

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

На правах рукописи

УДК 539.219.3

ШПАГИН ВИКТОР ФЕДОРОВИЧ

УПОРЯДОЧЕННЫЕ ПЛЕНКИ ИЗОТОПОВ
ВОДОРОДА НА ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ
ГРАНЯХ (110) ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ.

01.04.04 - физическая электроника

████████████████████

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной
степени кандидата
физико - математических наук

КИЕВ - 1994.



537.5 AB 30.097

Диссертация является рукописью.

Работа выполнена в Институте физики АН Украины.

Научные руководители: доктор физико-математических наук
Панченко Олег Антонович,
кандидат физико-математических наук
Луцишин Павел Павлович.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Цзян Юрий Николаевич
кандидат физико-математических наук
Чуйков Борис Алексеевич.

Ведущая организация: Львовский университет им. И. Франко.

Автореферат разослан "19" А П Р. 1994 г.

Защита диссертации состоится "19" М А Я 1994 г.
в 15⁰⁰ часов на заседании Специализированного Совета
Д 016.04.01 при Институте физики АН Украины (252650, ДСП,
Киев-28, пр. Науки, 46).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
физики АН Украины.

Учёный секретарь
Специализированного Совета,
канд. физ.-мат. наук,

В. А. Ищук.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы. Молекула, захваченная поверхностью из газовой фазы, в процессе хемосорбции может сменить несколько состояний, называемых предсорбционными, каждое из которых отличается от предыдущих большей энергией связи с поверхностью. Обладая высокой подвижностью, предсорбционные состояния оказывают значительное влияние на процессы адсорбции и десорбции. Важным следствием их существования может оказаться формирование островков упорядоченной хемосорбированной фазы при температурах, когда подвижность и десорбция хемосорбированных частиц мала и упорядочение в рамках традиционно рассматриваемых механизмов Глаубера и Кавасаки практически невозможно. Особенность таких процессов развития порядка состоит в отсутствии равновесия в адсорбционной системе: скорость хемосорбции молекул промежуточного состояния значительно превосходит скорость обратных процессов. В этих условиях на поверхности развиваются так называемые агрегаты - двумерные адсорбционные образования, структура и вид которых существенно определяются природой участвующего предсорбционного состояния и подвижностью хемосорбированных частиц. Процесс агрегации широко распространён в природе. Наиболее успешные его исследования проводятся в статистической физике с начала 80-х годов, когда для изучения агрегатов была применена концепция и математический аппарат фракталов. Интенсивные теоретические исследования привели к обнаружению закономерностей кинетики роста (описано развитие агрегатов во времени, их распределение по размерам), получила ко личественное описание структура агрегатов. Однако, выводы теории чаще всего сравнивались с результатами машинного моделирования и требуют экспериментального подтверждения. Поскольку наиболее глубокому теоретическому анализу подвергались процессы агрегации в гипотетических двумерных системах на решётке, исследование упорядочения в адсорбированных плёнках представляются несомненно актуальными. В последние годы появился ряд сообщений о наблюдении агрегации адсорбированных атомов металла. Опубликованы и работы, в которых теоретически анализируется агрегация с участием подвижных предсорбционных состояний. Однако, экспериментального подтверждения существования таких процессов до сих пор нет. В значительной мере это связано со сложностью экспериментального обнаружения и

изучения промежуточных состояний.

Цель работы. Исследование предсорбционных состояний водорода (дейтерия) на грани (110) вольфрама и молибдена и их роли в процессе формирования агрегатов при криогенных температурах.

Научная новизна работы следует из основных положений и результатов, выносимых на защиту:

1. Адсорбции водорода на плотноупакованных гранях (110)W и (110)Mo при низких температурах соответствует многоступенчатый процесс, который включает в себя стадию промежуточных состояний.

2. Даже при $T < 4.2\text{K}$ молекулы, находящиеся в промежуточных состояниях, имеют заметную поверхностную подвижность. Энергия активации этих процессов в системах D_2 - (110)W $E_a = 73.9 \pm 9.0\text{K}$; H_2 - (110)W $E_a = 31.0 \pm 6.0\text{K}$; D_2 - (110)Mo $E_a = 12.7 \pm 2.8\text{K}$; H_2 - (110)Mo $E_a = 8.9 \pm 1.8\text{K}$.

