

# Взаимодействие алюминия с поверхностью иридия: адсорбция, десорбция, растворение, образование 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 21 апреля 2005 г.)

В сверхвысоковакуумных условиях с помощью электронной Оже-спектроскопии изучено взаимодействие алюминия с поверхностью иридия (111) в широком интервале температур 300–2000 К. Обнаружено, что при комнатной температуре наблюдается послойный рост пленки алюминия с образованием монослоя, когерентного с подложкой. Напыление при 1100–1300 К приводит к образованию поверхностного алюминида состава  $\text{Ir}_4\text{Al}$  с концентрацией адсорбированных атомов в  $N_{\text{Al}} = (4.20 \pm 0.15) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Показано, что удаление алюминия из поверхностного алюминида протекает за счет термической десорбции в интервале температур 1300–1700 К, причем при уменьшении покрытия от соответствующего поверхностному алюминиду, принятого за единицу, до нуля энергия активации десорбции изменяется от  $\sim 4.5$  до  $\sim 5.7$  eV.

Работа поддержана программой „Нанотехнологии и наноматериалы“ и Фондом поддержки отечественной науки.

PACS: 68.43.-h, 68.43.Mn

## 1. Введение

Взаимодействие атомов алюминия с поверхностью тугоплавких металлов интересно в научном и важно в практическом плане, так как алюминиды этих металлов наряду с силицидами являются важнейшими материалами для высокотемпературных огнеупоров. Несмотря на это, имеется мало работ, где такое взаимодействие исследовалось бы в сверхвысоковакуумных условиях с помощью современных методов, применяемых при изучении процессов на поверхности [1–11]. Наиболее хорошо изучены поверхности рутения [1–3] и рения [4–8], несколько хуже — вольфрам, палладий и молибден, а информация о металлах подгруппы платины практически отсутствует.

Напыление алюминия на рений при высоких температурах изучено в работах [4–8]. При 1250–1300 К на поверхности образуется термостабильное адсорбционное состояние с концентрацией атомов алюминия, близкой к низкотемпературному монослою, названное нами поверхностным алюминидом (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  $N_{\text{Al}} = (1.60 \pm 0.15) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Состав этого ПА по отношению к атомам металла из самого верхнего поверхностного слоя —  $\text{ReAl}$ . ПА разрушается лишь термодесорбцией при  $T > 1450$  К.

Алюминий имеет малый потенциал ионизации и в отличие от таких классических адсорбатов, как Si, S или S, видимо, положительно заряжен в адсорбционном слое на тугоплавких металлах [3,12]. С другой стороны, объемные алюминиды вольфрама, рения, молибдена, иридия во многом сходны по своим свойствам с окис-

лами, карбидами и особенно силицидами [13]. Видимо, это частное проявление широко известного в неорганической химии явления, когда элементы, которые в конденсированном состоянии ведут себя как классические металлы, в виде отдельных атомов или в молекулярной форме проявляют существенно неметаллические свойства или ведут себя подобно неметаллам. Это не должно вызывать удивления, так как при взаимодействии отдельного атома примеси, например атома 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. число электронов и вакантных орбиталей, пригодных для установления химических связей [14]. Атомы Si и Al весьма близки по размерам [15], имеют близкие диффузионные параметры в кристаллических решетках переходных металлов [13], а образуемые ими силициды и алюминиды часто изоструктурны [16]. Представляется несомненным, что отмеченное выше сходство должно отразиться и на поведении адсорбционных слоев Al на поверхности тугоплавких металлов.

## 2. Методика эксперимента

Исследования проводились в сверхвысоковакуумном ( $p \sim 10^{-10}$  Torr) Оже-спектрометре высокого разрешения, описанном в [17]. В качестве образца использовалась поликристаллическая иридиевая лента размером  $1 \times 0.02 \times 40$  mm, прогреваемая переменным током. Лента очищалась попеременным прогревом в сверхвысоком вакууме (СВВ) при температуре 2200 К и в атмо-

сфере кислорода ( $p_{O_2} \sim 10^{-6}$  Torr), после очистки на поверхности ленты наблюдались лишь Оже-пики иридия. Одновременно с очисткой лента текстурировалась и на поверхность выходила плотноупакованная грань (111) с работой выхода  $e_\phi = 5.75$  eV (величина, типичная для этой грани [12]). 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 составляет  $\sim 20-30$   $\mu\text{m}$ . Температура ленты измерялась микропирометром, точность измерения абсолютной температуры составляла  $\sim 15$  K, а однородность температуры вдоль ленты была лучше чем  $\pm 5$  K. В непирометрической области температура оценивалась линейной экстраполяцией пирометрической кривой.

