

УДК 541.183.5

© 1992

АДСОРБЦИЯ АТОМОВ САМАРИЯ НА ГРАНИ (100) ВОЛЬФРАМА

М. В. Логинов, М. А. Митцев, В. А. Плешков

Для адсорбционной системы Sm—W (100) исследованы термодесорбционные спектры, изобары адсорбции, а также концентрационные зависимости теплоты адсорбции l , среднего времени жизни τ атомов Sm на поверхности и предэкспоненциального множителя в уравнении для скорости десорбции. Показано, что время жизни τ , а соответственно и термическая стабильность адсорбированных пленок монотонно уменьшаются при увеличении концентрации N адсорбированных атомов в интервале покрытий $0 < \theta < 3$. Это наблюдается даже в тех областях θ , в которых теплота адсорбции растет при увеличении N (например, $0.5 < \theta < 0.9$). Обсуждена природа наблюдающегося расхождения в зависимостях $\tau(\theta)$ и $l(\theta)$.

Одним из важнейших параметров адсорбированных слоев является их термическая стабильность. Этот параметр определяет «срок службы» пленочных покрытий при высоких температурах, а также оказывает существенное влияние на ход высокотемпературных каталитических процессов на поверхности.

Количественными характеристиками термостабильности является среднее время жизни τ адсорбированных атомов на поверхности или константа скорости десорбции k_d адсорбированных атомов с поверхности в газовую фазу, связанная со временем жизни соотношением $k_d = 1/\tau$.

Измерения величин τ и k_d показывают, что при уплотнении адсорбированных пленок их термостабильность, как правило, уменьшается. На качественном уровне это уменьшение обычно связывают с отталкивательным взаимодействием между адсорбированными атомами. Такие же выводы следуют и из количественных результатов, получаемых с помощью различных приближений, которые используются для статистического описания локализованной адсорбции. Так, например, нетрудно показать, используя приближение среднего поля Брэгга—Вильямса или квазихимическое приближение, что термостабильность адсорбированных пленок при их уплотнении будет возрастать в случае притяжения между адсорбированными атомами и уменьшаться в случае отталкивания.

Аналогичные выводы следуют и из модели двумерного неидеального газа. Но эта модель, кроме того, допускает и такую возможность, когда при наличии притяжения между адсорбированными атомами их константа скорости десорбции при уплотнении адсорбированной пленки будет увеличиваться, если размеры атомов адсорбата достаточно велики [1]. Это увеличение обусловлено ростом предэкспоненциального множителя C в выражении для константы скорости десорбции

$$k_d = C \exp(-E/kT) \quad (1)$$

(E — энергия активации десорбции) от начального значения $C_0 = kT/h \approx 10^{13} \text{ см}^{-1}$ при степени покрытия $\theta = 0$ до

$$C = C_0 \frac{1}{1 - \theta} e^{\theta/(1-\theta)}. \quad (2)$$

Однако, как показывает опыт, выводы, которые следуют из упомянутых выше моделей, не охватывают всего многообразия реальных адсорбционных систем. Так, проведенными опытами [2, 3] было показано, что между атомами Nd, адсорбированными на грани W (100), действуют силы притяжения, в результате чего теплота адсорбции в интервале $0 < \theta < 0.35$ растет. Однако, несмотря на этот рост, время жизни атомов Nd в указанном интервале θ уменьшается. Из сказанного ранее следует, что эти результаты не могут быть объяснены с помощью теории решеточного газа в ее теперешнем виде. Они не могут быть объяснены и с помощью модели двумерного газа. Действительно, зависимость $C(\theta)$ для системы Nd—W (100) не согласуется с уравнением (2), а экспериментальная величина $C_0 = 3 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ при $\theta = 0$ существенно выше предсказываемого теорией классического значения $C_0 \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Возникает вопрос, является ли наблюдающееся аномальное с точки зрения современных представлений поведение системы Nd—W (100) ее сугубо индивидуальным свойством или оно присуще и другим адсорбционным системам, в которых между атомами действуют силы притяжения. Для ответа на этот вопрос авторами настоящей статьи было проведено исследование системы Sm—W (100). Эта система была выбрана потому, что на грани W (100) между атомами Sm, когда они находятся относительно друг друга в определенных положениях, действуют силы притяжения [4]. В процессе исследования были прослежены концентрационные зависимости изостерической теплоты адсорбции l , предэкспоненциального множителя C и среднего времени жизни атомов Sm на поверхности. Ниже описаны полученные результаты.

