в ПС и в многослойной пленке видны и в форме Оже-спектров высокого разрешения, как это ранее наблюдалось для кремния и углерода на многих подложках.

Проиллюстрируем физическую картину термических процессов, протекающих на поверхности и в объеме рения с участием атомов бериллия (рис. 6). При $T > 800$ К многослойная пленка разрушается за счет

ухода атомов Be в объем, и на поверхности остается только ПС (рис. 6, *a, b*), при $T > 1400$ все атомы Be находят в объеме рения в растворенном состоянии. При $T > 2100$ К атомы Be начинают выходить на поверхность и термически десорбироваться с нее (рис. 6, *d*).

8. Заключение

Система Be — поверхность рения, в отличие от ранее исследованных систем Si — поверхность Re и Si — поверхность W, демонстрирует свои неожиданные черты. Как и многие другие адсорбаты, Be образует поверхностное соединение со стехиометрией близкой к BeRe, причем химическое состояние атомов Be в этом соединении отлично от объемного Be, при этом энергия активации растворения скачком уменьшается при заполнении этого адсорбционного состояния. Однако, в отличие от многих других адсорбатов, атомы бериллия, образующие поверхностное соединение со стехиометрией BeRe, не десорбируются с поверхности, а растворяются в объеме при $T > 950$ –1250 К, а термическая десорбция имеет место лишь при очень высоких $T > 2100$ К.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *Thin Solid Films* **226**, 229 (1995).
- [2] B. Witbeck, D.E. Spearot. *J. Appl. Phys.* **127**, 125111 (2020).
- [3] S. Clifforda, Xu Guo-jib, C. Ingelbrechts, M.J. Pomeroya. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **480**, 29 (2002).
- [4] International Programme On Chemical Safety (1990). „Beryllium: ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 106“. World Health Organization. (Retrieved 10 April 2011).
- [5] Г.Ф. Силина, Ю.И. Зарембо, Л.Э. Бертина. Бериллий, химическая технология и металлургия. Атомиздат, М. (1960). 120 с.
- [6] В.Н. Агеев, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, Н.А. Холин. *ФТТ* **23**, 2248 (1981).
- [7] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Наук. думка, Киев (1981). 339 с.
- [8] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *Рос. хим. Журн.* **47**, 13 (2003).
- [9] M.W. Roberts, C.S. McKee. *Chemistry of the metal-gas interface*. Clarendon press, Oxford (1978). 539 p.
- [10] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *Письма в ЖТФ* **26**, 31 (2000)
- [11] *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Industries, Edina (1976).
- [12] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, С.Н. Михайлов, А.Я. Тонтегоде. *Поверхность* **5**, 7 (1987).
- [13] Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. *Поверхностная ионизация*. Наука, М. (1969). 432 с. [Е.Я. Zandberg, N.I. Ionov. *Surface Ionization*. Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem (1971).]

Редактор Т.Н. Василевская