Алюминий напылялся однородно на всю поверхность ленты из специального, сконструированного нами протяженного источника, основанного на предварительном растворении алюминия в объеме тугоплавкого металла и его последующей десорбции. После тренировки источника в напыленных слоях не регистрировалось никаких Оже-пигов, кроме пиков алюминия. Использовались Оже-пик Al с  $E = 68$  eV, а для иридия — либо триплет Оже-пигов с  $E = 154, 162, 171$  eV (далее ВЭ-пик), либо низкоэнергетический пик с  $E = 54$  eV (далее НЭ-пик); данные, представленные на всех рисунках в настоящей работе, относятся к нему. За интенсивность Оже-сигналов в обоих случаях принимался полный размах пиков от нижнего до верхнего выброса (peak-to-peak).

Имелась возможность абсолютной калибровки плотности потока алюминия. Для этого рядом с иридиевой лентой и параллельно ей помещалась лента из рения, причем можно было поочередно позиционировать их в фокусе входной линзы призменного энергоанализатора для измерения Оже-спектра. Поток алюминия калибровался по времени образования ПА ReAl в согласии с результатами нашей работы [6]. Точность калибровки по оценкам составляла  $\pm 20\%$ .

Для изучения десорбции рядом с рабочей Ir-лентой и параллельно ей устанавливалась вспомогательная лента из того же материала так, что ее рабочая поверхность была направлена на рабочую поверхность основной ленты под углом  $45^\circ$ . Подробно методические тонкости описаны в работе [18].

### 3. Оже-спектроскопия алюминия на поверхности иридия

Оже-пик металлического алюминия с энергией  $E = 68$  eV перекрывается с небольшим Оже-пиком иридия и располагается на спаде мощного Оже-пика иридия с энергией 54 eV [19]. Для получения истинного значения Оже-сигнала алюминия из измеренного пика вычитается Оже-сигнал иридия. Его начальное значение составляет  $\sim 18\%$  от НЭ-пика металла с  $E = 54$  eV,

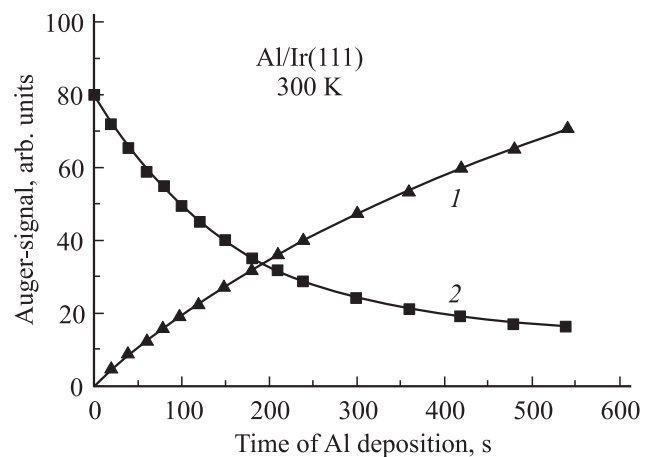
причем мы пренебрегаем возможными различиями в степени экранировки обоих пиков одной и той же пленкой алюминия. Тогда, если  $I_{\text{mes}}$  — измеренная амплитуда пика с энергией 68 eV,  $I_{LE}$  — амплитуда Оже-пика иридия с  $E = 54$  eV, а  $\delta$  — степень экранировки этого пика ( $\delta < 1$ ), величину истинного Оже-пика алюминия можно рассчитать по формуле

$$I_{Al} = I_{\text{mes}} - (0.18\delta I_{LE}). \quad (1)$$

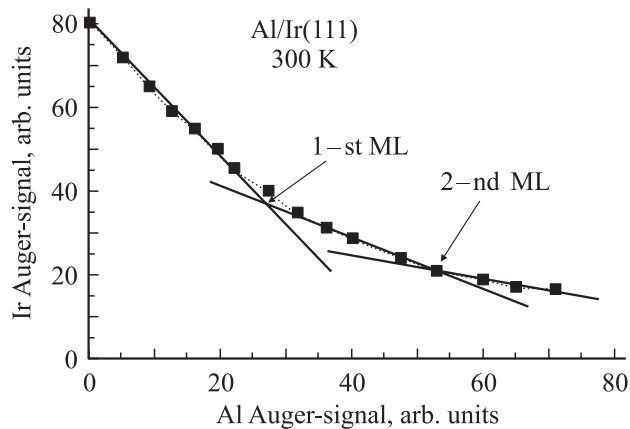
Все представленные далее результаты, касающиеся алюминия, получены путем вычитания вклада Оже-пика иридия из экспериментально измеренного пика с энергией 68 eV по формуле (1). Никаких изменений формы или энергетического положения Оже-пика алюминия в процессе его напыления на иридий замечено не было.

