

01;02;05;11

## О кинетических параметрах в случае двумерных фазовых переходов в адсорбированном слое

© В.Н. Шредник

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 6 января 1998 г.

Рассматриваются предэкспоненциальные множители  $t_0$  в формуле вида  $t = t_0 \exp Q/kT$  для измеряемого на опыте времени  $t$  определенного изменения фазового состояния в адсорбированных разреженных пленках Zr на W и Nb, Hf на W и Mo. Обнаруживается корреляция между  $t_0$  и соответствующими им энергиями активации  $Q$ . Измеренные  $t_0$  на порядки величины отличаются от теоретически рассчитанных. Это несогласие с теорией устраняется в предположении температурной зависимости энергии активации для миграции, а также энергии связи в двумерном кристалле.

В работах [1–5] методами полевой электронной микроскопии исследовались процессы образования и растворения островков Zr или Hf на поверхности Nb, W и Mo. Островки Zr на Nb [1,2], Zr на W [1,2,5], Hf на W (в присутствии азота на поверхности W) [3] и Hf на Mo [4] выращивались или же растворялись воспроизводимым образом в некоторых интервалах температуры на определенных гранях монокристалла подложки при различных поверхностных концентрациях адсорбата. Эти островки размером порядка десятков ангстрем наблюдались непосредственно на экране микроскопа. Также непосредственно можно было наблюдать и регистрировать динамику их превращений: появления и исчезновения, роста и растворения.

Характерные времена  $t_i$  воспроизводимого изменения состояния в твердой двумерной фазе подчиняются известному экспоненциальному закону:

$$t_i = t_{0i} \exp Q_i/kT, \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $Q_i$  и  $t_{0i}$  — кинетические параметры: энергия активации и предэкспоненциальный множитель, значок  $i$  обозначает определенный избранный процесс (например:

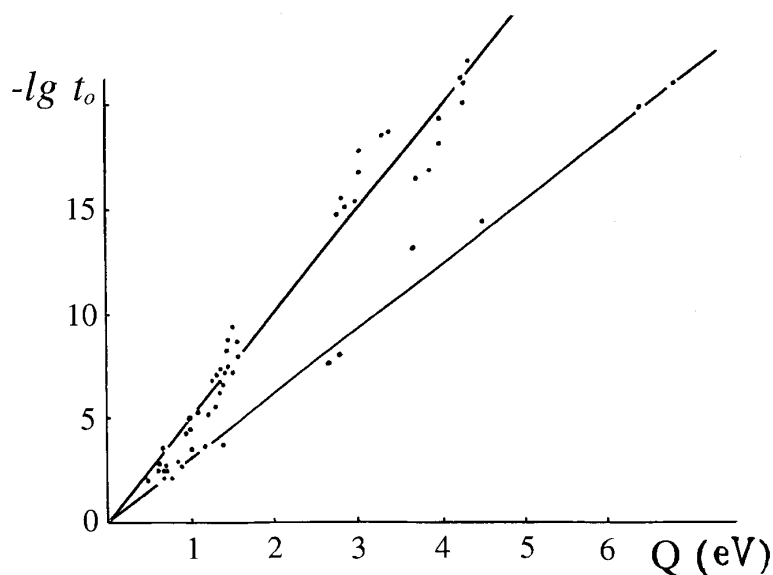
полное растворение определенным образом выращенных островков Zr на грани {119} Nb при исходной степени покрытия  $\vartheta = 0.03$ ). На опыте, повторяя процедуру растворения или выращивания островков при различных  $T$ , измеряют соответствующие времена  $t$  и строят кривую  $\lg t = f(1/T)$  (кривую Аррениуса), которая обычно оказывается прямой. По ее наклону вычисляют  $Q$ , а отсечка на оси ординат определяет  $\lg t_0$ . Таким путем в работах [1–5] был получен широкий набор данных по энергиям  $Q_i$  для двумерной сублимации ( $Q_{sub}$ ) и двумерного роста ( $Q_m$ ), последний ограничивался скоростью поверхностной миграции. Что же касается предэкспоненциальных множителей  $t_{0i}$ , то они не анализировались до сих пор в силу ряда затруднений, которые будут ясны из дальнейшего изложения. Некоторые предварительные соображения относительно параметров  $t_{0i}$  рассматривались лишь в [6].

Главное затруднение при рассмотрении  $t_{0i}$  состоит в существенном несогласии измеренных значений с расчетами на основе теории абсолютных скоростей реакций [7]. Такое положение не является, однако, редкостью в физической и химической кинетике. Попытаться понять происхождение этого несогласия — интересная и многообещающая задача. Есть основания полагать, что анализ довольно прозрачных экспериментов, выполненных почти в атомном масштабе, подскажет объяснения общего характера, проливающие свет на проблему множителей  $t_{0i}$  вообще. Таким образом, цель данной работы — анализ кинетических параметров вида  $t_{0i}$ , пока что лишь на основе хорошо знакомых нам измерений [1–5], с попыткой найти причину расхождений эксперимента с теорией.

