12,13

Взаимодействие атомов Ве с поверхностью грани (111) Ir

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

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

Поступила в Редакцию 21 февраля 2022 г. В окончательной редакции 21 февраля 2022 г. Принята к публикации 24 февраля 2022 г.

Показано, что атомы бериллия при напылении на поверхность грани (111) Іг в области температур 1100–1250 К образуют поверхностное химическое соединение стехиометрии Іг₃Ве с концентрацией адсорбированного бериллия $N_{\rm Be} = 5 \cdot 10^{14}$ cm⁻², после чего вновь напыляемые атомы бериллия растворяются в объеме металла. Само поверхностное соединение Іг₃Ве разрушается за счет растворения бериллия в области температур 1250–1400 К с энергией активации, возрастающей от 3.2 eV до 3.7 eV с падением концентрации Ве. При T > 1400 К включается канал термической десорбции. Образование поверхностного соединения Іг₃Ве существенно понижает энергетический барьер *E* для растворения атомов Ве в объеме иридия на $\Delta E > 1.7$ eV.

Ключевые слова: иридий, бериллий, поверхностные химические соединения, растворение, объемные интерметаллиды.

DOI: 10.21883/FTT.2022.06.52411.293

1. Введение

Адсорбция атомов *s*- и *p*-элементов на поверхности переходных металлов и начальные стадии их взаимодействия с подложкой интересны в научном и важны в практическом планах. Эта тема значима для многих отраслей науки: физики твердого тела, физики и химии поверхности, химии твердого тела, физического материаловедения, физики фазовых переходов [1,2].

Ранее показано [3,4], что взаимодействие многих р-элементов с гранями тугоплавких металлов, имеющими выраженный атомный рельеф, например, гранями (100) ОЦК- и ГПУ-решеток, приводит к образованию специфических адсорбционных состояний, ведущих себя как поверхностные химические соединения (ПС): поверхностные карбиды, силициды, сульфиды. При своем образовании ПС существенно трансформируют свойства поверхности, в частности, открывая последующим напыляемым атомам доступ в объем подложки, в растворенное состояние, за счет резкого снижения диффузионного барьера для этого процесса [4]. Видимо, именно образование ПС на внутренних поверхностях твердого тела, таких как границы зерен, определяют различия между физико-химическими свойствами обычных и сверхчистых материалов [5].

Бериллий является одним из наиболее перспективных элементов для аэрокосмической отрасли, его сплавы широко применяются в металлургии, приборостроении, оборонной промышленности [6,7], 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 ($\sim 9 \, {\rm eV}$), характерный для атомов неметаллов, и отрицательное сродство к электрону. Он имеет замкнутую *s*-оболочку, не образует димеров и кластеров, и химически взаимодействует только с сильными окислителями.

Адсорбция бериллия на металлах, в основном, на вольфраме, изучалась в ряде работ [8–12]. В работах [11,12] показано, что он, так же как и *р*-элементы, образует ПС с гранями (100) W и (1010) Re. Однако вопрос об образовании таких соединений с гладкими гранями остается нерешенным. Настоящая работа посвящена высокотемпературному взаимодействию бериллия с атомно-гладкой и термически стабильной поверхностью Ir(111).

2. Методы эксперимента

Опыты проводились в сверхвысоковакуумном электронном оже-спектрометре высокого разрешения ($\Delta E/E \sim 0.1\%$). Использование призменного энергоанализатора [13] позволяло иметь большое расстояние (~ 74 mm) между образцами и энергоанализатором, что, в свою очередь, позволяло без потерь чувствительности получать оже-спектры ленточных образцов, нагретых вплоть до 2500 К. Это было важно, т.к. позволяло анализировать состав поверхности непосредственно в условиях протекания изучаемых процессов, а не после остывания образца.

Первичный электронный пучок с энергией $1800 \, eV$ и током $\sim 5 \, \mu A$ облучал рабочую поверхность образцов

площадью 1 mm², с которой производили сбор ожеэлектронов. В установке имелся модуль, позволяющий реализовать комбинированный метод термоэлектронной эмиссии и поверхностной ионизации [13].