1. Методы исследования

Определение изостерических теплот адсорбции l производилось путем регистрации серии изобар адсорбции, т. е. зависимостей вида

$$\theta = f(T) | \nu_0 = \text{const}$$

для ряда значений потока ν_0 атомов Sm из испарителя на поверхность кристалла. Величина θ (в настоящей работе предполагается, что значению степени покрытия $\theta = 1$ соответствует концентрация адсорбированных атомов $N = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) в каждой температурной точке изобары определялась методом термодесорбционной спектроскопии. Методика регистрации термодесорбционных спектров описана в [5]. Серии изобар адсорбции перестраивались в серии изостер адсорбции

$$\lg \nu_0 = f(1/T) | \theta = \text{const}$$

для ряда значений θ , из наклона которых и вычислялась величина l . При определениях множителя C по известным значениям ν , θ и l предполагалось, что скорость десорбции ν атомов Sm с 1 см^2 поверхности, равная в условиях равновесия скорости адсорбции ν_0 , описывается уравнением Поляни—Вигнера

$$\nu = CN \exp(-l/kT), \quad (3)$$

где N — концентрация адсорбированных атомов.

Информация о термической стабильности адсорбированных атомов слоев и ее изменении при увеличении концентрации адсорбированных атомов получалась путем перестраивания изобар адсорбции в зависимости среднего времени жизни атомов Sm от N (или θ) при разных температурах подложки. Это перестроение производилось с помощью уравнения Френкеля [6]

$$\tau = N/\nu.$$

Регистрация термодесорбционных спектров и изобар адсорбции была осуществлена с помощью масс-спектрометрической установки, описанной в [7]. В ионном источнике масс-спектрометра десорбирующиеся с кристалла вольфрама атомы Sm ионизовались на нагретой ренийевой нити. Образующиеся при этом ионы Sm^+ через систему фокусирующих щелей направлялись в масс-анализатор.

Для регистрации частиц сложного состава, десорбирующихся с поверхности подложки, использовался ионный источник с ионизацией электронами [7]. С его помощью, в частности, было установлено, что с грани W (100), покрытой адсорбированной пленкой самария, десорбируются только атомы Sm. Десорбция частиц типа Sm_n ($n > 1$) не наблюдалась.

В качестве подложек использовались монокристаллические образцы с размерами $2 \times 0.2 \times 0.03$ см. Нагрев образцов производился путем пропускания через них переменного тока. При регистрации термодесорбционных спектров использовавшийся источник питания позволял осуществлять нагрев образцов с заданной скоростью подъема температуры.

2. Результаты исследования

На рис. 1, 2 приведены термодесорбционные спектры системы Sm—W (100). Спектры на рис. 1 (неравновесные спектры) были получены при программированном нагреве кристалла, на поверхность которого при комнатной температуре (т. е. в условиях, когда нет равновесия между поверхностью и газовой фазой) было нанесено известное количество атомов Sm, соответствующее начальной степени покрытия θ .

Спектры рис. 2 соответствуют адсорбированному слою атомов Sm, находящемуся в равновесии с газовой фазой (равновесные термодесорбционные спектры). Методика их регистрации была следующей. Устанавливалась заданная достаточно высокая температура T кристалла, а затем на его поверхность из испарителя направлялся поток ν_0 атомов Sm. После того как достигалось равновесие между адсорбированным слоем и газовой фазой, при котором $\nu = \nu_0$ и $\theta = \theta_T$, производился программированный нагрев кристалла и регистрировался термодесорбционный спектр. Затем устанавливалось меньшее значение T и цикл повторялся. Описанной методикой были получены равновесные спектры в интервале начальных покрытий $0 < \theta \leq 3$, в котором возможно достижение равновесия между поверхностью и газовой фазой для системы Sm—W (100).

