

13.1

Поверхностное соединение при адсорбции Ве на W(100): определение абсолютной концентрации и свойства

© Е.В. Рутьков, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: afanaseva@ms.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 27 августа 2021 г.

В окончательной редакции 18 октября 2021 г.

Принято к публикации 19 октября 2021 г.

Показано, что адсорбция Ве на W(100) в области температур 900–1100 К приводит к образованию стабильного адсорбционного состояния, при формировании которого значительно уменьшается энергия активации растворения атомов Ве и все вновь поступающие атомы растворяются в объеме подложки. Абсолютная концентрация атомов Ве в этом поверхностном соединении определена с использованием разработанного нами специального гетерного сверхвысоковакуумного источника Ве методом электронной оже-спектроскопии. Оказалось, что эта концентрация составляет $(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ и соответствует стехиометрии WВе. При $T > 1100 \text{ K}$ пленка разрушается, и атомы Ве растворяются в объеме с энергией активации $\sim 3.5 \text{ eV}$.

Ключевые слова: адсорбция, поверхность, бериллий, вольфрам, твердый раствор.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.03.51977.19005

Элементы первого и второго периодов с s - и p -электронами являются наиболее распространенными примесями и технологически значимыми лигандами, определяющими свойства большинства переходных металлов и их сплавов. Адсорбция этих элементов на поверхности тугоплавких металлов позволяет прогнозировать основные свойства сплавов, так как именно внутренние поверхности (границы зерен) играют ключевую роль в физическом материаловедении [1–3]. Важнейший фактор — образование на поверхности специфических адсорбционных состояний, поверхностных соединений, которые на много порядков меняют скорости прохождения атомов через поверхностные диффузионные барьеры [4,5].

Бериллий является одним из наиболее перспективных элементов для аэрокосмической отрасли и лигандов в металлургии; его сплавы широко применяются в приборостроении и оборонной промышленности [6,7]. С физической и химической точек зрения бериллий — один из интереснейших элементов, сочетающих металлическую проводимость, малый атомный размер с очень высоким потенциалом ионизации ($\sim 9 \text{ eV}$), характерным для атомов неметаллов [8]. Особое значение имеет адсорбция бериллия на вольфраме, так как именно это сочетание широко используется как материал первой стенки в современных токамаках, в частности в ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor).

В литературе имеется ряд работ, посвященных адсорбционной системе Ве–W [9–14]. В экспериментальных работах [9,12,14] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследуются термостабильность нанометровых бериллиевых пленок и образование объемных соединений. Общим недостатком этих работ является отсутствие данных об абсолютных концентрациях

нанесенного бериллия, что связано прежде всего с технологическими сложностями его стабильного напыления в сверхвысоком вакууме. Настоящая работа посвящена определению абсолютной концентрации атомов бериллия на W(100).

Опыты проводились в сверхвысоковакуумном электронном оже-спектрометре высокого разрешения ($\Delta E/E \sim 0.1\%$) [15]. Образцами служили тонкие ленты из вольфрама размером $50 \times 1 \times 0.02 \text{ mm}$ с работой выхода $e\phi = 4.65 \text{ eV}$, что соответствует грани (100), причем поверхность однородна по работе выхода. По данным дифракционной рентгеновской спектроскопии степень выхода грани составляла $\sim 99.5\%$.

Бериллий напылялся из специально разработанного источника, основанного на растворении атомов Ве в иридии и его последующей термодесорбции. Конструкция источника будет описана в отдельной публикации.

На рис. 1 показано изменение интенсивности оже-сигналов Ве ($E = 104 \text{ eV}$) и W ($E = 163 \text{ eV}$) при напылении Ве постоянным потоком на W(100) при $T = 1100 \text{ K}$. Видно, что рост оже-сигнала Ве почти линейный, а при $t \geq 70 \text{ s}$ интенсивность сигнала достигает насыщения („полочка“). Аналогичные кривые с выходом на „полочку“ наблюдались и при изменении температуры вольфрамовой ленты в диапазоне 900–1100 К.