Образцами служили тонкие ленты из иридия, имеющие размеры $50 \times 1 \times 0.02 \,\mathrm{mm}$, нагреваемые прямым пропусканием тока. Очистка лент от примесей, в основном, от углерода, осуществлялась по стандартной методике путем последовательного отжига лент в атмосфере кислорода при давлении $\sim 10^{-5}$ Torr и температуре 1500 К и в сверхвысоком вакууме при 2100 К. После такой очистки методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС) на поверхности регистрируются только ожепики иридия. При очистке текстура прокатки сменяется текстурой рекристаллизации, и на поверхность выходит грань (111), ее степень ориентации по данным рентгеновской дифракции составляла ~ 99.5% [13]. Работа выхода поверхности иридия составляла $e\phi = 5.75 \, \text{eV}$, что соответствовало грани (111) [14]. Поверхность иридия была однородной по работе выхода с точностью $\pm 0.05 \, \text{eV}.$

Бериллий напыляли путем сублимации бериллиевых лент, закрепленных на вольфрамовых и на рениевых лентах, нагреваемых прямым пропусканием тока и находящихся на расстоянии ~ 20 mm от рабочих лент.

Для правильного понимания физической картины на поверхности иридия с адсорбированным бериллием при изменении температуры рядом с рабочей лентой на расстоянии ~ 20 mm под углом ~ 45° располагалась такая же иридиевая лента с небольшими бериллиевыми навесками из тонкой фольги. Опыты с этой лентой позволяли разделять процессы ухода адсорбата с поверхности либо путем термодесорбции, либо путем растворения в объеме металла (см. далее).

Температуру образцов определяли оптическим микропирометром при $T \ge 1100$ 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.

3. Адсорбция атомов Ве при *T* = 300 К на lr(111)

На рис. 1, а показано изменение интенсивности оже-сигналов Ве (E = 104 eV, кривая I) и Ir (E = 154-171 eV, кривая 2) от времени напыления бериллия на Ir(111) при T = 300 K постоянным потоком. Видно, что при $t \ge 260 \text{ s}$ интенсивность ожесигнала бериллия перестает изменяться, а интенсивность ожесигнала бериллия падает до уровня шумов прибора. Это значит, что на поверхности образуется пленка Ве толщиной пять-шесть атомных слоев, т.е. равная двум-трем длинам свободного пробега для используемых оже-электронов — толщина, которую "чувствует" метод ЭОС [15], при этом отсутствие ожесигнала подложки говорит о сплошности бериллиевой



Рис. 1. Изменение интенсивности оже-сигнала Be (1) и Ir (2) в зависимости от времени адсорбции Be (a) и зависимость интенсивности оже-сигнала Ir от оже-сигнала Be (b) при напылении Be на грань (111) Ir при T = 300 K.

пленки. Этот опыт позволяет оценить плотность v потока атомов бериллия, поступающего на поверхность. В наших опытах $v = (5-6)N_{\rm m}t^{-1}\,{\rm cm}^{-2}{\rm s}^{-1}$, где $t = 260\,{\rm s}$, а $N_{\rm m} \approx 10^{15}\,{\rm cm}^{-2}$ — концентрация атомов бериллия в гипотетическом плотноупакованном монослое [16].

На рис. 1, *b* показана та же зависимость, но перестроенная в координатах $I_{\rm Ir} = f(I_{\rm Be})$. Как видно, все точки укладываются на одну прямую, свидетельствуя об отсутствии послойного роста и о формировании т.н. "simultaneous multilayer", т.е. моды роста, реализуемой при очень малых миграционных длинах адсорбата [17].

4. Отжиг пленки Ве на lr(111)

На рис. 2 показано изменение интенсивности ожесигнала Ве (1) и Ir (2) при отжиге бериллиевой пленки толщиной приблизительно три слоя, образованной при 300 К. Видно, что в области 300–700 К пленка стабильна (рис. 2). При $T \approx 1100-1200$ К наблюдается "полочка", скорее всего, связанная с образованием объемного



Рис. 2. Изменение интенсивности оже-сигнала Be (1) и Ir (2) в зависимости от температуры подложки при отжиге пленки бериллия толщиной приблизительно три слоя, образованной на Ir(111), при T = 300 K. Время отжига в каждой точке 30 s.



Рис. 3. Упрощенная иллюстрация процессов взаимодействия атомов Ве с нагретым иридием: *1* — подложка Ir, *2* — пленка Ве, *3* — объемные соединения Ве с Ir, *4* — поверхностное химическое соединение Ir₃Be, *5* — растворенные атомы Be.