### 4. Напыление алюминия на иридий при комнатной температуре

Данные по напылению алюминия на иридий при комнатной температуре приведены на рис. 1 (кривые 1 и 2). Четко видны тенденции к неограниченному затуханию Оже-сигнала иридия и росту с насыщением Оже-сигнала алюминия. На начальном участке рост Оже-сигнала Al носит линейный характер. Перестройка кривой в координаты  $I_{Al}-I_{Ir}$  по широко используемой в электронной спектроскопии методике, представленная на рис. 2, показывает послойный рост по меньшей мере трех слоев, моменты начала роста которых обозначены на графике стрелками. Первый монослой экранирует НЭ-пик иридия в  $\sim 2.1$  раза, а ВЭ-пик — в 1.3–1.4 раза; второй слой экранирует НЭ-пик иридия в  $\sim 2$  раза, т.е. практически так же. Время напыления первого слоя 180 s, второго слоя 360 s, т.е. в 2 раза больше. Все это указывает на послойный рост пленки алюминия на иридии при комнатной температуре.



**Рис. 1.** Изменения Оже-сигналов алюминия (1) и иридия (2) при напылении Al на Ir(111) постоянным потоком при  $T = 300$  K. Плотность потока алюминия  $\nu = (4.7 \pm 0.9) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .



**Рис. 2.** То же, что и на рис. 1, в координатах зависимости Оже-сигнала иридия от Оже-сигнала алюминия. Изломы кривых соответствуют началу заполнения следующего атомного слоя.

Однако отношение Оже-сигнала алюминия в монослое к Оже-сигналу алюминия при толщине пленки в два слоя равно 0.46, т.е. несколько меньше, чем можно было бы ожидать при строго послойном росте и степени экранировки 2. В самом деле, при этом вклад нижнего слоя в суммарный Оже-сигнал составлял бы 50% от вклада верхнего слоя и вычисленное выше отношение равнялось бы 0.66. Видимо, реальный механизм роста близок к послойному, но не в полной мере ему соответствует.

Какова же абсолютная концентрация алюминия  $N_{\text{Al}}^{\text{ML}}$  в таком монослое? Полагая, что все упавшие на поверхность атомы Al остаются на ней (обычная ситуация при адсорбции металла на металл), эту концентрацию можно определить, умножив плотность потока на время, требуемое для формирования монослоя. Как оказалось,  $N_{\text{Al}}^{\text{ML}} = (8.1 \pm 1.6) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

## 5. Напыление алюминия на иридий при повышенных температурах (1300 и 1100 K)

Совершенно иначе протекают процессы при напылении Al на иридий при повышенных температурах. Изменения Оже-сигналов адсорбата и подложки при напылении алюминия на иридий при 1300 K представлены на рис. 3. Видно, что напыление при 1300 K на начальном этапе также приводит к линейному росту Оже-сигнала алюминия. Однако затем скорость роста Оже-сигнала замедляется и после достижения некоторой характерной концентрации  $N_{\text{Al}}^*$  ситуация меняется: теперь поверхностное покрытие остается постоянным, несмотря на непрерывное поступление атомов Al. При тех же временах напыления перестает меняться и Оже-сигнал подложки. Напыление при температуре 1100 K приводит практически к тому же состоянию адслоя почти за то же время, что и при 1300 K. Назовем

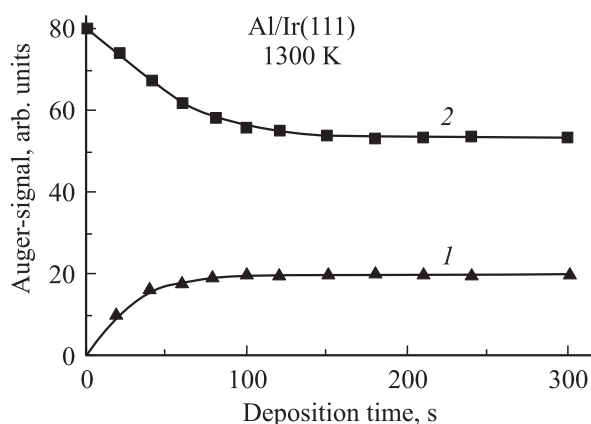
это состояние адсорбционного слоя высокотемпературным (ВТ). Оно характеризуется почти вдвое меньшей амплитудой Оже-сигнала алюминия по сравнению с низкотемпературным монослоем и экранирует НЭ-пик иридия лишь в  $\sim 1.5$  раза, а ВЭ-пик — меньше чем в 1.2 раза. Интересно, что вплоть до амплитуды Оже-пика Al, равной 0.5 от амплитуды при ВТ-состоянии, рост Оже-сигнала пропорционален времени напыления. Это свидетельствует о том, что все упавшие атомы Al остаются на поверхности. Затем рост существенно замедляется, и для образования ВТ-состояния требуется напыленная доза, в  $\sim 2.5$  раза превышающая необходимую для генерирования такого же Оже-сигнала из чисто поверхностных атомов.

Теоретически возможны два варианта.