Можно ожидать, что аналогично другим адсорбатам, например Si, P, S, C, O, образующим с вольфрамом поверхностные соединения (ПС) стехиометрии WX (X — атом адсорбата) [4], бериллий также образует ПС с вольфрамом. Линейный рост концентрации атомов Ве при напылении, независимость формы кривой от T , а также слабая экранировка оже-сигнала W (в 1.8 раза) указывают на то, что все напыленные атомы Ве остаются на поверхности, как это было и с атомами Si, P и S,

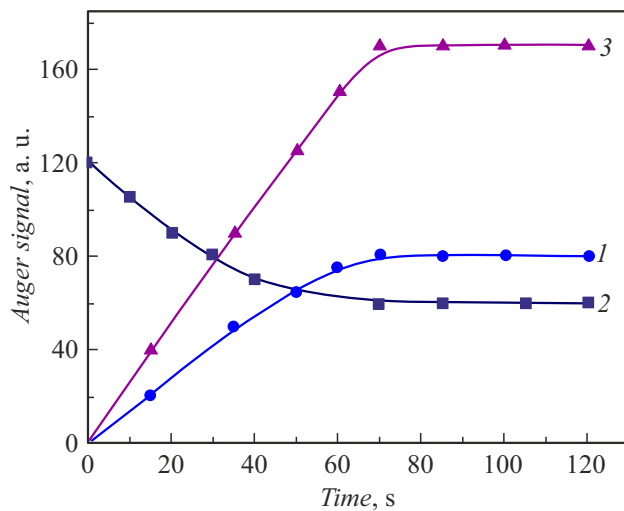


Рис. 1. Изменение интенсивности оже-сигналов бериллия (1), вольфрама (2) и фосфора (3) в зависимости от времени при адсорбции бериллия или фосфора в соединении PCl_3 на $\text{W}(100)$ при $T = 1100$ К.

т.е. он действительно формирует стабильное адсорбционное состояние, аналогичное ПС.

Для определения абсолютной концентрации напыленного Ве в ПС мы провели сравнение интенсивности его оже-сигнала с оже-сигналами других адсорбатов, атомы которых также располагаются строго на поверхности с известными, ранее определенными концентрациями. Для этого были использованы атомы Р и Si.

Динамика адсорбции фосфора на той же вольфрамовой ленте при $T = 1100$ К представлена на рис. 1 (кривая 3). Для этого использовались молекулы PCl_3 : при $T > 1000$ К молекулы разваливаются, хлор в виде Cl_2 десорбируется, а фосфор остается на поверхности вольфрама, образуя ПС стехиометрии WP , где $N_{\text{W}} = N_{\text{P}} = 1 \cdot 10^{15} \text{ atom/cm}^2$ [16]. Из атласа интенсивностей оже-спектров химических элементов для случая электронной оже-спектроскопии (ЭОС) [17] следует, что фосфор примерно в 2.1 раза лучше „чувствуется“ методом ЭОС, чем бериллий. Из рис. 1 (кривые 1 и 3) видно, что интенсивность оже-сигнала фосфора ($E = 120$ eV) в 2.05 раза выше, чем у бериллия ($E = 104$ eV). Близость оже-пиков по энергии и использование единой подложки позволяет проводить прямое сравнение их интенсивностей, не учитывая вклад обратнорассеянных электронов. Поэтому можно, видимо, утверждать, что концентрация атомов Р и Ве на $\text{W}(100)$ в поверхностных соединениях одинакова, а следовательно, бериллий на вольфраме образует ПС типа WBe , где $N_{\text{Be}} = (1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{15} \text{ atom/cm}^2$.

Аналогичный опыт был повторен с использованием в качестве калибровочного стандарта ПС кремния на W [5]. Из прямого сравнения интенсивностей оже-сигналов I_{Si} ($E = 92$ eV) и I_{Be} была получена величина

$I_{\text{Si}}/I_{\text{Be}} = 3.4 \pm 0.2$, что хорошо согласуется с величиной из атласа спектров элементов $I_{\text{Si}}/I_{\text{Be}} = 3.5$ [17].

Таким образом, на $\text{W}(100)$ бериллий при адсорбции в области температур 900–1100 К образует ПС стехиометрии WBe .

Рассмотрим термостабильность ПС бериллия с вольфрамом. На рис. 2 показано изменение интенсивности оже-сигнала Ве и W при отжиге ПС WBe . Видно, что при $T > 1100$ К соединение разрушается, и при $T = 1400$ К поверхность полностью свободна от бериллия, при этом интенсивность оже-сигнала W восстанавливается до прежней величины (кривая 2 на рис. 2). Уход Ве с поверхности может быть связан как с десорбцией бериллия, так и с его растворением в объеме вольфрама. Чтобы разрешить этот вопрос, применяли дополнительную вольфрамовую ленту, расположенную на расстоянии ~ 20 мм под углом 45° к рабочей ленте. На дополнительной ленте при $T = 1000$ К формировали ПС WBe , далее образец нагревали. Ожидаемые продукты десорбции наблюдались на рабочей ленте методом ЭОС только при нагреве дополнительной ленты выше 2400 К. Поэтому уход атомов бериллия с поверхности при $T = 1400$ К связан только с растворением Ве в объеме подложки.

