#### 12,13

# Электронная структура и термическая стабильность пленок Ве на поверхности грани (1010) Re

© 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 23 октября 2023 г. В окончательной редакции 30 октября 2023 г. Принята к публикации 31 октября 2023 г.

Показано, что атомы бериллия при напылении на поверхность грани (1010)Re при комнатной температуре образуют многослойную пленку, растущую по механизму "simultaneous multilayer". При прогреве эта пленка перестраивается, образуя при 800–1200 К объемный интерметаллид, а при более высоких температурах — поверхностное соединение ReBe. Энергия активации для реактивной диффузии атомов бериллия в рений составляет 2.2 eV. Перестройка пленки приводит к существенной трансформации формы Оже-линии бериллия, которая представляет собой мультиплет с энергиями 75, 87, 95 и 104 eV для многослойной пленки. Образование интерметаллида порождает пик с энергией 109 eV, а переход к поверхностному соединению снова приводит к образованию триплета, но уже с другими энергиями пиков: 81, 104 и 114 eV. Указанные трансформации Оже-сигнала могут быть использованы как "отпечатки пальцев" соответствующих физико-химических состояний бериллия на поверхности.

Ключевые слова: бериллий, рений, адсорбция, объемный интерметаллид, поверхностное соединение.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56778.236

#### 1. Введение

Взаимодействие атомов *s*- и *p*-элементов с поверхностью переходных металлов и начальные стадии их взаимодействия с подложкой интересны в научном и важны в практическом плане. Эта тема значима для физики и химии твердого тела, физики поверхности, физического материаловедения, физики фазовых переходов [1,2]. Именно процессы на внутренних поверхностях металлов, на границах зерен и субзерен определяют важнейшие механические свойства сплавов, такие как прочность, вязкость и твердость [3].

Ранее было показано [4,5], что взаимодействие многих р-элементов с гранями тугоплавких металлов, имеющими выраженный атомный рельеф, например, (100) ОЦКи 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 [4-6]. Видимо, именно образование ПС на внутренних поверхностях твердого тела, таких как границы зерен, определяют различия между физикохимическими свойствами обычных и сверхчистых материалов [7].

Бериллий — перспективный элемент для аэрокосмической промышленности и эффективный лиганд для получения сплавов специального назначения [8,9]. Изучение взаимодействие бериллия с поверхностью рения важно, так как характеризует стабильность сплавов, особенно при термических нагрузках, и технологичность их изготовления.

Бериллий сочетает металлическую проводимость, малый размер атома, но при этом он имеет очень высокий потенциал ионизации ( $\sim 9 \,\mathrm{eV}$ ), отрицательное сродство к электрону, что роднит его с неметаллами. Его электронная оболочка замкнута, в ней имеются только *s*-электроны. В химическом плане бериллий не образует димеров и кластеров, и взаимодействует только с сильными окислителями.

Адсорбция бериллия на металлах, в основном на вольфраме, изучалась в ряде работ [10–15]. В работах [13–15] показано, что он, как и *р*-элементы, образует поверхностные соединения с гранями (100)W, (1010)Re и (111)Ir Однако вопрос о стабильности многослойных пленок на других металлах (за исключением W) и о трансформации их электронной структуры при прогреве практически не изучен. Настоящая работа посвящена физико-химическим и электронным процессам при высокотемпературном взаимодействии бериллия с термически стабильной гранью (1010)Re.

#### 2. Методы эксперимента

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумном ( $p \approx 10^{-10}$  Torr) электронном Оже-спектрометре (ЭОС) высокого разрешения ( $\Delta E/E \approx 0.1\%$ ) с призменным энергоанализатором [16]. Это позволяло иметь большое расстояние (~ 74 mm) между образцами и входом в энергоанализатор и без потерь чувствительности получать Оже-спектры с ленточных образцов, нагретых вплоть до 2500 K, что давало возможность анализировать состав поверхности непосредственно в условиях протекания изучаемых процессов, а не после остывания образца.

Первичный электронный пучок с энергией 1800 eV и током  $\sim 5\,\mu\text{A}$  облучал рабочую поверхность образцов площадью 1 mm<sup>2</sup>, с которой производили сбор Ожеэлектронов, что обеспечивало минимизацию тепловой нагрузки от электронной пушки. В установке имелся модуль, позволяющий реализовать комбинированный метод термоэлектронной эмиссии и поверхностной ионизации для определения работы выхода поверхности образцов [16].