Чтобы увидеть корреляцию между величинами  $Q_i$  и  $t_{0i}$ , отвечающими определенным измерениям, имеет смысл представить данные из [1–5] в координатах  $(-\lg t_0, Q)$  — см. рисунок. Точки с некоторым разбросом группируются вдоль прямых, исходящих из начала координат. Это означает, что

$$-\lg t_0/Q = \text{const} \quad (2)$$

и для параметров  $t_{0i}$ ,  $Q_i$  рассматриваемого набора выполняется так называемый закон компенсации [8] (константа приобретет значение около 5 и  $3.1 \text{ eV}^{-1}$  для двух прямых, см. рисунок). Этот закон выполняется для двух групп достаточно грубо. Внутри каждой определенной бинарной адсорбционной системы он выполняется точнее. Обсуждение интересной и более общей проблемы эффекта компенсации (т. е. скоррелированных изменений  $t_{0i}$  и  $Q_i$  в одном семействе процессов такое, что скорость процесса изменяется слабее, чем следовало бы при  $t_{0i} = \text{const}$ ) — предмет



Измеренные кинетические параметры двумерной конденсации и двумерной сублимации ( $t_{0i}$ ,  $Q_i$ ), отложенные в виде точек в координатах  $(-\lg t_0, Q)$ . Точки группируются вдоль двух прямых:  $-\lg t_0 = 5Q$  (для двумерных фазовых превращений в системах: Zr-Nb [1,2,4] и Zr на гранях {112} и {123} W [5]) и  $-\lg t_0 = 3.1Q$  (для Zr на W [1.2], Hf на W [3] и Hf на Mo [4]).

особого рассмотрения. Здесь же отметим, что часто встречающийся в физической и химической кинетике компенсационный эффект находится в противоречии с известной теорией абсолютных скоростей реакций [7].

Далее рассмотрим измеренные  $t_{0i}$ . Характерное время по формуле (1) выражается как

$$t = n\tau = n\tau_0 \exp(-\Delta S/k) \cdot \exp Q/kT, \quad (3)$$

где  $n$  — число элементарных шагов, необходимых для регистрируемого термоактивируемого изменения (в нашем случае изменения состояния в твердой двумерной фазе),  $\tau$  — среднее время данного шага,  $\Delta S$  — энтропия активации и  $\tau_0$  — период колебания атома в потенциальной яме. В соответствии с теорией [7]  $\tau_0 = h/kT \approx 5 \cdot 10^{-11}/T$  (s),  $\Delta S$  определяется разностью статистических сумм для вращательных

Таблица 1.

Система, ссылки	$\Delta(-\lg t_0) = (-\lg t_0)_{calc} - (-\lg t_0)_{meas}$	
	рост островков	растворение островков
Zr-Nb [1.2.4]	1.4 ÷ 9	-(3.5 ÷ 11)
Zr-W [1.2.5]	6	-(2 ÷ 3)
Hf-N-W [3]	7	-(8.5 ÷ 9.5)
Hf-Mo [4]	2.5 ÷ 3.0	

и колебательных степеней свободы атома в яме и в седловой точке преодолеваемого барьера. В случае межатомного взаимодействия при адсорбции металла на металле в силу симметрии частиц (атомы и подложки, и адсорбата нередко и с успехом моделируются шарами) от множителя  $\exp -\Delta S/k$  трудно ожидать различий на порядки величины. В наших оценках положим этот множитель равным единице ( $\Delta S = 0$ ). Величину  $n$  нетрудно рассчитать, задаваясь определенным размером островка и исходной концентрацией адсорбата в двумерном газе. Тогда по формуле (3)  $t_{0i}$  можно было вычислить и сравнить измеренные величины  $-\lg t_0$  с расчетными. Это сравнение приведено в табл. 1. Из сравнения следует, что теоретические  $t_0$  оказались для роста островков на 2–9 порядков меньше измеренных, а для растворения больше измеренных на 3–11 порядков. Чтобы скомпенсировать такие различия, недостаточно искать решение в прецизировании моделей расчета  $n$  или же в поиске резко асимметричных ситуаций, приводящих к существенным отличиям  $\Delta S$  от нуля. Учет затрат времени и энергии на образование критического зародыша также вряд ли поможет, поскольку рост и растворение островков происходит в режиме больших пересыщений и недосыщений соответственно [6,9].

Мы предлагаем допущение линейной температурной зависимости параметров  $Q_m$  и  $Q_{sub}$ , точнее  $Q_m$  и энергии связи в двумерном кристалле  $Q_b = Q_{sub} - Q_m$  [10]:

$$\begin{aligned}
 Q_b &= Q_{0b} - \gamma T, \\
 Q_m &= Q_{0m} + \xi T, \\
 Q_{sub} &= Q_{0sub} - (\gamma - \xi)T.
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Таблица 2.