1) ВТ-состояние чисто поверхностное, т.е. все атомы размещены в одном слое, но более редком, чем тот, что образуется при 300 K. При этом избыточные атомы алюминия растворяются в объеме металла, образуя твердый раствор, и, возможно, частично мигрируют на другую сторону ленты, как это наблюдалось при высокотемпературной адсорбции кремния на Ir(111) [20].

2) В приповерхностной области металла образуется объемный алюминид.

Оценим, реальна ли вторая возможность. В литературе описан ряд объемных алюминидов различного состава: от  $\text{Ir}_3\text{Al}$  до  $\text{Al}_3\text{Ir}$  [16]. Все эти соединения, даже наиболее обедненные алюминием, характеризуются достаточно малыми по сравнению с чистым металлом объемными концентрациями атомов иридия. В том случае, если бы такое соединение образовалось, Оже-сигнал иридия от него был бы пропорционален объемной концентрации атомов этого металла и оказался бы меньше, чем Оже-сигнал от чистого металла минимум в 2–3 раза. Так, при образовании объемного силицида  $\text{Ir}_3\text{Si}$ , очень похожего на алюминид, ВЭ Оже-сигнал иридия уменьшился в 2.5 раза, а не в 1.2, как в нашем случае. Следовательно, единственное возможное



**Рис. 3.** Изменения Оже-сигналов алюминия (1) и иридия (2) при напылении Al на Ir(111) постоянным потоком при  $T = 1300 \text{ K}$ . Плотность потока алюминия  $\nu = (9.5 \pm 1.8) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Интенсивности Оже-сигналов алюминия ( $I_{Al}^{Ir}$  и  $I_{Al}^{Re}$ ) в ПА рения и иридия

Подложки	Оже-сигнал алюминия в ПА	Оже-сигнал подложки в ПА	Оже-сигнал чистой подложки
Re(10 $\bar{1}$ 0)	62	20	26
Ir(111)	20	12	15

объяснение состоит в том, что наблюдаемое нами ВТ-состояние — это чисто поверхностное состояние, а избыток атомов Al растворился в объеме подложки и из-за малости объемной концентрации в твердом растворе не вносит заметного вклада в Оже-сигнал. По своему виду кривые напыления очень похожи на те, которые характеризовали образование поверхностных силицидов при высокотемпературном напылении кремния на W и Re в наших работах [21,22]. По аналогии адсорбционное ВТ-состояние, имеющее поверхностную концентрацию адсорбированных атомов  $N_{Al}^*$ , мы назвали поверхностным алюминидом.

Оценим концентрацию алюминия в ПА, для чего сравним ее с данными для ПА рения. Интенсивности Оже-сигналов адсорбата ( $I_{Al}^{Ir}$  и  $I_{Al}^{Re}$ ) и подложек в обоих случаях приведены в таблице. В качестве Оже-сигналов использованы ВЭ Оже-пик иридия и триплет рения с энергиями  $E = 162–177$  eV (peak-to-peak). Эталонное отношение коэффициентов элементной чувствительности между этими Оже-пиками составляет  $I_{Re}/I_{Ir} = 1.7$  [19] и соответствует отношению приведенных в таблице Оже-сигналов. Тогда

$$N_{Al}^* = N_{Al}^{Re} (I_{Al}^{Ir}/I_{Al}^{Re}).$$

Подставляя в эту формулу величину  $N_{Al}^{Re} = (1.6 \pm 0.3) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  из работы [6] и данные таблицы, получим  $N_{Al}^* = (4.20 \pm 0.15) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

## 6. Термическая десорбция алюминия

Термическая десорбция алюминия изучалась в специальных экспериментах, где рядом с рабочей лентой и параллельно ей устанавливалась вспомогательная иридиевая лента, которая подготавливалась к работе по той же процедуре, что и рабочая. Затем на нее навешивался кусочек алюминиевой фольги размером  $0.3 \times 1 \times 0.01$  mm, система откачивалась до СВВ, вспомогательная лента нагревалась, а десорбирующийся с ее поверхности алюминий регистрировался на поверхности рабочей ленты с помощью Оже-спектроскопии. Как оказалось, термическая десорбция алюминия активно протекает в интервале температур 1300–1500 К, а при 1600 К за времена порядка нескольких секунд весь алюминий десорбируется, образуя на рабочей ленте пленку толщиной в несколько десятков атомных слоев, и

дальнейшей его десорбции не происходит, видимо из-за истощения источника.

При температурах 900–1100 К весь алюминий, находящийся в виде навески, плавится и диффундирует в объем ленты, по-видимому частично образуя твердый раствор Al–Ir, а частично — объемный алюминид. При более высоких температурах становится возможной его термическая десорбция, при этом атомы алюминия выходят на поверхность и десорбируются с нее. Как показали прямые измерения с помощью ЭОС, в процессе десорбции на поверхности все время присутствует значительная концентрация адсорбированного алюминия, близкая к ПА.