На рис. 3 показана кинетика изменения интенсивности оже-сигнала Ве и W при растворении бериллия в вольфраме при $T = 1300$ К. Если воспользоваться известным выражением для времен жизни τ адатомов на поверхности $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$ [18] и положить $\tau_0 = 10^{-13}$ с, то можно оценить величину энергии активации перехода атомов Ве с поверхности в объем вольфрама: $E = 3.5\text{--}3.7$ eV, при этом наблюдается слабая концентрационная зависимость $E = f(N_{\text{Be}})$. Эта величина E хорошо согласуется с рассчитанной теоретически для грани (100) W в работе [13].

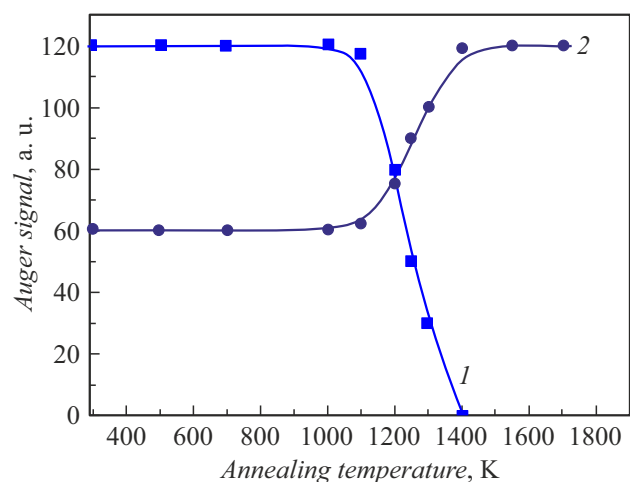


Рис. 2. Изменение интенсивности оже-сигналов бериллия (1) и вольфрама (2) при отжиге поверхностного соединения WBe при различных температурах. Время отжига в каждой температурной точке 30 с.

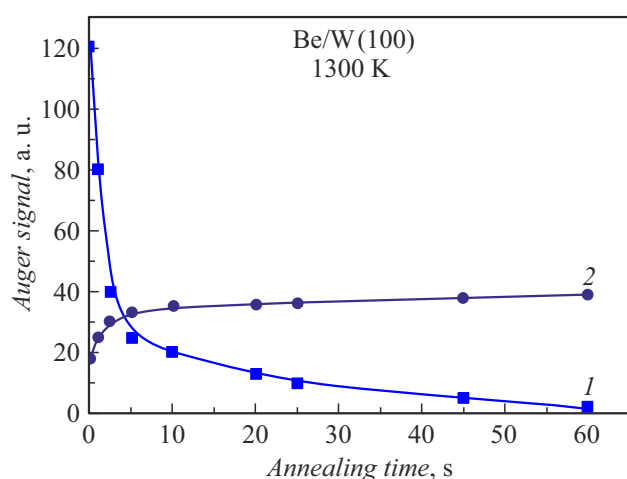


Рис. 3. Изменение интенсивности оже-сигналов бериллия (1) и вольфрама (2) в зависимости от времени при отжиге поверхностного соединения WBe при $T = 1300$ К.

Как показано в наших работах [4,5], образование ПС связано с тем фактом, что на поверхности металлов (W) имеются центры с предпочтительной по величине химической связью с адсорбатом, которые и занимают в первую очередь. Только после их заполнения поступающие атомы начинают либо растворяться в объеме металла (Si, C), либо десорбироваться (S, P, O) [4,5], причем энергия активации соответствующего процесса меняется резко, вызывая изменения скорости соответствующего процесса в сотни тысяч и миллионы раз. В случае Ве, видимо, наблюдается схожая ситуация. Опыты показали, что если адсорбировать атомы Si при $T = 1000$ К на ПС WBe (все сильносвязанные центры заняты атомами Ве), то кремний не накапливается на поверхности и сразу переходит в растворенное состояние. Отметим, что поверхностные соединения вступают в химические реакции с атомами других веществ [19]. В нашей работе, например, напыление атомов Ве в количестве $N_{\text{Ве}} = 1 \cdot 10^{15}$ atom/cm² на ПС WSi при $T = 1000$ К приводило к полному замещению атомов Si, которые растворяются в объеме вольфрама.