3. Поверхностная подвижность имеет пороговый характер и наблюдается при сравнительно больших покрытиях. Она заключается в миграции молекул по второму слою над адсорбированными частицами.

4. Участие молекул подвижных промежуточных состояний (так называемых extrinsic состояний) приводит к развитию агрегатов адсорбата.

Практическая ценность работы. Полученные в диссертационной работе результаты углубляют наши знания о процессах с участием предсорбционных состояний и дают фактический материал для понимания закономерностей каталитических реакций с участием водорода на поверхности переходных металлов.

Апробация работы. Результаты работы представлялись на Всесоюзной конференции "Поверхность - 89" (Черноголовка, 1989 г.), IV Международной конференции по физике и технологиям тонких плёнок (Ивано-Франковск, 1993 г.), юбилейной конференции, посвящённой 50-летию Львовского университета (Львов, 1993 г.), XXII Международной конференции по эмиссионной электронике (Москва, 1994 г.), IV Международном симпозиуме по главным направлениям исследования и новым применениям тонких плёнок (Дрезден, 1994 г.).

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Ватаманюк В. И., Кундзіч А. Г., Луцишин П. П., Панченко О. А., Шапагин В. Ф. Кинетика фазовых переходов в адсорбированных на грани Mo(110) плёнках дейтерия при низких температурах. // Поверхность. 1990. Т. 11. С. 46.
2. Kundzich A. G., Lutsishin P. P., Panchenko O. A., Sologub S. V.,

2. Kundzich G., Lutsishin P.P., Panchenko O.A., Sologub S.V., Shpagin V.F. Diffraction of conduction electrons on deuterium film-covered metal surfaces. //Surf. Sci. 1991. V.248. P.207.
3. Lutsishin P.P., Panchenko O.A., Shpagin V.F. Hydrogen films at low temperatures. //Surf. Sci. 1992. V.278. P.218.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из трёх глав, введения и заключения, содержит 38 рисунков в тексте и библиографию из 126 наименований. Общий объём - 113 страниц.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ.

Во вступлении обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель работы, показана новизна работы и её практическое значение.

Первая глава носит обзорный характер. В ней изложены литературные данные о природе предсорбционных состояний и их влиянии на процессы адсорбции, десорбции, а также проанализированы достоинства и недостатки методов их исследования. Особое внимание уделено анализу литературы, посвящённой изучению роли промежуточных состояний в формировании кластеров упорядоченной фазы. В зависимости от места локализации на поверхности различают два типа предсорбционных состояний. Intrinsic расположены над свободными ячейками поверхностной решётки, extrinsic - над занятыми. В соответствии с этим формирование агрегатов может происходить за счёт переноса молекул к месту хемосорбции над чистыми либо над заполненными участками поверхности.

Агрегация в адсорбированных плёнках может наблюдаться при низких температурах в условиях стабилизации промежуточных состояний, когда вероятность десорбции молекул из предсорбционных состояний мала по сравнению с вероятностью миграции. При этом формирование упорядоченных кластеров возможно, когда хемосорбция молекул происходит вблизи их берегов.

Действительно, представим себе, что молекулы газовой фазы адсорбируются во втором слое, затем мигрируют по поверхности кластера и, наконец, хемосорбируются у его границы. Хемосорбция происходит в случайных местах, поэтому действие такого механизма приводит к развитию так называемых кластеров Идена - двумерных образований с гладкой границей и структурой, повторяющей структуру грани подложки. В этом случае выполняется соотношение $L \sim A^{1/2}$.