Общей особенностью спектров рис. 1, 2 является наличие в них трех четко выраженных пиков. Кроме того, на правых «склонах» первого (самого высокотемпературного) и второго пиков четко просматривается точка перегиба («плечо»), показанная стрелками на рис. 1, 2, которая может быть обусловлена либо наличием плохо разрешенных различных состояний атомов Sm на поверхности, либо концентрационными зависимостями параметров l и C в (3), связанными с латеральными взаимодействиями в адсорбированной пленке. Указанная особенность на первом пике начинает проявляться при покрытиях $\theta > 0.6$. С ее появлением связано ускорение движения максимума первого пика в сторону низких температур при увеличении степени покрытия θ (рис. 3). Максимумы самых низкотемпературных пиков как в равновесных, так и неравновесных спектрах

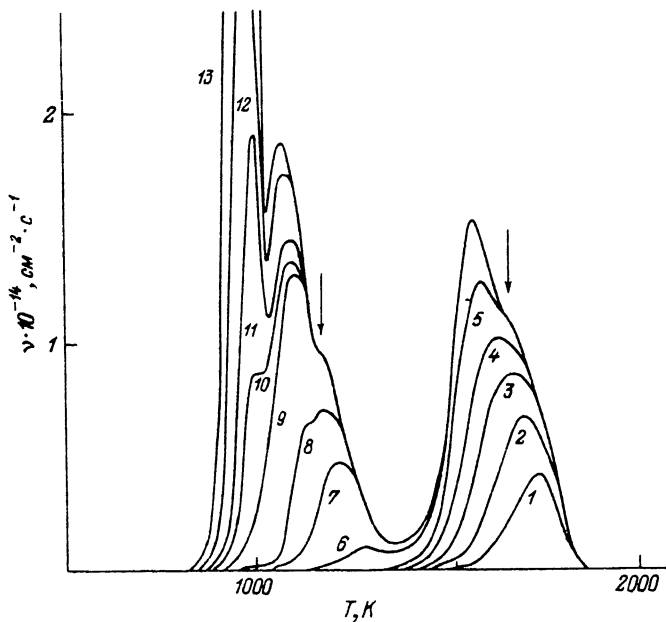


Рис. 1. Неравновесные термодесорбционные спектры.

Значения начальной степени покрытия θ : 1 — 0.17, 2 — 0.33, 3 — 0.50, 4 — 0.67, 5 — 0.84, 6 — 0.99, 7 — 1.13, 8 — 1.31, 9 — 1.64, 10 — 1.74, 11 — 1.97, 12 — 2.57, 13 — 3.10. Скорость нагрева $80 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$.