Масс-спектрометрические измерения состава потока алюминия, десорбирующегося с иридия, в литературе отсутствуют. Имеются лишь данные, полученные в работе [7], о десорбции алюминия с поверхности рения, где показано, что более 98% алюминия десорбируется в виде атомов. Логично предположить, что и в нашем случае десорбция протекает в виде отдельных атомов Al.

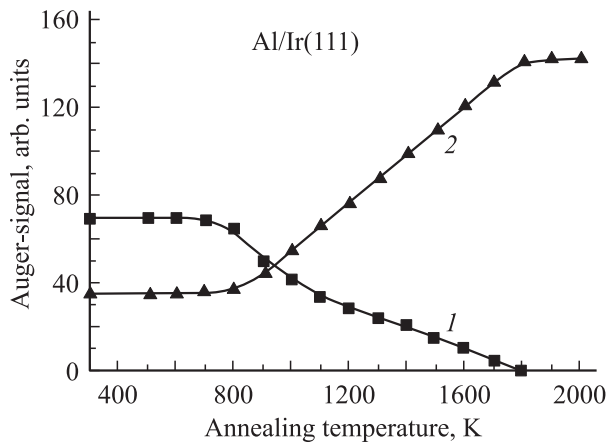
Считая, что процесс лимитируется термической десорбцией, т.е. что обмен атомами Al между поверхностью и объемом происходит быстрее, чем десорбция, можно исходя из температурного интервала оценить энергию ее активации  $E_{des}$ . Для оценки мы полагали, что все поверхностные атомы имеют равную вероятность десорбироваться, а поток десорбции с поверхности  $\nu_{des}$  может быть описан соотношением Аррениуса

$$\nu_{des} = N_{Al} C \exp[-E_{des}/kT], \quad (2)$$

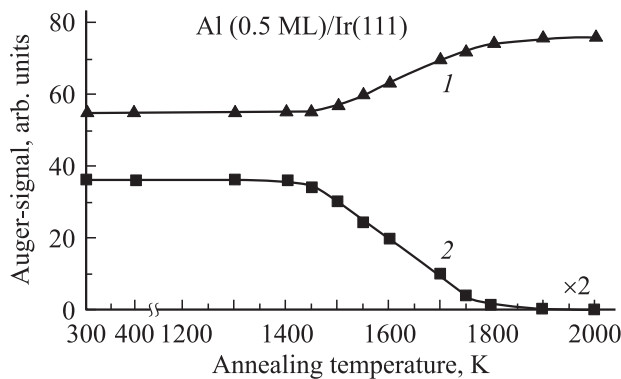
где  $N_{Al}$  — поверхностная концентрация атомов Al;  $C$  — предэкспоненциальный множитель (для оценки принималось, что  $C = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ). Время уменьшения плотности потока в  $e$  раз при изотермическом отжиге вспомогательной ленты давало среднее время жизни при данной температуре, из которого по формуле (2) определяли величину  $E_{des}$ . Она составила  $\sim 3.5–4.5$  eV.

## 7. Отжиг пленки алюминия, напыленной на иридий

На рис. 4 приведены изменения Оже-сигналов адсорбата и подложки при последовательном отжиге многослойной алюминиевой пленки, напыленной при комнатной температуре. Видно, что вплоть до 800 К оба Оже-пика неизменны, что указывает на отсутствие взаимопроникновения атомов адсорбата и подложки. При больших температурах происходит монотонное понижение Оже-сигнала алюминия и рост Оже-сигнала иридия. Сравнивая данные рис. 4 с данными, приведенными в предыдущем разделе, логично полагать, что при  $T < 1100–1200$  К имеет место растворение Al в иридии, возможно сопровождающееся образованием объемных алюминидов в приповерхностной области подложки, а



**Рис. 4.** Изменения Оже-сигналов алюминия (1) и иридия (2) при отжиге многослойной пленки алюминия ( $n \sim 3$  ML) на Ir(111). Время отжига в каждой точке 30 s.



**Рис. 5.** Изменения Оже-сигналов иридия (1) и алюминия (2) при отжиге субмонослойной пленки алюминия, напыленной на Ir(111) при комнатной температуре. Поверхностная концентрация атомов алюминия соответствует таковой в поверхностном алюминиде. Время отжига в каждой точке 30 s.

при более высоких температурах — термическая десорбция атомов Al. При  $T > 1800$  K алюминия на поверхности нет, а амплитуда Оже-сигнала иридия соответствует начальной (до напыления алюминия).

Представлялось интересным выяснить, изменится ли характер уменьшения Оже-сигнала алюминия, если вместо многослойной пленки отжигать ПА или субмонослойную пленку. Результат эксперимента по отжигу ПА представлен на рис. 5. Видно, что вплоть до 1450 K ПА стабилен, затем начинает медленно разрушаться и при  $T > 1900$  K Оже-сигнал алюминия не регистрируется, а Оже-сигнал иридия восстанавливается до прежнего уровня. Аналогично ведет себя субмонослойная алюминиевая пленка, созданная при 1300 K и составляющая 30% от ПА: она остается неизменной вплоть до  $T = 1500$  K, после чего Оже-сигналы закономерно изменяются, видимо вследствие десорбции.

