

## МИГРАЦИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПЛЕНКАХ АДСОРБИРОВАННОГО ВОДОРОДА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

П.П.Луцишин, О.А.Панченко, С.В.Сологуб

Сделаны оценки для коэффициента поверхностной диффузии молекулярного водорода, адсорбированного на грани (110) вольфрама при  $T \sim 5$  К;  $D \sim 10^{-13} \div 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с.

Согласно имеющимся данным<sup>1</sup>, водород, адсорбированный на плотноупакованной грани (110) вольфрама, может находиться в двух различных модификациях. Низкотемпературной модификации соответствует, по-видимому, молекулярный водород, удерживаемый на поверхности металла сравнительно слабыми силами типа Ван-дер-Ваальса. Необратимый переход к высокотемпературной модификации происходит при повышении  $T$  до  $\sim 65$  К. Новой форме адсорбции может соответствовать атомарный водород, связанный с решеткой более прочными химическими силами. Обе модификации образуют различные последовательности регулярных двумерных структур, сменяющих друг друга по мере изменения поверхностной концентрации частиц<sup>1,2</sup>. Низкотемпературная модификация образует такую последовательность решеток:  $p(2 \times 2)$ ,  $p(2 \times 1)$  и, по-видимому,  $p(1 \times 1)$ . Способность образовывать упорядоченные фазы указывает на то, что молекулярный водород имеет заметную подвижность даже при температуре жидкого гелия.

Подвижность молекул может определяться влиянием первичного пучка электронов, неизбежного при работе с системой дифракции медленных электронов (ДМЭ) или возникать в результате высвобождения энергии в момент адсорбции молекул. Миграция может носить и активационный характер, поскольку вероятно, что гладкая в атомном масштабе грань (110) имеет достаточно пологий потенциальный рельеф. Можно предполагать также, что удачное сочетание малости массы молекул и их слабого взаимодействия с решеткой создаст благоприятные предпосылки для проявления квантовых эффектов в процессах поверхностной миграции частиц.

Настоящая работа посвящена изучению процессов миграции и структурных фазовых переходов в адсорбированных пленках водорода. При исследованиях наряду с методом ДМЭ, применялся метод статического скин-эффекта<sup>2,3</sup>. Конструкция экспериментальных вакуумных приборов, приготовление образцов, а также технология их очистки описаны ранее<sup>2,4</sup>. Измерения проводились в условиях высокого вакуума ( $p \sim 10^{-10}$  мм рт. ст.), при температуре жидкого гелия.

На рис. 1 приведены записи изменений магнитосопротивления тонкой пластины вольфрама в зависимости от времени напыления водорода  $\Delta\rho(t)$ , а также ориентации образца относительно магнитного поля ( $H \sim 10$  кЭ). Верхней кривой соответствует случай, когда магнитное поле направлено параллельно поверхности образца, нижней — перпендикулярно. Вертикальными линиями обозначены границы существования двумерных структур  $p(2 \times 2)$ ,

$p(2 \times 1)$  и  $p(1 \times 1)$ . Присутствие на поверхности небольших (0,1 монослоя) количеств чужеродной примеси изменяет вид кривой  $\Delta\rho(t)$  (пунктир) и препятствует развитию структур.

Отметим следующее. Поворот пластины на  $90^\circ$  относительно оси  $C_4$  не изменяет кристаллографической ориентации образца относительно  $H$ ; таким образом, инверсия знака  $\Delta\rho$  (верхняя и нижняя кривые) свидетельствует, что наблюдаемые изменения  $\rho$  обусловлены влиянием водорода на поверхностное рассеяние электронов и не связаны с его проникновением в объем кристалла<sup>4</sup>.

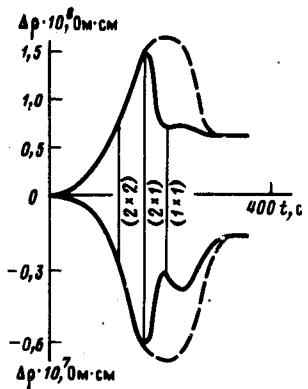


Рис. 1

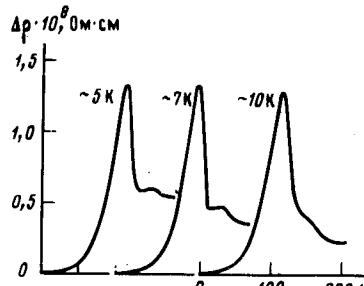


Рис. 2

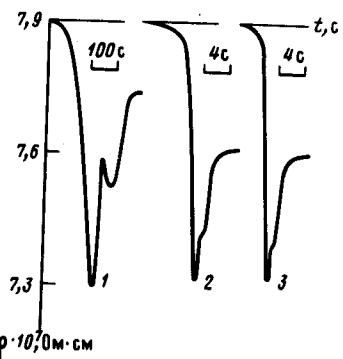


Рис. 3

Рис. 1. Изменения магнитосопротивления пластины вольфрама в зависимости от времени напыления водорода. Верхней кривой соответствует случай, когда магнитное поле ориентировано параллельно поверхности пластины; нижней – перпендикулярно