Образцами служили тонкие ленты из рения, размером  $50 \times 1 \times 0.02$  mm, нагреваемые прямым пропусканием переменного тока. Очистка лент от примесей, в основном от углерода, осуществлялась по стандартной методике путем последовательного отжига в атмосфере кислорода при давлении  $\sim 1 \cdot 10^{-6}$  Torr и температуре 1500 К и в сверхвысоком вакууме при 2300 К. После такой очистки на поверхности регистрируются только Оже-пики рения. При очистке текстура прокатки сменяется текстурой рекристаллизации, и на поверхность выходит грань (1010)Re; ее степень ориентации по данным рентгеновской дифракции составляла  $\sim 99.8\%$  [13]. Работа выхода поверхности рения составляла  $e\phi = 5.15 \,\text{eV}$ , что соответствовало названной выше грани [17]. Поверхность ленты была однородной по работе выхода с точностью  $\pm 0.05 \, \text{eV}$ .

Бериллий напыляли путем сублимации с Ве-ленты, расположенной параллельно рабочей ленте, для обеспечения однородности напыления. Температуру образца и напылителя 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) в пирометрической области была не хуже, чем  $\pm 5$  K. Для измерений использовали Оже-пики обоих элементов в дифференциальной форме; для Ве это пик KVV или KLL, энергия основного минимума составляла E = 104 eV; для рения использовался NOO-триплет с энергиями E = 161, 167 и 176 eV. Интенсивности Ожесигналов измерялись "peak-to-peak".

### 3. Экспериментальные результаты

#### 3.1. Напыление атомов Ве при $T = 300 \, \text{K}$ на (1010) Re

На рис. 1 показано изменение интенсивности Ожесигналов бериллия (1) и рения (2) от времени напыления бериллия на (10 $\overline{10}$ )Re при T = 300 K постоянным потоком. Видно, что при  $t \ge 600$  s интенсив-



**Рис. 1.** Изменение интенсивности Оже-сигналов Ве (*I*) и Re (2) от времени напыления бериллия на Re(1010) при T = 300 K постоянным потоком Be  $\sim 1.3 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>.



**Рис. 2.** Зависимость интенсивности Оже-сигнала Re от Оже-сигнала Be при напылении бериллия на Re(1010) при T = 300 K постоянным потоком Be  $\sim 1.3 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>.

ность Оже-сигнала бериллия практически перестает изменяться, а интенсивность Оже-сигнала рения падает более чем в 8 раз и оказывается на уровне шумов прибора. Это значит, что на поверхности образуется пленка Ве толщиной 5–6 атомных слоев, т.е. равная двум-трем длинам свободного пробега для используемых Оже-электронов: толщина, которую "чувствует" метод ЭОС [18]. При этом очень слабый Оже-сигнал подложки говорит о сплошности бериллиевой пленки. Этот опыт позволяет оценить  $v_{Be}$  — плотность потока атомов бериллия, поступающего на поверхность. В наших опытах  $v_{Be} = (5-6)N_M/t \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ , где t = 600 s, а  $N_M \approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  — концентрация атомов бериллия в гипотетическом плотноупакованном монослое [19].

На рис. 2 показана та же зависимость, но перестроенная в координаты  $I_{\text{Re}} = f(I_{\text{Be}})$ . Как видно, все точки графика хорошо аппроксимируются одной прямой линией



**Рис. 3.** Изменение интенсивности Оже-сигналов Ве (1) и Re (2) от температуры подложки при отжиге пленки бериллия толщиной ~ 7 слоев, напыленной на Re $(10\overline{1}0)$  при T = 300 K. Время отжига в каждой точке 30 s. На врезках — иллюстрация к процессам взаимодействия атомов Ве с нагретым до соответствующих температур рением.

с отсутствием изломов. Такой характер зависимости, а также отсутствие изломов на зависимостях рис. 1 позволяют исключить как послойный, так и островковый (по механизму Странского–Крастанова) рост пленки и указывают на формирование так называемого "simultaneous multilayer", т.е. моды роста, реализуемой при малых миграционных длинах атомов напыляемого адсорбата, которые прилипают к растущей пленке в том месте, куда они статистически попали при напылении [20] (врезка на рис. 3).

#### 3.2. Отжиг пленки Ве на (1010) Re

На рис. 3 показано изменение интенсивности Ожесигналов Ве (1) и Re (2) при отжиге бериллиевой пленки толщиной  $\sim$  7 слоев (интенсивность Оже-сигнала рения уменьшилась в 10 раз), напыленной при 300 K, а на рис. 4 — изменение формы Оже-пика бериллия при отжиге при различных температурах. Видно, что в области 300-800 K интенсивности Оже-сигналов адсорбата и подложки практически неизменны; также постоянной остается и форма Оже-спектра Ве (спектр 1 на рис. 4). Это свидетельствует о стабильности пленки.