соединения Ве с Ir (см. следующие разделы статьи). Отметим, что дополнительное напыление атомов Ве в области температур, соответствующей "полочке" на рис. 2 при $T = 1150 \,\mathrm{K}$ не меняет интенсивность ожесигнала ни бериллия, ни иридия, что связано, видимо, с прорастанием объемных соединений Ве с Ir вглубь подложки, что слабо чувствуется методом ЭОС. Специальные опыты по прямому наблюдению за бериллиевыми навесками на иридии показывают, что навески "исчезают" при нагреве подложки до $T \approx 900 - 1000$ K, а на их месте формируются области с пониженным коэффициентом черноты. При этом "исчезновение" навесок не связано с десорбцией бериллия, т.к. поверхность рабочей иридиевой ленты, куда могли бы поступать атомы Ве, остается свободной (чистой) от бериллия. Лишь при нагреве вспомогательной ленты выше 1500 К иридий начинает работать как источник атомов бериллия. Поэтому уменьшение интенсивности оже-сигнала бериллия при T > 800 К и рост интенсивности ожесигнала иридия можно связать с растворением бериллия в объеме металла (рис. 2).

Если воспользоваться известным выражением для времен жизни частиц на поверхности $\tau = \tau_0 \exp[E_1/kT]$ [18] и положить величину предэкспоненциального множителя $\tau_0 \approx 10^{-13}$ s, то для $T \approx 800$ K и характерного времени процесса $\tau \approx 1$ s получим энергию активации растворения Ве в иридии, когда на поверхности несколько слоев адсорбата, $E_1 \approx 2$ eV.

Таким образом, разумно предположить, что при отжиге нескольких слоев адсорбата или бериллиевых навесок в области средних температур T = 800-1100 K образуются объемные соединения бериллия с иридием (рис. 3). Анализ этих соединений не входит в задачу настоящей работы.

5. Напыление Ве на Ir(111)при T = 1200 K

На рис. 4 показано изменение интенсивности ожесигнала Ве (1) и Іг (2) при напылении Ве на Іг(111) при T = 1200 К. Ввиду слабого изменения высокоэнергетических оже-пиков иридия (E = 154-171 eV) в этих опытах регистрировали более интенсивный оже-сигнал низкоэнергетического пика иридия (E = 54 eV). Видно, что для $t \ge 50$ s оже-сигналы стабилизируются. Аналогичные результаты получаются при напылении бериллия на иридий в области температур подложки в диапазоне 1100–1250 К. Слабое влияние данного бериллиевого покрытия даже на низкоэнергетический оже-сигнал иридия говорит о малой поверхностной концентрации Ве в этих опытах.

Отсутствие термодесорбции атомов бериллия говорит о том, что напыление бериллия при t > 50 s приводит к растворению атомов Ве и накоплению их в объеме подложки. Используя оценочную плотность потока атомов Ве ν (см. выше), можно оценить и концентра-



Рис. 4. Изменение интенсивности оже-сигнала Ве (1) и Ir (2) при напылении бериллия на Ir(111) при T = 1200 K.

цию бериллия, соответствующую "полочке" на рис. 4: $N_{\rm Be} = \nu t \approx (5 \pm 2) \cdot 10^{14} \, {\rm at} \cdot {\rm cm}^{-2}$. Отметим еще раз, что дополнительное напыление атомов Ве при значениях концентрации, соответствующих "полочке" на рис. 4 при $T = 1200 \, {\rm K}$ приводит к растворению вновь поступающих атомов в объеме металла — иридий "работает" в этом случае как накопитель атомов Ве.

6. Поверхностное химическое соединение Ве с Ir(111)

Ранее в наших работах [19–23] показано, что при средних температурах на таких металлах как W(100), Re(1010) Мо(100) адатомы Si, P, S, O, C образуют поверхностные химические соединения (ПС) стехиометрии WSi, ReSi, WP, МоС и т.д. Назовем соединение Ве с иридием также поверхностным химическим соединение и определим его стехиометрию. Для этого в одном опыте сравнивали интенсивности *I* оже-сигналов бериллия из ПС WBe, где $N_{\rm Be} = 1 \cdot 10^{15}$ at/cm² [12] и из ПС Ве с иридием.

Оказалось, что $I_{\rm Be/Ir} \approx 0.5 I_{\rm Be/W}$, а следовательно, $N_{\rm Be/Ir} = 0.5 N_{\rm Be/W} = 5 \cdot 10^{14}$ at/cm². С учетом того, что поверхностная концентрация атомов иридия для грани (111) составляет $N_{\rm Ir} = 1.5 \cdot 10^{15}$ at/cm², мы имеем дело с ПС стехиометрии Ir₃Be. Зная кристаллогеометрию грани (111), разумно предположить, что атом Be в поверхностном соединении Ir₃Be занимает "ямку" между тремя атомами иридия.