Коэффициент	Пределы его изменений, eV/grad
$\gamma$	$(11 - 31) \cdot 10^{-4}$
$\xi$	$(3 - 18) \cdot 10^{-4}$
$\gamma - \xi$	$(4 - 19) \cdot 10^{-4}$

При этом для  $t_m$  и  $t_{sub}$  в предэкспоненту войдут множители  $\exp\{+\xi/k\}$  и  $\exp\{-(\gamma - \xi)/k\}$  соответственно, а наклоны прямых Аррениуса определят энергии активации  $Q_{0m}$  или  $Q_{0sub}$ , отвечающие нулевой температуре. Для оправдания наблюдаемых различий  $\Delta(-\lg t_0)$  из табл. 1 коэффициенты  $\gamma$ ,  $\xi$  и  $\gamma - \xi$  должны лежать в пределах, показанных в табл. 2.

Уменьшение энергии связи в двумерном кристалле с ростом  $T$  может быть обусловлено увеличением расстояния между адсорбированными атомами (адатомами) при тепловом расширении решетки. Атомы в островках, фиксированные на расстояниях, навязанных ямами подложки, не обязаны (как атомы адсорбента) находиться в минимуме потенциала взаимодействия с боковыми соседями (иными словами, решетка адсорбата может быть растянута). Малое смещение, слабо влияющее, например, на связь W-W на грани  $\{100\}W$ , может сильно изменить силу связи Zr-Zr в островке на этой грани. Рост  $Q_m$  с ростом  $T$  может быть связан с некоторым углублением потенциальной ямы адатома при расширении решетки. Заметим, что начиная с некоторых  $T$  для адатома нарастает вероятность растворения в решетке (объемной диффузии), т. е. вообще провала атома вглубь.

Коэффициенты  $\gamma$  и  $\xi$  из табл. 2 тем не менее неоправданно велики (особенно  $\gamma$ ). Имеет смысл искать дополнительные причины, действующие в том же направлении, т. е. обостряющие ход кривой потенциала взаимодействия. Такой причиной может стать перераспределение связей между системами адатом-адатом, адатом-подложка с ростом расстояния между адатомами. Это может увеличить коэффициент  $\gamma$ , но должно иметь и иные следствия, доступные наблюдению. Перераспределение связей и электронной плотности должно привести к изменению поляризации в поверхностном слое и соответственно к изменению работы выхода. Температурный коэффициент работы выхода, например для островков Zr на W, должен быть выше, чем таковой для чистого W или чистого Zr.

В самом деле, в работе [11] отмечался необычайно сильный обратимый рост тока автоэлектронной эмиссии с температурой в системе Zr–W. Если вычесть из этого температурного эффекта температурную добавку к автоэлектронной эмиссии (легко вычисляемую, например, по Мерфи и Гуду [12]), обнаруживается действительно аномально высокий температурный коэффициент работы выхода для островков Zr на W, а также для некоторых адсорбционных слоев на стадии испарения Zr (на гранях {111}).

Перераспределение связей и электронной плотности с температурой, по-видимому, может быть также обнаружено с помощью методик, чувствительных к такому эффекту. Это такие методики, как фотоэлектронная спектроскопия в области вакуумного ультрафиолета или же некоторые виды Оже-спектроскопии. Поиск такого эффекта для случая двумерных адсорбированных фаз имел бы определенный смысл.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 97–02–18066.

## Список литературы

- [1] *Одишария Г.А., Шредник В.Н.* // ДАН СССР. 1968. Т. 182. № 3. С. 542–544.
- [2] *Шредник В.Н., Одишария Г.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1969. Т. 33. № 3. С. 536–543.
- [3] *Шредник В.Н.* // Труды I Всесоюзного совещания по автоионной микроскопии. Харьков: изд. ХФТИ, 1976. С. 9–18.
- [4] *Голубев О.Л., Одишария Г.А., Шредник В.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 35. № 2. С. 345–350.
- [5] *Голубев О.Л., Одишария Г.А., Шредник В.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 35. № 5. С. 1042–1045.
- [6] *Шредник В.Н.* Диффузия и рост кристаллов на металлической поверхности, изучаемые в атомном масштабе. Докт. дис. Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1985.
- [7] *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* // Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Госиноиздат, 1948.
- [8] *Кремер Е.* // Катализ. Электронные явления. М.: ИЛ, 1958. С. 86–103.
- [9] *Shrednik V.N., Odisharia G.A., Golubev O.L.* // J. Cryst. Growth. 1971. V. 11. N 3. P. 249–254.
- [10] *Шредник В.Н., Одишария Г.А.* // ФТТ. 1969. Т. 11. № 7. С. 1844–1853.
- [11] *Шредник В.Н.* // ФТТ. 1959. Т. 1. № 7. С. 1134–1139.
- [12] *Murphy E.L., Good R.H.* // Phys. Rev. 1956. V. 102. N 6. P. 1464–1473.