При более высоких температурах отжига Оже-сигнал (800 - 1200 K)бериллия претерпевает значительные изменения как по интенсивности (рис. 3), так и по форме Оже-спектра (спектры 1-3 на рис. 4). Следует отметить, что при изменении формы Оже-линий бериллия, что отвечает его различным химическим состояниям, прямое сравнение интенсивностей Ожесигналов "peak-to-peak" не совсем корректно, как это ранее мы наблюдали для разных химических состояний углерода на металлах [21]. В этом же интервале температур (800-1200 К) интенсивность Оже-сигнала рения возрастает в 3 раза, что также свидетельствует о сильном изменении структуры адсорбированной пленки бериллия. Прямые опыты по термической десорбции Ве, описанные в работе [13], свидетельствуют, что десорбция Ве в этом интервале температур отсутствует; единственным механизмом ухода бериллия является его проникновение в объем подложки. Видимо, в этом температурном интервале доминирует реактивная диффузия адсорбата в приповерхностную область объема подложки с образованием объемного интерметаллида [22], причем часть бериллия остается на поверхности, а часть — встраивается в решетку образующегося соединения (рис. 3, врезка).

При  $T > 1300 \,\mathrm{K}$  Оже-сигнал бериллия снова существенно меняется (спектры 3 и 4 на рис. 4). Ожепик уширяется примерно на 6 eV и меняет форму полностью исчезает пик с энергией 95 eV и появляются пики с энергиями 81 и 114 eV. При температурах 1300-1600 К происходит очень значительное уменьшение Оже-сигнала бериллия. При этом форма Оже-линии бериллия остается неизменной (спектры 4-6 на рис. 4). В этой температурной области атомы бериллия активно десорбируются с поверхности. Следует отметить, что если полная очистка рения от бериллия в поверхностном соединении ReBe происходит при  $T \approx 1300 \,\mathrm{K}$  [13], то для вышеописанного опыта полная очистка от Ве происходит при  $T \approx 1700 \, \text{K}$  (рис. 3). Авторы связывают это наблюдение с тем, что при разрушении объемного интерметаллида атомы Ве переходят в состояние твердого раствора и "подпитывают" поверхностное соединение бериллия, через которое и происходит десорбция атомов с поверхности (рис. 3, врезка). Это и смещает температурный порог полной очистки рения от бериллия с 1300 до 1700 К. Действительно, чем толще пленка Ве, образованная при 300 К, тем более высокие температуры требуются для полной очистки рения от бериллия.

Для оценки энергии активации реактивного растворения Ве в рении можно воспользоваться формулой Френкеля для времен жизни частиц на поверхности  $\tau = \tau_0 \exp[-E/(kT)]$  [23]. Полагая величину предэкспоненциального множителя равным  $\tau_0 \approx 10^{-13}$  s [23], считая, что  $T \approx 800$  K, а характерное время процесса  $\tau \approx 10$  s, получим величину  $E \approx 2.2$  eV.

# 3.3. Трансформация формы Оже-линии Ве на (1010) Re

На рис. 4 показано изменение формы Оже-сигнала бериллия, измеренного с высоким разрешением, при отжиге Ве-пленки. Как видно, Оже-сигнал ведет себя достаточно неожиданно. Для многослойной пленки наблюдается широкий триплет с тремя минимумами — при энергиях 75, 95 и 104 eV, причем последний минимум доминирует по интенсивности.

Прогрев до 800 К приводит к существенной трансформации формы Оже-линии — см. спектры 1 и 2 на рис. 4.



**Рис. 4.** Изменение формы Оже-пика бериллия при прогреве многослойной пленки бериллия на грани Re(1010): *1* — 300, 2 — 800, 3 — 1200, 4 — 1350, 5 — 1450, 6 — 1500 К. 7 — Оже-спектр рения.

Пик с энергией 104 eV расщепляется на два — появляется дополнительный пик с энергий 109 eV. При этом низкоэнергетическая часть триплета остается неизменной, а общая ширина пика при появлении расщепления не изменяется и остается постоянной. Как говорилось выше, при этом существенно трансформируется структура пленки и образуется объемный интерметаллид. Разрушение интерметаллида при  $T \ge 1350$  K приводит к полному исчезновению пика с энергией 95 eV и появлению пика с энергией 81 eV. Отметим, что форма Ожеспектров 4-6 на рис. 4 соответствует поверхностному химическому соединению BeRe [13].