$K^{1/2}$, (L, A и K длина границы, площадь и количество частиц в теле кластера). Формирование таких кластеров проанализировано Беккером и Бен-Шаулом [1]. На первом этапе частицы из газовой фазы хемосорбируются в случайных местах на поверхности образца. По мере роста покрытия появляется возможность захвата молекул в extrinsic промежуточное состояние. Если длина пробега молекулы extrinsic состояния до момента десорбции D больше диаметра d растущего островка, вся поверхность кластера является "активной", т.е. практически все молекулы второго слоя хемосорбируются у берегов кластера. Поэтому скорость формирования агрегата определяется его площадью, величиной газокINETического потока на поверхность J и вероятностью прилипания на поверхности островка S_1 . В итоге скорость роста островка задана соотношением $K \sim JS_1 K$. С ростом температуры увеличивается вероятность испарения частиц из промежуточных состояний и величина D уменьшается. Развитие агрегатов в таком случае происходит за счёт стока и хемосорбции с вероятностью A_e тех молекул, которые находятся в "прибрежной" полосе шириной D. Соответственно, скорость роста кластеров задаётся соотношением $K \sim CK^{1/2}$, где C определён комбинацией величин $C \sim JS_1 A_e D$. Как показано в [1], при $D \ll d$ развитие кластеров описывается степенной функцией $K \sim Ct^2$, тогда как при $D \gg d$ их формирование происходит по более быстрому экспоненциальному закону $K \sim \exp(JS_1 t)$.

Конечно, развитие агрегатов с участием предсорбционных состояний не является единственным способом формирования упорядоченных структур. Как известно, фундаментальной причиной роста упорядоченных двумерных структур является латеральное взаимодействие частиц, адсорбированных на поверхности твёрдого тела. Поэтому важно подчеркнуть, что кинетика развития кластеров во времени, обусловленная адсорбцией молекул во втором слое, существенно определяется величиной газокINETического потока. В то же время рост зародышей новой фазы (1x1) в процессе фазового перехода после достижения соответствующей концентрации определяется только внутренними свойствами двумерной системы и её температурой и, таким образом, не зависит от скорости прихода новых частиц на поверхность образца.

Данная работа посвящена изучению агрегации с участием молекул

extrinsic предсорбционных состояний. Нами выбраны плёнки водорода (дейтерия) на гранях (110) вольфрама и молибдена, поскольку о возможности агрегации в этих системах свидетельствуют следующие факты:

а) показано существование физадсорбированного водорода при низких температурах, близких к температуре жидкого гелия [2];

б) в этом же интервале температур на вольфрамовом острие азтэлектронного микроскопа наблюдалось движение фронта хемосорбированного покрытия в "затенённую" область острия, что может свидетельствовать об участии молекул extrinsic промежуточного состояния в процессе так называемого "разворачивания коврика" и коррелированном характере хемосорбции [3].

Во второй главе описан метод исследования и условия решения задач настоящей работы. Работа выполнена с помощью метода статического скин-эффекта. К достоинствам этого метода следует отнести его неразрушающий характер: зондирование поверхности электронами проводимости металла не вносит возмущений в адсорбированную плёнку. Статический скин-эффект возникает в компенсированных металлах, когда объёмная электропроводность уменьшается с ростом приложенного магнитного поля и столкновения электронов с поверхностью приобретают особую роль. Явление скинирования постоянного электрического тока возникает в сильном магнитном поле, параллельном поверхности пластины, когда электроны, лежащие в пограничном слое порядка ларморовского радиуса, дрейфуют вдоль границы образца. При зеркальных отражениях это движение ограничено только объёмными столкновениями и их вклад в поперечную проводимость имеет тот же порядок величины, что и вклад объёмных электронов в отсутствие магнитного поля. Адсорбированные частицы, оказывая влияние на поверхностное рассеяние электронов, могут существенно уменьшать эффективный свободный пробег электронов и, как следствие, суммарную проводимость тонкого образца ($d < l$, где d - толщина пластины и l - средняя длина свободного пробега). Условия наблюдения статического скин-эффекта выполняются в магнитных полях $\sim 10 \text{ кГс}$ при $T < 30 \text{ К}$, когда $\omega_c \tau \gg 1$ (ω_c - циклотронная частота и τ - время релаксации электронов) и толщине пластины $\sim 100 \text{ мкм}$.