На рис. 5 представлен KVV оже-спектр бериллия из ПС Ir₃Be, а также оже-пики иридия (E = 54 eV и E = 154-171 eV). По своей форме спектр бериллия близок к тому, который наблюдался в работе [11] при образовании ПС бериллия на рении: также присутствует плечо при энергии E = 87 eV, которое отсутствует в случае многослойной пленки бериллия [24].

Отметим, что если растворение атомов бериллия из толстой пленки на иридии или после образования Ir₃Be наблюдается при $T \ge 800$ K с энергией активации растворения $E_1 \approx 2 \text{ eV}$, (см. выше), то пленка Be, соответствующая ПС Ir₃Be, стабильна вплоть до E = 1250 K (рис. 4). Оценим энергию активации растворения, соответствующую этой температуре, так, как это было сделано выше: $\tau = \tau_0 \exp[E_2/kT]$. Для T = 1250 K, $\tau_0 = 10^{-13}$ s, $\tau \approx 1$ s получим $E_2 \approx 3.2$ eV. На самом деле эта энергия может быть и больше, но при подъеме температуры выше 1400 K начинаются процессы десорбции бериллия с иридия (рис. 3). Иначе говоря, даже при $T \approx 1400$ K при малых покрытиях атом бериллия остается на поверхности, что соответствует энергии активации растворения $E_2 \ge 3.7$ eV.

7. Термостабильность ПС Ir₃Be

На рис. 6 показано изменение интенсивности ожесигнала Ве из ПС Ir₃Be при его отжиге. Видно, что



Рис. 5. Оже-спектры иридия (E = 54 eV), бериллия (E = 104 eV) и иридия (E = 154 - 171 eV) для ПС Ir₃Be.



Рис. 6. Изменение интенсивности оже-сигнала бериллия в зависимости от температуры отжига иридия. Начальное состояние соответствует ПС Ir₃Be. Время отжига в каждой точке 30 s.

при T > 1250 К интенсивность оже-сигнала падает, что связано с растворением бериллия в объеме подложки. При $T \ge 1450$ К бериллий полностью уходит с поверхности иридия, причем в этом интервале температур термическая десорбция уже становится заметной — прямые опыты по десорбции Ве с Ir описаны выше. Снова воспользуемся известным выражением для времен жизни $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$ [9], и, если положить $\tau_0 = 10^{-13}$ s, то можно оценить величину энергии связи Е адатомов Ве с Ir(111): E = 3.2-3.7 eV, в зависимости от концентрации Ве на поверхности. Возвращаясь к рис. 2, следует отметить, что наблюдаемая "полочка", с которой мы связываем образование объемного соединения Ве с Ir, соответствует заметному уменьшению оже-сигнала подложки (приблизительно в 1.6 раза), в то время как ПС Ir₃Be практически не влияет на высокоэнергетический оже-сигнал иридия. Таким образом, отжиг толстых пленок Ве на иридии проходит через стадию его растворения с образованием объемного соединения с иридием.

8. Обсуждение результатов

Представление о специфических соединениях на поверхности конденсированной фазы, т.е. поверхностных соединениях (ПС), было впервые введено в работах Дефо и Пригожина [25]. Имелись в виду химические соединения, способные существовать только на поверхности твердых тел и не обязательно имеющие какие-либо аналоги среди объемных соединений, состоящих из тех же компонентов. В работе Гуттмана и Маклина [26] этому важному термодинамическому понятию был придан более конкретный смысл: ПС уже трактовалось, как соединение поверхностных атомов металла с атомами адсорбата. Очень важным представляется четкое противопоставление ПС и начальных стадий роста объемных соединений, хотя экспериментально их не всегда легко разделить.

О поверхностных состояниях имеет смысл говорить тогда, когда их образование резко меняет физикохимические свойства поверхности, например, открывая путь для проникновения вновь поступающих атомов адсорбата в объем. При образовании ПС на гранях с выраженным атомным рельефом традиционная трактовка состоит в занятии атомами адсорбата мест с наиболее сильной связью, например ямок на гранях (100) ОЦК-металлов.

Но на грани (111) ГЦК, в частности иридия, этот подход заведомо не проходит. Видимо, в этом случае образование ПС означает существенную релаксацию атомов первого слоя подложки, которая резко снижает активационный барьер для растворения вновь поступающих атомов бериллия, открывая им дорогу в объем, в состояние твердого раствора.