Важно также отметить, что при всей описанной выше трансформации формы Оже-линии бериллия форма триплета рения сохраняется строго неизменной (спектр 7 на рис. 4).

#### 4. Обсуждение результатов

Обсудим получившиеся результаты. Прежде всего отметим, что бериллий демонстрирует богатство форм Оже-спектров, которое ранее наблюдалось, например, у углерода [21].

Форма Оже-линии многослойной пленки (спектр 1 на рис. 4), напыленной при комнатной температуре, качественно совпадает с формой Оже-линии металлического бериллия, представленной в классическом атласе Оже-спектров [24]. Однако в спектре, представленном

17\* Физика твердого тела, 2023, том 65, вып. 12

в атласе Оже спектров [24], отсутствует пик с энергий 75 eV и очень слабо выражен пик с энергией 87 eV. Это может быть связано как с недостаточной разрешающей способностью спектрометра типа цилиндрическое зеркало, использованного в [24] (она составляла 0.25%), так и с различиями в атомной, а значит, и в электронной структуре металлического бериллия и семислойной пленки на поверхности рения. В самом деле, мода роста "simultaneous multilayer" создает высокодефектную пленку, структура валентной зоны которой может отличаться от таковой для сплошного кристалла бериллия. Напомним, что форма Оже-сигнала бериллия, KVV, определяется самосверткой структуры валентной зоны [18].

Рассмотрим интервал температур 800-1200 К. Трансформация формы Оже-линии бериллия в этом интервале, в первую очередь, появление пика с энергией 109 eV, т.е. сдвинутого на 5 eV по сравнению с пиком из металлической пленки, показывает, что в этом температурном интервале формируется новое химическое состояние атомов бериллия, отличное как от того, которое имело место в многослойной металлической пленке, так и от того, которое наблюдалось при более высоких температурах, где образуется поверхностное соединение ReBe. Наблюдаемая форма линии заставляет предположить, что в этом интервале на поверхности сосуществуют две различные фазы: металлическая пленка (она дает пик с энергией 104 eV) и, видимо, объемный интерметаллид, дающий пик с энергией 109 eV. С ростом температуры внутри названного выше интервала всё большая часть атомов бериллия встраивается в интерметаллид, что соответствует росту пика с энергией 109 eV по сравнению с пиком металлического бериллия (спектры 1, 2 на рис. 4).

Природа наблюдаемого энергетического сдвига до сих пор не ясна. Обычно такая величина сдвига характерна для ситуации, когда формируются соединения с сильным электроотрицательным атомом, например кислородом, фтором или углеродом. Однако в нашем случае ни одного из перечисленных атомов на поверхности нет, так как их Оже-пики не наблюдаются. Между тем электроотрицательности рения и бериллия близки [25].

Более вероятной представляется ситуация, в которой пик с энергией 109 eV обязан своим происхождением структуре заполненной части валентной зоны интерметаллида, которая на сегодня, к сожалению, пока не рассчитана и не измерена на чистом образце. В то же время, OVV Оже-пик рения, который должен был бы испытать трансформацию при таких условиях, не удается измерить, так как его энергия низка ( $\sim 30 \text{ eV}$ ) и он лежит на склоне очень интенсивного пика истинно вторичных электронов, перегружающего детектирующее устройство любого Оже-спектрометра.

Наконец, рассмотрим форму линии, соответствующую поверхностному бериллиду ReBe. Грань (1010) рения бороздчатая, атомы подложки располагаются на ней рядами [19]. Атомы бериллия, видимо, располагаются

между рядами; скорее всего, имеется определенная реконструкция или релаксация грани, как это обычно бывает при адсорбции.

Можно было бы предположить, что адсорбированные атомы бериллия не образуют химических связей между собой; тогда при формировании формы Оже-линии, процесс происходит только с участием электронов, принадлежащих каждому отдельному атому, т.е. пик будет иметь структуру KLL. Качественно, этой модели должен отвечать простой одиночный пик, близкий по форме к производной от гауссианы, без дополнительной структуры. Однако на практике мы имеет достаточно сложный тройной пик с энергиями 81, 104 и 114 eV, причем отношения интенсивностей этих пиков в спектре изменяются с уменьшением концентрации атомов на поверхности. Видимо, это означает, что формируется двумерная валентная зона для данного поверхностного состояния, ответственная за наблюдаемую форму Ожелинии. Интересно отметить, что схожая структура KVV Оже-линии бериллия наблюдается не только на рении, но и на других подложках, вольфраме [14] и иридии [15].