Таким образом, показано, что напыление атомов Ве на поверхность W(100) приводит к образованию специфического адсорбционного состояния — поверхностного соединения, аналогичного тем, которые образовывали на W(100) атомы Si, S, P, C и O. С помощью специально разработанного нами гетерного сверхвысоковакуумного источника и метода электронной оже-спектроскопии определена абсолютная концентрация Ве в этом состоянии, что позволило воссоздать физическую картину протекающих процессов и использовать грань (100) W в качестве „калибровочной“ поверхности для многих атомов, в том числе и для Ве. Можно предположить, что аналогичные ПС с участием Ве будут образовываться и на других подложках, особенно стабильных и с выраженным атомным рельефом.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Д. Мак Лин, *Границы зерен в металлах* (Металлургиздат, М., 1960). [D. McLean, *Grain boundaries in metals* (Clarendon Press, Oxford, 1957)].
- [2] M. Guttman, D. McLean, in *Interfacial segregation*, ed. by W.C. Johnson, J.M. Blakely (American Society for Metals, Metal Park, Ohio, 1979), p. 261–347.
- [3] A. Atkinson, *J. de Phys. Coll.*, **46**, C4-379 (1985). DOI: 10.1051/jphyscol:1985441
- [4] Н.Р. Галль, Е.В. Рутыков, А.Я. Тонтегоде, *Рос. хим. журн.*, **47** (2), 13 (2003).
- [5] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль, Е.В. Рутыков, С.Н. Михайлов, А.Я. Тонтегоде, *Письма в ЖТФ*, **12** (9), 565 (1986).
- [6] В. Эспе, *Технология электровакуумных материалов* (Госэнергоиздат, М.-Л., 1962), т. 1.
- [7] B.N. Kolbasov, V.I. Khripunov, A.Yu. Biryukov, *Fusion Eng. Des.*, **109-111** (Pt A), 480 (2016). DOI: 10.1016/j.fusengdes.2016.02.073
- [8] Г.Ф. Силина, Ю.И. Зарембо, Л.Э. Бертина, *Бериллий, химическая технология и металлургия* (Атомиздат, М., 1960).
- [9] A. Wiltner, Ch. Linsmeier, *J. Nucl. Mater.*, **337-339**, 951 (2005). DOI: 10.1016/j.jnucmat.2004.08.021
- [10] L. Chen, I. Sukuba, M. Probst, A. Kaiser, *Nucl. Mater. Energy*, **16**, 149 (2018). DOI: 10.1016/j.nme.2018.06.021
- [11] L. Chen, D. Süß, I. Sukuba, M. Schaperl, M. Probst, Th. Maihom, A. Kaiser, *Nucl. Mater. Energy*, **22**, 100731 (2020). DOI: 10.1016/j.nme.2020.100731
- [12] A. Wiltner, C. Linsmeier, *New J. Phys.*, **8**, 181 (2006). DOI: 10.1088/1367-2630/8/9/181
- [13] A. Allouche, A. Wiltner, C. Linsmeier, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 355011 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/35/355011
- [14] Ch. Linsmeier, K. Ertl, J. Roth, A. Wiltner, K. Schmid, F. Kost, S.R. Bhattacharyya, M. Baldwin, R.P. Doerner, *J. Nucl. Mater.*, **363-365**, 1129 (2007). DOI: 10.1016/j.jnucmat.2007.01.224
- [15] В.Н. Агеев, Е.В. Рутыков, А.Я. Тонтегоде, Н.А. Холин, *ФТТ*, **23** (8), 2248 (1981).
- [16] Н.Р. Галль, Е.В. Рутыков, А.Я. Тонтегоде, *Письма в ЖТФ*, **26** (12), 31 (2000). [N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, *Tech. Phys. Lett.*, **26** (6), 510 (2000). DOI: 10.1134/1.1262894].
- [17] *Handbook of Auger electron spectroscopy* (Physical Electronics Industries, Edina, 1976).
- [18] Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов, *Поверхностная ионизация* (Наука, М., 1969). [E.Ya. Zandberg, N.I. Ionov, *Surface ionization* (Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem, 1971)].
- [19] Н.Р. Галль, Е.В. Рутыков, А.Я. Тонтегоде, *Письма в ЖТФ*, **30** (19), 72 (2004). [N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, *Tech. Phys. Lett.*, **30** (10), 832 (2004). DOI: 10.1134/1.1813724].