Измерения проводились в стеклянном приборе с базовым давлением 10^{-10} Торр , погружённом в гелиевый криостат. Источником постоянного магнитного поля служил сверхпроводящий соленоид, выполненный в виде катушек Гельмгольца. Во время эксперимента магнитное

поле оставалось постоянным и равным $H=10\text{кЭ}$. Образцы имели форму пластин с размерами $0,1 \times 3 \times 8$ мм. Одной из основных методических задач было расширение температурной области исследований адсорбционных систем в сторону низких температур. Для её решения была разработана и изготовлена вставка в криостат, позволявшая снизить температуру образца до $1,7\text{К}$. При использовании измерительных токов $I < 0,5\text{А}$ температура образцов была близка к температуре гелиевой ванны, однако с увеличением тока она могла варьироваться в пределах от $1,7\text{К}$ до 30К . Контроль температуры осуществлялся дифференциальной термопарой, приваренной электросваркой непосредственно к образцу, оловянный спай термопары погружался в гелиевую ванну. Для очистки поверхности образца в ходе эксперимента или отжига адсорбированной плёнки температура кристалла могла быть увеличена "вспышкой" до $T = 2500\text{К}$. Охлаждение стенок стеклянного прибора позволяло избежать неконтролируемого допыления водорода при остановках напыления в любой заданный момент. Газокинетический поток молекул на поверхность кристалла перекрывался затвором, который был изготовлен в виде шлифованной до оптического контакта пластины.

Образцы приготавливались следующим образом. Из массивного слитка W или Mo вырезались прямоугольные пластины с размерами $0,5 \times 3 \times 8$ мм. Точность ориентации грани (110) составляла 20 угловых минут. Окончательная толщина после механической шлифовки и электрохимической полировки в 3% растворе $NaOH$ составляла $0,1$ мм. Образцы подвергались вакуумной высокотемпературной очистке в атмосфере O_2 .

В третьей главе изложены результаты экспериментального исследования формирования упорядоченных плёнок изотопов водорода на гранях (110) вольфрама и молибдена при криогенных температурах.

Идеальная поверхность металла рассеивает электроны проводимости как бесконечная двумерная дифракционная решётка. Поэтому характер отражения электронов зависит от состояния поверхности и может быть зеркальным, если она совпадает с некоторыми основными кристаллографическими плоскостями и свободна от дефектов, в том числе от адсорбированных частиц. Адсорбция отдельных частиц повышает диффузный фон в рассеянии электронов на поверхности, но рост некоторых адсорбционных структур сохраняет их зеркальное отражение. В частности, зеркальное отражение электронов проводимости происходит от поверхности, покрытой адсорбированной плёнкой, структура которой повторяет структуру грани подложки. В соответствии

с этим методическая часть работы основана на анализе конкурирующих вкладов, которые возникают по мере увеличения концентрации случайно распределённых по поверхности образца адсорбированных частиц, увеличивающих диффузное отражение электронов, а также роста "зеркальных" структур, которые уменьшают диффузный фон.

Влияние адсорбции водорода на магнитосопротивление тонкой пластины молибдена приведено на рис. 1.

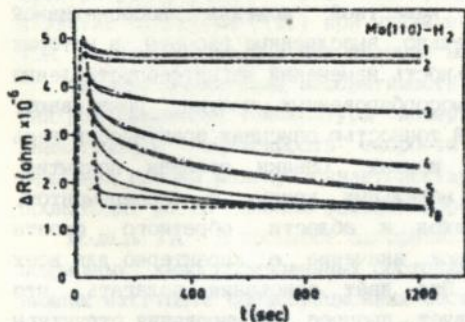


Рис. 1. Изменения магнитосопротивления пластины молибдена в процессе адсорбции водорода (пунктирная линия); релаксация магнитосопротивления после отключения потока на кристалл (сплошная линия); результаты моделирования влияния развития кластеров адсорбированных атомов водорода на магнитосопротивление образца (штрих-пунктирная линия).

адсорбированных атомов водорода на магнитосопротивление образца (штрих-пунктирная линия).

Измерения проводились при температуре жидкого гелия. (Для других изученных нами систем соответствующие кривые качественно не отличаются от приведенных на рис. 1). Видно, что напыление первых порций адсорбированных частиц приводит к росту магнитосопротивления образца, поэтому есть основания считать, что переднему фронту кривых соответствует формирование неупорядоченной плёнки адсорбата, напротив, обратному фронту соответствует конкурирующий процесс образования зеркальных с точки зрения рассеяния электронов проводимости двумерных структур. Возникает вопрос о механизме упорядочения и симметрии "зеркальной" системы. Как известно, в системе $H_2(D_2)-(110)Mo$ развивается лишь одна такая структура - (1×1) [4]. В системе $H_2(D_2) - (110)W$ картина неоднозначна, т.к. уменьшение магнитосопротивления при упорядочении может быть связано с формированием одной из двух зеркально отражающих электроны проводимос-

ти структур - (1x1) и (2x1) [4]. Какая из них "ответственна" за появление обратного фронта адсорбционных кривых легче понять, располагая данными о поверхностной концентрации водорода.