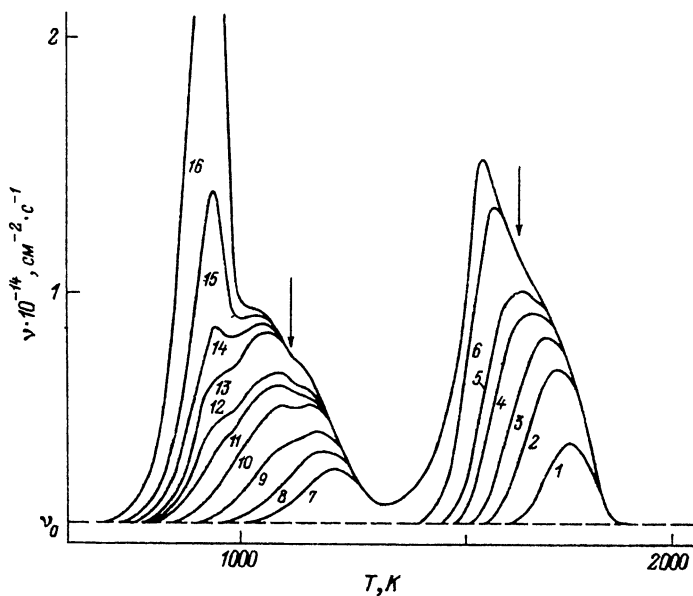


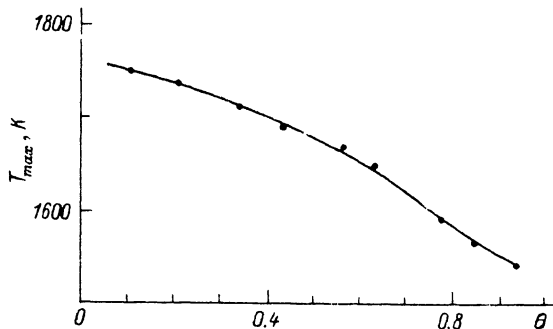
Рис. 2. Равновесные термодесорбционные спектры.

Значения начальной степени покрытия θ и температуры T (K), при которой в условиях равновесия это покрытие достигалось.

1 — 0.14, 1603; 2 — 0.32, 1540; 3 — 0.44, 1502; 4 — 0.58, 1460; 5 — 0.67, 1445; 6 — 0.80, 1365; 7 — 1.05, 1030; 8 — 1.10, 975; 9 — 1.19, 900; 10 — 1.31, 815; 11 — 1.43, 765; 12 — 1.49, 745; 13 — 1.63, 730; 14 — 1.73, 715; 15 — 1.91, 695; 16 — 2.47, 665. $\nu_0 = 6.30 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$, скорость нагрева $80 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$.

Рис. 3. Зависимость температуры T_{\max} (K) максимума первого термодесорбционного пика от начальной степени покрытия θ .

Равновесные спектры.



лежат примерно при одних и тех же температурах. В неравновесных спектрах этот пик неограниченно растет при увеличении θ . Это свидетельствует о том, что он обусловлен испарением атомов Sm из трехмерных образований.

Существование такого же пика в равновесных спектрах указывает, по-видимому, на то, что и в условиях равновесия при концентрациях адсорбированных атомов, превышающих некоторое значение, возможно формирование объемных структур.

Между спектрами рис. 1, 2 есть и различия. Одно из них состоит в том, что несколько отличаются покрытия, при которых на втором пике в неравновесных (спектр 8 на рис. 1) и равновесных (спектр 9 на рис. 2) спектрах начинает формироваться «плечо». Как показал анализ целого ряда серий спектров, подобных приведенным на рис. 1, 2, в условиях равновесия это «плечо» появляется при $\theta = 1.21 \pm 0.03$. Если же адсорбция самария производится при комнатной температуре, то соответствующее значение покрытия равно $\theta = 1.30 \pm 0.03$. Еще большее различие между спектрами наблюдается в области покрытий $1.45 < \theta < 1.7$. В равновесных спектрах формирование третьего пика начинается при $\theta = 1.48 \pm 0.03$. В неравновесных же спектрах его появление было зафиксировано при $\theta = 1.69 \pm 0.04$.

Особенностью последнего значения θ является то, что оно практически совпадает с покрытием ($\theta = 1.75$), соответствующим двумерной гексагональной структуре с параметрами, равными параметрам грани (0001) объемной решетки α -Sm. Такая структура наблюдалась при исследованиях адсорбционной системы Sm—W (100) с помощью дифракции медленных электронов [4]. Указанное совпадение покрытий дает возможность предположить, что при адсорбции на холодной подложке рост объемной фазы происходит только тогда, когда поверхность подложки покрыта моноатомной плотноупакованной пленкой, имеющей гексагональную структуру. При высоких же температурах в условиях равновесия между поверхностью и газовой фазой, при которых третий пик в термодесорбционных спектрах появляется при $\theta = 1.48$, для формирования объемных структур, по-видимому, не требуется образования плотноупакованной пленки.