Рис. 2. Зависимости  $\Delta\rho(t)$  для разных температур образца

Рис. 3. Зависимости  $\Delta\rho(t)$  для различных скоростей напыления водорода. Масштаб времени обозначен чертой для каждой кривой

Анализ, выполненный в<sup>2,5</sup>, свидетельствует, что когерентные отражения электронов от решеток  $p(2 \times 2)$ , образованных на грани  $(110)$ , могут приводить к многоканальному зеркальному отражению электронов с участием электронно-дырочных перебросов между основными участками поверхности Ферми. Такие отражения являются эффективно диффузными. Напротив, когерентное отражение от решеток  $p(2 \times 1)$  является в основном зеркальным. Наконец, отражение от структуры  $p(1 \times 1)$ , точно повторяющей симметрию грани  $(110)$ , является зеркальным для всех групп электронов. Таким образом, начальному росту (или падению, в зависимости от ориентации  $H$ )  $\rho$  может соответствовать бесструктурная пленка водорода, в которой со временем увеличивается концентрация частиц. Первый структурный переход в упорядоченное состояние  $p(2 \times 2)$  происходит в области  $\theta < 1/4$  ( $\theta = 1$  в монослое) и не сопровождается заметным изменением наклона  $\Delta\rho(t)$ , по-видимому, потому, что обоим состояниям соответствует диффузное отражение. Напротив, фазовый переход  $p(2 \times 2) \Rightarrow p(2 \times 1)$  обозначен экстремумом  $\rho$ . После достижения концентраций  $\theta = 1/2$ , когда вся поверхность покрыта фазой  $p(2 \times 1)$  и возникают зародыши фазы  $p(1 \times 1)$  на кривой  $\Delta\rho(t)$  появляется новый экстремум. Ему соответствует переходная область между двумя "зеркальными" решетками  $p(2 \times 1)$  и  $p(1 \times 1)$ . Высота конечного плато характеризует дефектность "зеркальной" структуры  $p(1 \times 1)$ . Последовательность кривых  $\Delta\rho(t)$ , полученных по мере увеличения температуры кристалла, свидетельствует, что дефектность фазы  $p(1 \times 1)$  постепенно убывает (рис. 2); для температуры  $T \cong 10 \text{ K}$  видно также, что особенность  $\Delta\rho(t)$ , связанная с образованием структуры  $p(2 \times 1)$ , постепенно сглаживается. В связи с этим мож-

но предполагать, что решетка  $p(2 \times 1)$  при  $T > 10$  либо вообще не возникает, либо для упорядочения этой фазы требуется большее время, чем время записи кривой  $\Delta\rho(t)$ .

При постепенном увеличении потока водорода на поверхность образца легко достигается ситуация, когда процессы поверхностной релаксации, приводящие систему в состояние термодинамического равновесия, идут за время большее, чем время  $t_0$  образования монослойного покрытия. Как видно из рис. 3, показывающего серию записей  $\Delta\rho(t)$  при "быстрых" напылениях водорода ( $T \sim 5$  К, магнитное поле перпендикулярно поверхности пластины), к наиболее заметным изменениям следует отнести стирание особенностей, связанных со структурой  $p(2 \times 1)$  и увеличение высоты плато. Приведенные данные позволяют заключить следующее.

Молекулярный водород образует регулярные двумерные структуры, которые обнаруживаются методом статического скин-эффекта и, таким образом, его подвижность при  $T \sim 5$  К не обусловлена влиянием пучка электронов в системе ДМЭ. Время образования структур  $t_0$  на много порядков величины больше, чем  $1/\omega_D$ , где  $\omega_D$  — частота Дебая. Следовательно, высвобождение энергии при адсорбции не оказывается на образовании структур. Ясно, что время  $t_0$  зависит от среднего числа диффузионных шагов, приводящих систему в равновесие и скорости поверхностной миграции частиц. Используя стандартное выражение  $D = \langle (\Delta x)^2 \rangle / t$ , а также считая, что число элементарных перемещений в расчете на одну частицу равно  $\sim 10^{-6}$ , получим, при подстановке  $\Delta x \sim 3 \cdot 10^{-8}$  см и  $t_0 \sim 1$  с,  $D \sim 10^{-13} \div 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с.

Исследование температурной и изотопической зависимостей  $D$  позволит, по-видимому, ответить на вопрос, является ли диффузия водорода классической или квантовой.

Мы благодарны Р.Ш.Насырову за предоставление образцов чистого вольфрама.

#### Литература

1. Гончар В.В., Каган Ю.М., Канащ О.В., Наумовец А.Г., Федорус А.Г. ЖЭТФ, 1983, 84, 249.
2. Луцишин П.П., Находкин Т.Н., Панченко О.А., Птушинский Ю.Г. ЖЭТФ, 1982, 82, 1306.
3. Песчанский В.Г., Азбель М.Я. ЖЭТФ, 1968, 55, 1980.
4. Панченко О.А., Луцишин П.П., Птушинский Ю.Г. ЖЭТФ, 1974, 66, 1291.
5. Андреев А.Ф. УФН, 1971, 105, 113.
6. Doyen G., Ertl G. J. Chem. Phys., 1975, 62, 2957.