Из исследования кинетики упорядочения субмонослойных структур известно [4], что подвижностью атомов адсорбированного водорода на гранях (110) вольфрама и молибдена при температуре жидкого гелия можно пренебречь. Это позволяет предположить, что на ранних стадиях адсорбции формирование покрытия происходит путём хемосорбции налетающих молекул в случайных местах на поверхности. Такой процесс описывается известной моделью диссоциативной адсорбции Ленгмюра. Действительно, выполненные расчёты, в которых предполагалась пропорциональность изменений магнитосопротивления и изменений концентрации хемосорбированных частиц, показывают, что данная модель с хорошей точностью описывает практически весь передний фронт адсорбционных кривых. Оценки степени покрытия, сделанные из сравнения модельных кривых с экспериментом, указывают на то, что переход к области обратного фронта происходит при $\theta \sim 0.75$. Такое значение θ характерно для всех исследованных нами систем. Это даёт основания полагать, что обратному фронту соответствует процесс формирования структуры (1x1). Такой вывод подтверждается данными ДМЭ. Поэтому при дальнейшем изложении будем считать, что обратному фронту зависимости $\Delta R(t)$ соответствует развитие фазы (1x1) и это происходит при $\theta > 0.75$.

В работе рассмотрены два альтернативных механизма формирования упорядоченного монослоя, которые могут действовать при криогенных температурах: упорядочение в процессе фазовых превращений; упорядочение в процессе агрегации с участием подвижных предсорбционных состояний. Эти альтернативы обозначены соответственно как модель I, модель II, и проведено сравнение их следствий с результатами экспериментов.

Модель I. Можно предположить, что обратному фронту зависимости $\Delta R(t)$ соответствует область на фазовой диаграмме $T - \theta$ для исследуемых систем, где возможно развитие фазы (1x1).

В рамках модели I изменения магнитосопротивления в области обратного фронта кривых адсорбции и, соответственно, наблюдаемую в этой области релаксацию магнитосопротивления после остановки газокинетического потока на кристалл (см. рис. 1) можно объяс-

нить зарождением и ростом "зеркально" рассеивающих островков упорядоченной фазы адсорбата благодаря действию диффузионного механизма переноса атомов водорода. Действительно, релаксация магнитосопротивления после отключения потока молекул на кристаллы с хорошей точностью аппроксимируется на ранних стадиях степенной $\Delta R \sim C(Ts)t^X$, а на поздних стадиях логарифмической $\Delta R \sim \log(t)$ зависимостями, характерными для кинетики фазовых переходов. При этом область логарифмического роста достигается тем быстрее, чем выше температура образца. Кроме этого, нами наблюдалось замедление развития структуры (1x1) при увеличении температуры образцов выше 10К. В рамках модели I это явление можно объяснить её плавлением.

Однако, выявленная необратимость изменений магнитосопротивления при изменении температуры поверхности а также наблюдаемая значительная зависимость скорости роста структуры (1x1) от величины потока молекул свидетельствует о том, что упорядочение происходит не по законам фазовых переходов.

Модель II. В процессе адсорбции происходит заполнение неподвижных хемосорбированных состояний водорода (дейтерия) и подвижных extrinsic предсорбционных состояний. На первом этапе частицы из газовой фазы хемосорбируются в случайных местах на поверхности образца. По мере роста покрытия появляется возможность захвата молекул в extrinsic предсорбционное состояние. Эти молекулы в результате диффузионного блуждания пересекают границу хемосорбированного покрытия и переходят вблизи неё в основное состояние. Такой механизм адсорбции может приводить к развитию "зеркальных" кластеров. Зародышами для их образования могут служить одна или несколько расположенных рядом хемосорбированных частиц.

О возможности развития кластеров в процессе адсорбции свидетельствует наблюдаемая нами зависимость скорости образования упорядоченной структуры от температуры кристаллов, весьма низкая энергия активации процесса упорядочения а также значительная зависимость скорости его протекания от величины потока молекул на образец. Поэтому модель II принята в качестве основной рабочей гипотезы. Рассмотрим её следствия и сравним их с полученными в экспериментах данными.