Термодесорбционные спектры, подобные приведенным на рис. 2, дают возможность определять концентрацию адсорбированных атомов в условиях равновесия между адсорбированной пленкой и газовой фазой [5] и соответственно регистрировать изобары адсорбции. На рис. 4 приведено семейство таких изобар в форме зависимостей

$$\theta = f(1/T) | \nu_0 = \text{const}$$

для системы Sm—W (100), полученных в настоящей работе. Особенностью семейства является наличие на всех изобарах почти горизонтального участка при θ , близких к единице, на котором покрытие меняется незначительно при изменении T и ν_0 . Это свидетельствует о резком ослаблении связи атомов с поверхностью после того, как концентрация адсорбата достигает значения $N = 5 \cdot 10^{14}$ см⁻². Как было показано структурными исследованиями [4], при этой концентрации заканчивается формирование структуры с (2 × 2), характерной чертой

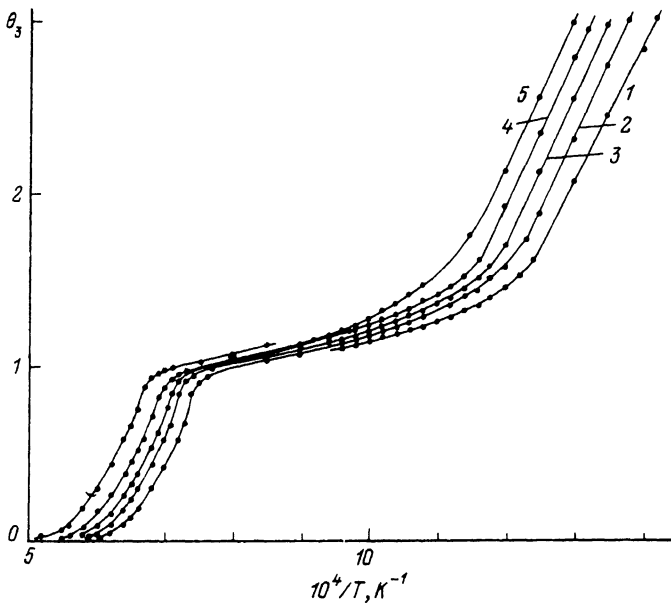


Рис. 4. Изобары адсорбции для системы Sm—W (100).

Значения потоков ν_0 ($\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$): 1 — $1.25 \cdot 10^{12}$, 2 — $2.42 \cdot 10^{12}$, 3 — $8.06 \cdot 10^{12}$, 4 — $1.67 \cdot 10^{13}$, 5 — $4.72 \cdot 10^{13}$, 6 — $2.27 \cdot 10^{14}$.

которой является то, что она соответствует наиболее плотной пленке, в которой все атомы Sm занимают эквивалентные адсорбционные центры на подложке.

Концентрационная зависимость теплоты адсорбции $l(\theta)$, полученная с помощью изобар адсорбции, приведена на рис. 5. Видно, что в областях покрытий $0 < \theta \leq 0.95$ и $\theta > 1.15$ величина l меняется не очень сильно. В первой области θ она близка к значению 5 эВ, во второй области — к значению 2.5 эВ. Резкий переход от одного из них к другому происходит в узком интервале покрытий, близких к значению $\theta = 1$. На основании вида изобар можно предполагать, что в этом интервале θ зависимость $l(\theta)$ для исследованной в настоящей работе адсорбционной системы Sm—W (100), как и для системы Nd—W (100) [3], проходит через минимум. Однако количественно проследить эту зависимость вблизи минимума не представлялось возможным из-за слабой зависимости концентрации адсорбированных атомов от температуры и потока ν_0 . Поэтому в области $0.95 \leq \theta \leq 1.15$ ее предполагаемый ход показан пунктиром.