Интересны данные по отжигу субмонослойной пленки, образованной при 300 K и имеющей концентрацию

алюминия, соответствующую ПА. Пленка оказывается стабильной вплоть до  $\sim 800$  K, затем Оже-сигнал алюминия медленно уменьшается, а сигнал подложки возрастает, что свидетельствует о начале разрушения пленки. При 1300 K дефицит алюминия на поверхности по сравнению с ПА составляет 25%, при 1500 K —  $\sim 30\%$ . Полная очистка от алюминия достигается при 1900 K. Видимо, эти данные указывают на то, что алюминий, растворившийся в объеме подложки при образовании ПА, важен для поддержания его термической стабильности в интервале 800–1500 K, так как в случае пленки, созданной при 300 K, такого растворенного алюминия нет.

При больших температурах термическая стабильность ПА определяется лишь хемосорбционными связями с поверхностью. Широкий интервал термической десорбции (почти 600 K) от момента ее начала до завершения указывает на сильную зависимость энергии активации этого процесса  $E_d$  от покрытия, видимо в силу постепенного ослабления роли латеральных взаимодействий при уменьшении покрытия. Исходя из температурного интервала можно оценить диапазон изменения этой энергии: при уменьшении покрытия от соответствующего ПА ( $\theta = 1$ ) до нуля  $E_d$  изменяется от  $\sim 4.5$  до  $\sim 5.7$  eV. Отметим, что здесь имеет место десорбция атомов Al с поверхности иридия, в то время как в предыдущем разделе происходила десорбция с поверхности ПА или объемного алюминида.

## 8. Образование двумерной графеновой пленки поверх ПА иридия

Двумерные графеновые пленки легко образуются на чистом иридии, радикально изменяя эмиссионные, химические и каталитические свойства поверхности. Как оказалось, ПА никак не препятствует образованию таких слоев: они растут по тому же механизму, что и на чистом иридии, а адсорбированные атомы алюминия оказываются под графеновым слоем, т.е. в интеркалированном состоянии [23]. Ранее в нашей работе [8] наблюдалось интеркалирование атомов алюминия под графеновую пленку, образованную на поверхности рения. Отметим, что наличие монослойной графитовой пленки, образованной поверх ПА, практически не изменяет температурного интервала разрушения этого соединения.

## 9. Обсуждение результатов

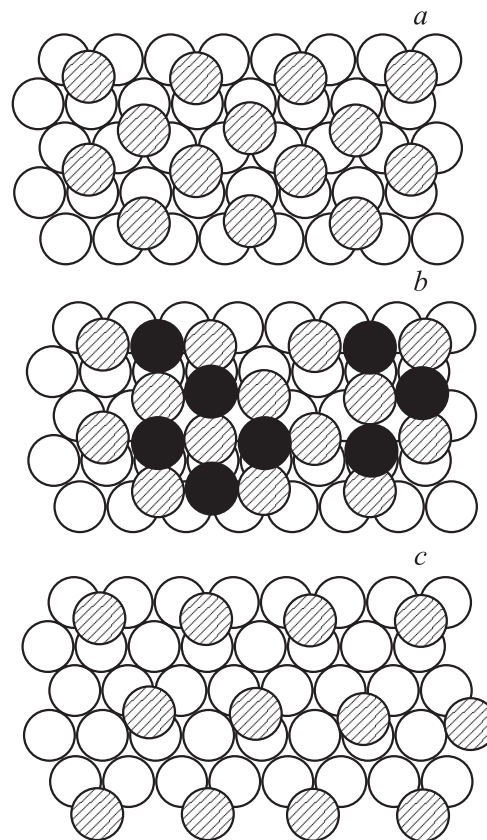
Обсудим полученные результаты. Интересно сравнить свойства изученной адсорбционной системы с тремя другими, имеющими много общих черт: Ag/Ir(111) [24], Si/Ir(111) [20] и Al/Re(10 $\bar{1}$ 0) [6,7].

Серебро и алюминий кристаллизуются в изоструктурные решетки, постоянные которых различаются менее

чем на 1%, а сами атомы очень близки по размерам, но радикально различаются по химическим свойствам. Так, атомы Ag не растворяются в иридии, не образуют поверхностных соединений и десорбируются с поверхности в узком температурном интервале 1100–1200 К. Видимо, образование сильных химических связей с атомами алюминия при их проникновении в объем иридия компенсирует затраты энергии на деформацию решетки, что не имеет места в случае серебра.