Ключевым условием роста двумерных "зеркальных" структур является существование подвижных молекул, перемещающихся во

втором слое по поверхности зародыша. Ясно, что их десорбция может затормозить рост кластера. Длина пробега молекул до десорбции $D \sim (\omega_c/\omega_d)^{1/2}$ определяется конкурирующими вкладками двух процессов: миграцией частиц и их десорбцией. Вероятнее всего, ω_c и ω_d имеют аррениусовскую форму $\omega_c = V_c \exp(E_c/KT)$ и $\omega_d = V_d \exp(E_d/KT)$. При этом естественно предполагать, что энергия активации миграции E_c меньше, чем энергия активации десорбции E_d extrinsic предсорбционных состояний. Поэтому в области низких температур, когда $\omega_c > \omega_d$, температурная зависимость $D(T_s)$ в основном определяется температурной зависимостью поверхностной миграции частиц и, следовательно, росту T_s первоначально может соответствовать увеличение скорости образования двумерных структур. Однако, при дальнейшем увеличении T_s может происходить уменьшение D и, соответственно, замедление роста упорядоченных структур. Эти положения находят прямое экспериментальное подтверждение. Напыление на подложку, температура которой от эксперимента к эксперименту повышалась показало, что с ростом температуры наблюдается немонотонное изменение наклона кривой магнитосопротивления в области обратного фронта. Первоначальное его увеличение с ростом T_s можно интерпретировать как увеличение скорости роста двумерных кластеров водорода. Однако, по мере увеличения температуры последующее уменьшение его наклона может быть связано с замедлением роста островков из-за десорбции молекул extrinsic предсорбционного состояния. Более того, если напыление проводить на "горячую" поверхность ($T_s > 24K$), то развитие кластеров приостанавливается. При этом показано, что магнитосопротивление пластины в области переднего фронта кривой $\Delta R(t)$, а также высота максимума практически не зависят от температуры, при которой происходило напыление. Это указывает на отсутствие достаточно больших зародышей двумерных структур в этой области покрытий, поскольку этой части кривой соответствуют только случайно распределённые частицы водорода.

Беккер и Бен-Шаул [1] при рассмотрении развития кластеров исходят из предположения о большой скорости стока молекул второго слоя по сравнению со скоростью поступления новых из газовой фазы.

Это позволило им рассмотреть модель, в которой развитие островков после остановки газокинетического потока на их поверхность прекращается мгновенно. Однако, ясно, что выключение потока может и не приводить к немедленной остановке роста затравки: её дальнейшая эволюция может происходить в результате диффузии и стока частиц, уже накопленных на её поверхности. Из данных, приведенных на рис. 1, видно, что выход релаксационных зависимостей в насыщение действительно происходит тем быстрее, чем раньше перекрыт затвор и чем меньше размеры предполагаемой затравки. При малом среднем размере затравочных островков запас накопленных на поверхности подвижных молекул также относительно мал. По мере роста кластеров запас молекул во втором слое растёт и достигает величин, достаточных для того, чтобы заполнить всю поверхность "зеркальным" кластером. В этом случае поверхностное рассеяние электронов уменьшается до предела и его предельная величина, по-видимому, зависит от концентрации дефектов в "зеркальной" структуре: вакантных узлов, молекулярных включений, каких либо других нарушений периодической структуры кластеров. Именно поэтому дальнейшее увеличение средних начальных размеров затравки не приводит к дальнейшему уменьшению магнитосопротивления образца. Следует заметить, что изменения магнитосопротивления не связаны с уменьшением количества молекул в *extrinsic* предсорбционном состоянии, так как они не влияют на рассеяние электронов проводимости. Это вытекает из наших данных, которые свидетельствуют, что адсорбция водорода на поверхности, полностью покрытой упорядоченной атомарной структурой (1x1), не приводит к заметному изменению магнитосопротивления образцов. Упорядоченный монослой при этом получался в результате прогрева насыщенного при $T_s=4.2K$ покрытия до температуры $\sim 200K$.