# 5. Заключение

Показано, что многослойные пленки бериллия на грани  $(10\overline{1}0)$  рения при прогреве проходят последовательные трансформации, в результате которых существенно изменяется структура KVV Оже-линии бериллия. Данная трансформация связана с перестройкой заполненной части валентной зоны поверхности, и может быть использована как эффективный индикатор физикохимического строения пленок.

#### 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 266, 2, 229 (1995).
  - https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06572-5
- [2] B. Witbeck, D.E. Spearot. J. Appl. Phys. **127**, *12*, 125111 (2020). https://doi.org/10.1063/5.0002036
- [3] M. Guttmann, D. Mclean. In: Interfacial Segregation / Eds W.C. Johnson, J.M. Blakely. Am. Soc. Met. Met. Park, Ohio (1979). P. 261.
- [4] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Изв. РАН. Сер. физ. **62**, *10*, 1980 (1998).
- [5] 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
- [6] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, 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).]
- S. Clifford, G.-J. Xu, C. Ingelbrecht, M.J. Pomeroy. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 480, 1, 29 (2002). https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)02043-5

- [8] International Programme On Chemical Safety (1990).
   Beryllium: ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 106.
   World Health Organization. Retrieved 10 April 2011.
- [9] Г.Ф. Силина, Ю.И. Зарембо, Л.Э. Бертина. Бериллий, химическая технология и металлургия. Атомиздат, М. (1960). 120 с.
- [10] A. Wiltner, Ch. Linsmeier. J. Nucl. Mater. 337–339, 951 (2005). https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.08.021
- [11] A. Wiltner, Ch. Linsmeier. New J. Phys. 8, 9, 181 (2006). https://doi.org/10.1088/1367-2630/8/9/181
- [12] 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
- [13] Е.В. Рутьков, Н.Р. Галль. ФТТ 64, 1, 134 (2022). http://dx.doi.org/10.21883/FTT.2022.01.51842.190 [E.V. Rut'kov, N.R. Gall. Phys. Solid State 64, 1, 130 (2022)].
- [14] Е.В. Рутьков, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль. Письма в ЖТФ 48, 3, 21 (2022).
  http://dx.doi.org/10.21883/PJTF.2022.03.51977.19005
  [E.V. Ruťkov, E.Y. Afanas'eva, N.R. Gall. Tech. Phys. Lett. 48, 2, 16 (2022).]
- [15] Е.В. Рутьков, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль. ФТТ 64, 6, 706 (2022). http://dx.doi.org/10.21883/FTT.2022.06.52411.293
   [E.V. Rut'kov, E.Y. Afanas'eva, N.R. Gall. Phys. Solid State 64, 6, 708 (2022)].
- [16] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Int. J. Mod. Phys. B 11, 16, 1865 (1997).

https://doi.org/10.1142/S0217979297000976

- [17] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Наук. думка, Киев (1981). 338 с.
- [18] Т.А. Карлсон. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Машиностроение, Л. (1981). 432 с. [Т.А. Carlson. Photoelectron and Auger Spectroscopy. Springer (1975)].
- [19] M.W. Roberts, C.S. McKee. Chemistry of the Metal-Gas Interface. Clarendon Press, Oxford (1978). 594 p.
- [20] G.E. Rhead, M.-G. Barthés, C. Argile. Thin Solid Films 82, 2, 201 (1981). https://doi.org/10.1016/0040-6090(81)90444-2
- [21] E.V. Rut'kov, N.R. Gall. Physics and Applications of Graphene–Experiments / Ed. S. Mikhailov. In Tech, Rijeka, Croatia (2011). C. 209.
- [22] Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под. ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. Мир, М. (1982). 576 с. [Thin Films — Interdiffusion and Reactions / Eds J.M. Poate, K.N. Tu, J.W. Mayer. Wiley-Interscience, N.Y. (1978). 578 p.].
- [23] Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. Поверхностная ионизация. Наука, М. (1969). 432 с. [Е.Ya. Zandberg, N.I. Ionov. Surface Ionization. Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem (1971)].
- [24] Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Physical Electronics Industries, Edina (1976).
- [25] C. Tantardini, A.R. Oganov. Nature Commun. 12, 1, 2087 (2021). https://doi.org/10.1038/s41467-021-22429-0

Редактор Е.В. Толстякова

2308