Адсорбция алюминия на иридии и рении протекает во многом подобно, особенно при высоких температурах (1100–1300 К): на обеих подложках образуется ПА, а избыточные атомы Al растворяются в объеме с формированием твердого раствора. Основные различия связаны с составом ПА: на рении растет обогащенный алюминием ПА состава ReAl, тогда как на иридии — обедненный ( $\text{Ir}_4\text{Al}$ ). Нам представляется, что это различие связано в первую очередь не со свойствами самих металлов, использованных в качестве подложки, а с кристаллогеометрическими свойствами представленных на поверхности граней. На рении, кристаллизующемся как ГПУ-структура, это бороздчатая грань ( $10\bar{1}0$ ), представляющая собой большое число глубоких ямок, которые могут выступить в качестве сильносвязанных адсорбционных положений, способных реконструироваться или релаксировать с тем, чтобы дать место для большего числа атомов адсорбата. Наоборот, на иридии, имеющем ГЦК-структуру, на поверхность выходит гладкая плотноупакованная грань (111), которая в гораздо меньшей степени задает состав и структуру адсорбционного слоя, при этом существенно повышается роль отталкивательных латеральных взаимодействий между атомами адсорбата, препятствующих накоплению их на поверхности. Так, кремний, образующий богатые поверхностные силициды на вольфраме и рении (WSi и ReSi), формирует обедненный кремнием поверхностный силицид на гладкой грани иридия, состав которого определен нами в [20] как  $\text{Ir}_5\text{Si}$ . Логично ожидать, что подобным образом ведет себя и алюминий, так как объемные силициды и алюминиды тугоплавких металлов, в частности иридия, имеют близкие структуры и сходные свойства.

Механизмы роста адсорбционных слоев алюминия на Ir(111). Обсудим рост многослойной пленки алюминия на иридии при комнатной температуре. Как следует из приведенных данных, поверхностная концентрация алюминия в низкотемпературном монослое (и во втором слое) составляет  $N_{\text{Al}}^{\text{ML}} = (8.1 \pm 1.6) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . В то же время гипотетический плотноупакованный слой из атомов алюминия содержит их в концентрации  $N_{\text{cl-p}} = 1.38 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  [25], т. е. в 1.7 раза больше. Видимо строение монослоя задают не прямые химические связи между атомами алюминия, а структура посадочных мест. В самом деле, на поверхности грани (111) иридия присутствуют неглубокие трехкоординированные ямки с концентрацией, равной удвоенной концентрации поверхностных атомов:



**Рис. 6.** Модель расположения адсорбированных атомов алюминия (заштрихованные и темные шары) на грани (111) иридия в разных адсорбционных состояниях: *a* — низкотемпературный монослой, *b* — строительство второго слоя при 300 К (заштрихованные шары — атомы Al из первого слоя, темные шары — из второго), *c* — поверхностный алюминид.

$1.57 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  [26]. Эти ямки часто выступают в качестве адсорбционных центров на таких гранях [26]. Расстояние между соседними ямками составляет  $\sim 1.6 \text{ \AA}$ , что на  $\sim 45\%$  меньше, чем диаметр атома Al, равный  $2.86 \text{ \AA}$  [15]. Однако, занимая ямки через одну, атомы алюминия могут легко поместиться, причем как раз в концентрации, очень близкой к измеренной —  $7.95 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (рис. 6, *a*). Более того, для следующего слоя адсорбата они создадут глубокий потенциальный рельеф, который будет навязывать ему воспроизведение структуры и состава первого монослоя, что действительно наблюдается (рис. 6, *b*). В связи с тем, что грани (111) ГЦК-металлов очень трудно реконструируются, такая модель кажется весьма вероятной.

Приведенное выше рассмотрение позволяет еще раз вернуться к вопросу о составе ПА, концентрация адсорбата в котором была определена нами выше как  $N_{\text{Al}}^* = (4.20 \pm 0.15) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Как видно, эта величина почти в 2 раза меньше, чем концентрация адсорбата в монослое. Это позволяет приписать ПА стехиометрическую формулу  $\text{AlIr}_4$  по отношению к атомам иридия на нереконструированной грани (111). Возможная структу-

ра такого поверхностного соединения представлена на рис. 6, с. Отметим, что эта концентрация очень близка к концентрации адсорбата в поверхностном силициде на той же грани иридия ( $N_{\text{Si}}^* = (3.50 \pm 0.15) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ), которая была определена нами в [20].

Какова же физическая причина различия между монослоем, образующимся при комнатной температуре, и ПА? На наш взгляд, основное различие связано с диффузионной подвижностью атомов адсорбата. При комнатной температуре проникновение атомов алюминия в решетку подложки практически невозможно, и все упавшие на поверхность атомы остаются на поверхности. Они образуют сильные хемосорбционные связи с атомами подложки, давая значительный выигрыш в свободной энергии системы, с избытком компенсирующий ее потери из-за конфигурационного понижения энтропии при адсорбции. Однако с повышением концентрации атомов алюминия на поверхности этот выигрыш понижается из-за латерального расталкивания, и при некоторой концентрации вновь поступающему атому оказывается выгоднее начать строить второй слой, образуя хемосорбционные связи с уже осажденными ранее на поверхность атомами. Таким образом, концентрация алюминия в низкотемпературном монослое определяется закономерностями роста пленки.