В работе проведено моделирование развития кластеров и его влияния на релаксацию магнитосопротивления образцов. Модельные кривые приведены на том же рис. 1. Как видно, они с хорошей точностью описывают результаты эксперимента. При расчётах для простоты предполагалось, что затравочные островки имеют форму круга, а их поверхность в начальный момент равномерно покрыта подвижными частицами, сток и хемосорбция которых увеличивает размеры "зеркального" кластера, что в свою очередь обуславливает уменьшение поверхностного рассеяния электронов. Модельные кривые

являются решением диффузионного уравнения Фика для радиального случая [5], которое можно представить так:

$$\epsilon(t) = \left(1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\alpha_n^2}\right) \exp\left(-\frac{D'}{K_0 + \Delta K(t)} \alpha_n^2 t\right) \cdot \Delta \epsilon_{\text{нас}}$$

где $\epsilon(t)$ - изменение количества частиц на поверхности кластера; $\Delta \epsilon_{\text{нас}}$ - начальное количество молекул extrinsic промежуточного состояния на кластере; K_0 и $\Delta K(t)$ - величины, пропорциональные исходной площади кластера и её изменениям за счёт стока и хемосорбции частиц промежуточного состояния после отключения потока на кристалл; D' - величина, пропорциональная коэффициенту диффузии молекул extrinsic предсорбционного состояния по поверхности кластера, α_n - численные коэффициенты, известные из таблиц [5].

При совмещении экспериментальных и расчётных кривых предполагалось, что текущее значение магнитосопротивления образца $\Delta R(t)$, отсчитываемое от момента перекрытия затвора, пропорционально суммарному количеству прошедшего через границы затравочных островков вещества $\epsilon(t)$. Предполагалось также, что максимально возможное для данной релаксационной кривой изменение магнитосопротивления $\Delta R_{\text{нас}}$ пропорционально всему накопленному на поверхности затравочных кластеров количеству вещества $\Delta \epsilon_{\text{нас}}$, т.е. суммарному заполнению extrinsic предсорбционного состояния. В качестве подгоночных было использовано два параметра $M=K_0/D'$ и $N=\Delta K_0/D'$. Предполагалось, что диффузия подвижных молекул происходит по поверхности затравки, размеры которой увеличиваются в процессе релаксации. Для этого расчётная программа автоматически учитывала изменения $\Delta K(t)/D'$, предполагалось, что они пропорциональны $\Delta \epsilon(t)$. Такая схема расчётов при сопоставлении модельных и экспериментальных кривых, записанных при различных температурах, позволяет оценить энергии активации E_a диффузии подвижных частиц. Полученные значения E_a (они приведены нами выше) по крайней мере на порядок величины меньше значения E_a диффузии атомарного водорода на этих гранях ($E_a > 0.1 \text{ эВ}$ [4]). Это полностью исключает версию фазового перехода в системе атомарных частиц.

Важным признаком кластерного механизма роста "зеркальных" структур является наблюдаемая в эксперименте зависимость скорости упорядочения от величины газокINETического потока. Действительно, как указывалось ранее, изменение потока молекул на образец приводит практически к такому же изменению скорости развития структуры (1x1), что нельзя объяснить в рамках модели фазовых переходов, но в то же время просто интерпретируется в модели II. При проведении экспериментов с различными потоками на образцы выяснилось, что скорость развития структуры (1x1) увеличивается несколько медленнее, чем рост плотности потока. Мы предполагаем, что каждому значению длины пробега молекулы соответствует определённое время блуждания подвижных частиц по поверхности растущего кластера. При больших J и малой скорости диффузии не все подвижные молекулы смогут достичь берегов затравки за время её роста. Таким образом относительное замедление роста кластеров обусловлено переходом к более медленному режиму их развития при больших J . Соответственно, увеличив T_s , можно вернуться к "быстрому" росту, что и наблюдается экспериментально. Добавим к этому, что в области малых поверхностных концентраций мала не только вероятность образования двумерных структур, но также малы их средние размеры. Поэтому их влияние на форму адсорбционных кривых в области малых θ , т.е. в области переднего фронта зависимости $\Delta R(t)$, мало. Об этом свидетельствует не только монотонное увеличение поверхностного рассеяния электронов, но и отсутствие каких-либо релаксационных явлений в этой области концентраций (см. рис. 1).