В области покрытий $0.5 < \theta < 0.9$ наблюдается рост теплоты адсорбции. Величина Δl для этой области θ составляет ≈ 0.45 эВ. Пользуясь этой величиной, а также учитывая значения температур, при которых в условиях равновесия при заданном потоке ν_0 создаются степени покрытия $\theta_1 = 0.5$ и $\theta_2 = 0.9$, можно рассчитать отношение времен жизни адсорбированных атомов Sm при указанных степенях покрытия, если предположить (как это часто делается в работах), что предэкспоненциальный множитель C от концентрации адсорбированных атомов не зависит. Это отношение оказалось равным $\tau(\theta_2)/\tau(\theta_1) = 3.5 \cdot 10^2$, т. е., согласно сделанной оценке при переходе от $\theta_1 = 0.5$ к $\theta_2 = 0.9$, термическая стабильность адсорбированной пленки должна существенно возрастать. На самом деле происходит обратное. Это следует, например, из рис. 6, на котором представлены концентрационные зависимости среднего времени жизни адсорбированных атомов Sm, полученные экспериментально. Так, согласно зависимости 7 этого рисунка, при переходе от $\theta_1 = 0.5$ к $\theta_2 = 0.9$ величина τ уменьшается в ≈ 6 раз. Такое

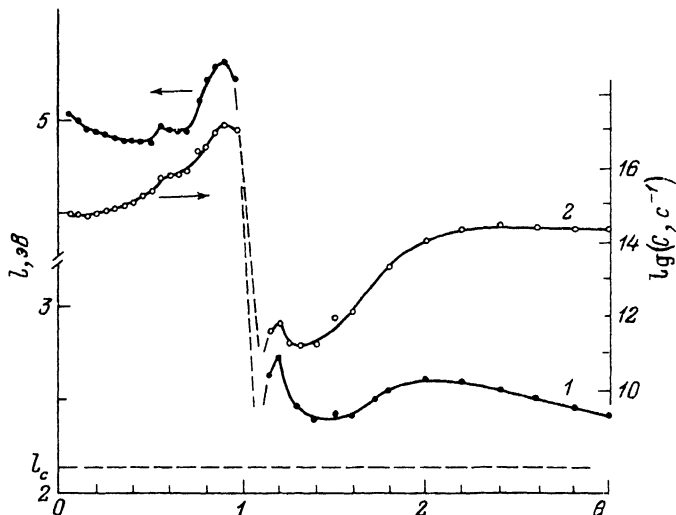


Рис. 5. Концентрационные зависимости теплоты адсорбции l (1), предэкспоненциального множителя C (2).

l_c — теплота сублимации объемного самария.

различие между проведенной оценкой и данными эксперимента обусловлено тем, что при росте θ возрастает не только теплота адсорбции, но и множитель C (рис. 5), причем рост последнего настолько значителен, что время жизни при уплотнении адсорбированной пленки убывает, несмотря на действие сил притяжения между атомами Sm. Ростом предэкспоненциального множителя C объясняется также монотонное уменьшение среднего времени жизни при росте θ в области $\theta > 1$, несмотря на то что функция $l(\theta)$ (рис. 4) при указанных покрытиях имеет немонотонный характер.

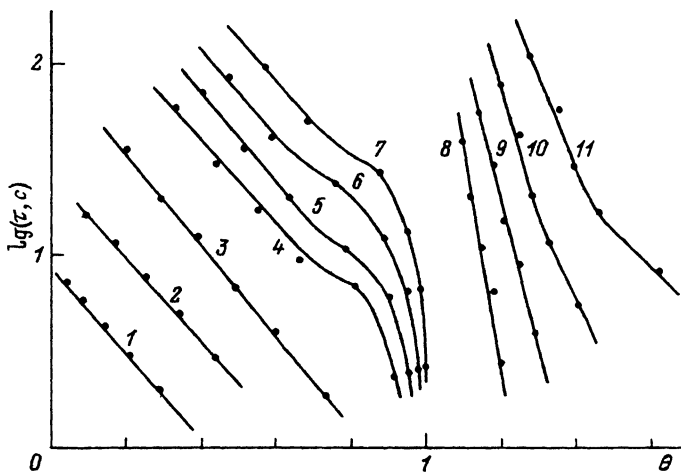


Рис. 6. Концентрационные зависимости среднего времени жизни τ атомов Sm на грани $W(100)$ при разных температурах T .