При высокой температуре, когда образуется ПА, ситуация иная: адатом, попавший на поверхность, может как раствориться в объеме, так и остаться на поверхности. Концентрация в ПА определяется теперь выигрышем в свободной энергии, который получается при адсорбции (по сравнению с растворением). Как видно, разница в выигрыше в свободной энергии при растворении по сравнению с хемосорбцией достигается при существенно более низкой поверхностной концентрации. Следует учесть и тот факт, что вклад энтропийного члена существенно заметнее при  $T = 1300\text{--}1500 \text{ K}$ , чем при комнатной температуре, а этот член значительнее для двумерного адсорбционного слоя, чем для трехмерного твердого раствора. Таким образом, состав ПА определяется локальным равновесием с твердым раствором Al-Ir в приповерхностной области подложки, т.е. тем же процессом, что и состав объемного интерметаллида.

## 10. Заключение

Адсорбция алюминия на поверхности иридия при комнатной температуре приводит к послойному росту пленки, причем поверхностная концентрация атомов алюминия в первом и втором слоях определяется строением поверхности подложки. При высокотемпературной адсорбции (1100–1300 K) образуется высокотемпературное адсорбционное состояние, названное нами поверхностным алюминидом, разрушающееся только вследствие десорбции при  $T = 1500\text{--}1900 \text{ K}$ . По своим свойствам ПА весьма похож на поверхностный силицид, образующийся на той же подложке.

## Список литературы

- [1] G. Ceballos, M. Theis, Th. Palzer, M. Schick, G. Rangelov, K. Wandelt. *Surf Sci.* **331–333**, 952 (1995).
- [2] I.T. Wu, H.-S. Tao, E. Garfunkel, T.E. Madey, N.D. Shinn. *Surf Sci.* **336**, 123 (1995).
- [3] E. Kopatzki, H.G. Kech, J.P. Baikie, J. E. Meyer, R.J. Behm. *Surf Sci.* **365**, 101 (1996).
- [4] I.T. Wu, E. Garfunkel, T.E. Madey. *Surf Sci.* **365**, 337 (1996).
- [5] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *Письма в ЖТФ* **30**, 5, 46 (2004).
- [6] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *ФТТ* **44**, 7, 1332 (2002).
- [7] M. Parschan, K. Cristmann. *Surf Sci.* **347**, 63 (1996).
- [8] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *ФТП* **36**, 3, 295 (2002).
- [9] H. Oniski, H. Sahama, T. Aruda, A. Kawazu, Y. Iawasawa. *Surf Sci.* **381**, 300 (1997).
- [10] M. Kuhn, J.A. Rodrigues, J. Huber. *Surf Sci.* **365**, 78 (1996).
- [11] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *Письма в ЖТФ* **30**, 19, 72 (2004).
- [12] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Наук. думка, Киев (1981). 360 с.
- [13] В.Г. Самсонов, И.М. Виницкий. Тугоплавкие соединения. Справочник. Металлургия, М. (1976). С. 232–240.
- [14] Дж. Кемпбел. Современная общая химия. Мир, М. (1975). Т. 1–3. 550 с.
- [15] Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер. Химическая связь. Мир, М. (1980). 382 с.
- [16] Р.П. Элиот. Структуры двойных сплавов. Металлургия, М. (1970). Т. 2. 420 с.
- [17] N.R. Gall, S.N. Mikhailov, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *Surf Sci.* **191**, 185 (1987).
- [18] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *Письма в ЖТФ* **25**, 14, 57 (1999).
- [19] L.E. Duvic, N.C. McDonald, P.W. Palmberg, G.E. Rich, R.E. Weber. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Eden Prerie. Phys. Electron. Ind. (1976). 196 p.
- [20] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *Поверхность* **10**, 47 (1989).
- [21] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, С.Н. Михайлов, А.Я. Тонтегоде. *Поверхность* **5**, 7 (1987).
- [22] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *ЖТФ* **60**, 4, 125 (1990).
- [23] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *Int. J. Mod. Phys. B* **11**, 16, 1865 (1997).
- [24] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *ФТТ* **46**, 2, 360 (2004).
- [25] M.W. Roberts, C.S. McKee. *Chemistry of the Metal-Gas Interface*. Clarendon Press, Oxford (1978). P. 300–331.
- [26] И.Ф. Люксютов, А.Г. Наумовец, В.Л. Покровский. Двумерные кристаллы. Наук. думка, Киев (1988). 219 с.