Отметим, что отжиг многослойной пленки Ве при T = 1100 - 1200 К ведет к образованию начальных стадий объемного интерметаллида, в то время как атомы Ве, напыляемые поверх ПС при тех же температурах, уходят в объем, не накапливаясь в приповерхностной области. На наш взгляд, это связано с различием в величине потока растворяющихся атомов: при относительно малых потоках каждых атом движется в решетке подложки независимо, образуя твердый раствор. При больших потоках (растворении многослойной пленки) приповерхностные слои подложки вовлекаются в реакцию образования интерметаллида. Аналогичная картина наблюдалась нами ранее при адсорбции бериллия на (100)W и (1010)Re [11,12].

9. Заключение

Таким образом, показано, что на атомно гладкой грани (111) иридия напыление бериллия приводит к образованию поверхностного соединения (ПС) с составом Ir_3Be . При своем образовании это ПС существенно трансформирует физико-химические свойства поверхности, существенно снижая активационный барьер *E* для проникновения вновь поступающих атомов Ве внутрь подложки, в растворенное состояние более чем на 1.7 eV. Показано различие между ПС и начальными стадиями образования объемного интерметаллида, освещены физические причины наблюдаемых различий. Видимо, развитые представления могут быть справедливы и в отношении адсорбции других *s*- и *p*-элементов на гладких гранях металлов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- 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] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Изв. РАН. Сер. физ. 62, 16, 1980 (1998).
- [4] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. Appl. Surf. Sci. 93, 4, 353 (1996).
- https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00337-1
- [5] S. Clifford, Xu Guo-jib, C. Ingelbrecht, M.J. Pomeroy. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 480, 29 (2002).
- [6] International Programme On Chemical Safety (1990). "Beryllium: ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 106". World Health Organization. Retrieved 10 April 2011.
- [7] Г.Ф. Силина, Ю.И. Зарембо, Л.Э. Бертина. Бериллий, химическая технология и металлургия. Атомиздат, М. (1960). 120 с.
- [8] A. Wiltner, Ch. Linsmeier. J. Nucl. Mater. 337–339, 951 (2005). DOI: 10.1016/j.jnucmat.2004.08.021
- [9] A. Wiltner, C. Linsmeier. New J. Phys. 8, 181 (2006).
 DOI: 10.1088/1367-2630/8/9/181
- [10] 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). https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.01.224
- [11] Е.В. Рутьков, Н.Р. Галль. ФТТ **64**, *1*, 134 (2022). DOI: http://dx.doi.org/10.21883/FTT.2022.01.51842.190
- [12] Е.В. Рутьков, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль. Письма в ЖТФ 48, 3, 21 (2022).

DOI: http://dx.doi.org/10.21883/PJTF.2022.03.51977.19005

- [13] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Int. J. Mod. Phys. B 11, 16, 1865 (1997).
- [14] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Наук. думка, Киев (1981). 338 с.
- [15] Т.А. Карлсон. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Машиностроение, Л. (1981). 432 с.

- [16] M.W. Roberts, C.S. McKee. Chemistry of the Metal–Gas Interface. Clarendon Press, Oxford (1978). 594 p.
- [17] G.E. Rhead, M.-G. Barthès, C. Argile. Thin Solid Films 82, 201 (1981). DOI: 10.1016/0040-6090(81)90444-2
- [18] Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. Поверхностная ионизация. Наука, М. (1969). 432 с. [E.Ya. Zandberg, N.I. Ionov. Surface Ionization. Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem (1971).].
- [19] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов. Письма в ЖТФ **20**, *18*, 65 (1994).
- [20] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов. ФТТ 38, 8, 2541 (1996).
- [21] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Письма в ЖТФ 30, 5, 46 (2004).
- [22] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Письма в ЖТФ 26, 12, 31 (2000).
- [23] N.R. Gall, E.V. Rut'kov. Physics and Application of Graphene — Experiments / Ed. by S. Mikhailov. Intech, Rijeka, Croatia (2011). P. 209–212.
- [24] Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Physical Electronics Industries, Edina (1976).
- [25] R. Defay, I. Prigogine, A. Bellmans, D.H. Everett. Surface tension and Adsorption. Willey and Son, N.Y. (1966). 274 p.
- [26] M. Guttmann, D. McLean. In: Interfacial Segregation / Ed. W.C. Johnson, J.M. Blakely. American Society for Metals, Metal Park, Ohio (1979). P. 261–347.

Редактор Е.Ю. Флегонтова