Таким образом, совокупность приведенных результатов позволяет сделать вывод о реализации кластерного механизма упорядочения в плёнках водорода при низкой температуре.

В работе производились прогревы плёнок с различной степенью покрытия и последующие повторные допыления водорода (дейтерия). При этом выяснилось, что прогревы плёнок с малым покрытием вплоть до $T_s \sim 300\text{K}$ не приводят к каким-либо заметным изменениям магнитосопротивления образцов. Форма кривой повторной адсорбции после прогрева таких плёнок в интервале температур от 4.2K до $\sim 300\text{K}$ остаётся неизменной, поэтому можно заключить, что при температуре 4.2K водород (дейтерий) на исследованных гранях адсорбируется диссоциативно и при этом происходит формирование атомарного

покрытия.

Заклучение. В диссертационной работе впервые исследовалась агрегация в плёнках адсорбированных газов с участием промежуточных состояний. С помощью метода статического скин-эффекта при изучении плёнок водорода на плотноупакованных гранях (110) молибдена и вольфрама впервые показано, что упорядочение в исследованных системах в интервале температур от 1.7К до 10К протекает по кластерному механизму, а именно: первые порции водорода адсорбируются в виде атомов в случайных местах, по мере роста покрытия появляется возможность захвата молекул из газовой фазы над занятыми адсорбционными центрами, которые являются затравками для последующего роста кластеров. Диффузия молекул второго слоя в так называемых extrinsic промежуточных состояниях и последующая хемосорбция у границы растущего кластера приводит к развитию островков атомарной фазы с упорядоченной структурой (1x1), которая повторяет структуру грани подложки. Энергия активации такого процесса в системах равна: $D_2^- (110)W$

$E_a = 73.9 \pm 9.0$ К; $H_2^- (110)W$ $E_a = 31.0 \pm 6.0$ К; $D_2^- (110)Mo$ $E_a = 12.7$

± 2.8 К; $H_2^- (110)Mo$ $E_a = 8.9 \pm 1.8$ К.

Скорость роста островков зависит от стока частиц, находящихся в extrinsic предсорбционном состоянии и, таким образом, существенно определяется газокинетическим потоком молекул водорода на поверхность кристалла. Скорость роста зависит также от температуры образца. При низких температурах ($T_s < 10$ К) с ростом T_s подвижность частиц, находящихся в extrinsic состоянии, увеличивается, и это ускоряет развитие островков. При более высоких температурах ($T_s > 10$ К) развитие кластеров замедляется из-за десорбции и уменьшения концентрации подвижных молекул второго слоя.

Литература.

1. Becker O. M., Ben-Shaul A. //Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 2859.
2. Двуреченских В. В., Оссовский Е. Д., Птушинский Ю. Г., Сукретный В. Г., Чуйков В. А. //Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 54. Вып. 1. С. 41.
3. Gomer R., Wortman R., Lundy R. //J. Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 1147.
4. Гончар В. В., Каган Ю. М., Канаш О. В., Наумовец А. Г., Федорус А. Г. //ЖЭТФ. 1983. Т. 84. Вып. 1. С. 249; Гончар В. В., Канаш О. В.,

Котлярова И. А. , Федорус А. Г. , Федосенко А. Ф. //ЖЭТФ. 1989. Т. 95. С. 1773.

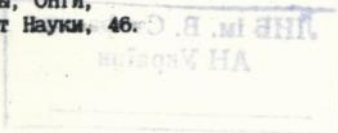
5. Бэрэр Р. Диффузия в твердых телах. -М.: Иностранная литература, 1948. С. 45.

ШПАГИН ВИКТОР ФЕДОРОВИЧ

УПОРЯДОЧЕННЫЕ ПЛЕНКИ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА НА ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ
ГРАНЯХ (110) ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ.

Подписано к печати 14.04.94 г. Формат бумаги 60x84/16. Бумага
офсетная 72 гр./м². Офсетная печать. Усл. печ. лист. 0.96.
Уч. изд. листов 0.72. Тираж 100. Зак. 19. Бесплатно.

Институт физики АН Украины, ОНТИ,
252028 Киев - 28, проспект Науки, 46.



457509

AB 30.09
AB 30.091

БЕСПЛАТНО.