Значения T (К): 1 — 1600, 2 — 1551, 3 — 1504, 4 — 1461, 5 — 1440, 6 — 1420, 7 — 1400, 8 — 1050, 9 — 1000, 10 — 951, 11 — 900.

Таким образом, на основании приведенных в настоящей разделе экспериментальных результатов можно сделать вывод, что расшифровка физической сущности зависимости $C(\theta)$ является одной из необходимых предпосылок понимания природы термических свойств пленок Sm, адсорбированных на грани W (100).

3. Обсуждение результатов

а) Термодесорбционные спектры. Трактовка исследованных в настоящей работе зависимостей $l(\theta)$, $C(\theta)$ и $\tau(\theta)$ требует информации о концентрации адсорбированных атомов Sm, при которой в условиях равновесия между поверхностью и газовой фазой завершается формирование первого слоя и начинается заполнение второго слоя. В предыдущих наших работах (см., например, [3]) предполагалось, что заполнение первого слоя завершается при той концентрации адсорбированных атомов, при которой теплота адсорбции уменьшается на значительную величину. На грани W (100) такой концентрацией всегда была $N = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

В случае системы Sm—W (100) на зависимости $l(\theta)$ также наблюдается резкий спад в области концентраций, близких к значению $N = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Поэтому для этой системы тоже справедливо указанное выше предположение. Более того, как показал анализ экспериментальных результатов, это предположение дает возможность объяснить целый ряд особенностей, наблюдающихся в термодесорбционных спектрах и на зависимости $l(\theta)$. Действительно, в условиях равновесия рост объемной фазы (рост третьего пика) начинается при покрытиях, близких к значению $\theta = 1.50$. Кроме того, «плечо» на втором максимуме равновесных спектров начинает формироваться при покрытиях, близких к $\theta = 1.25$. Если предполагать, что в равновесных условиях заполнение первого монослоя заканчивается при $N = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (структура $c(2 \times 2)$ [4]), то тогда при покрытиях $\theta = 1.25$ и 1.5 значения концентраций атомов Sm во втором слое будут равны $1.25 \cdot 10^{14}$ и $2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Этим концентрациям могут соответствовать структуры $c(4 \times 4)$ и $p(2 \times 2)$ (рис. 7), имеющие очень большие размеры элементарной ячейки, что делает невозможным, по-видимому, прямые обменные взаимодействия между ближайшими соседями. Возможно только дальнедействующие взаимодействия, например диполь-дипольное отталкивание. Не исключено, что действием именно таких сил обусловлено уменьшение теплоты адсорбции при $\theta > 1.2$, когда происходит уплотнение второго слоя в результате перехода от структуры $c(4 \times 4)$ к $p(2 \times 2)$.

Ситуация принципиально меняется, когда заканчивается формирование предполагаемой структуры $p(2 \times 2)$ при $\theta = 1.5$. При $\theta > 1.5$ могут образовываться только структуры, в которых расстояние между атомами существенно меньше, чем в структурах $c(4 \times 4)$ и $p(2 \times 2)$, и становится возможным прямое взаимодействие между ближайшими соседями. На концентрационной зависимости теплоты адсорбции отражением этого взаимодействия является рост величины l в интервале $1.5 < \theta < 2$. Одной из возможных структур второго слоя при $1.5 < \theta < 2$ является структура $c(2 \times 2)$. В рамках рассматриваемой модели энергетическая выгода образования такой структуры станет очевидной, если учесть, что первый заполненный слой имеет такую же структуру. При $\theta > 2$ во втором слое возможно образование несогласованных с первым монослоем двумерных или трехмерных структур, сопровождающееся уменьшением теплоты адсорбции. Скорость испарения атомов из структуры $c(2 \times 2)$ второго слоя и несогласованных структур должна быть близка к скорости испарения объемного самария. Этот вывод следует из того, что при $\theta > 1.5$ в термодесорбционных спектрах формируется третий пик, который по положению на оси температур близок к третьему пику в неравновесных спектрах. Природа последнего обсуждалась ранее.

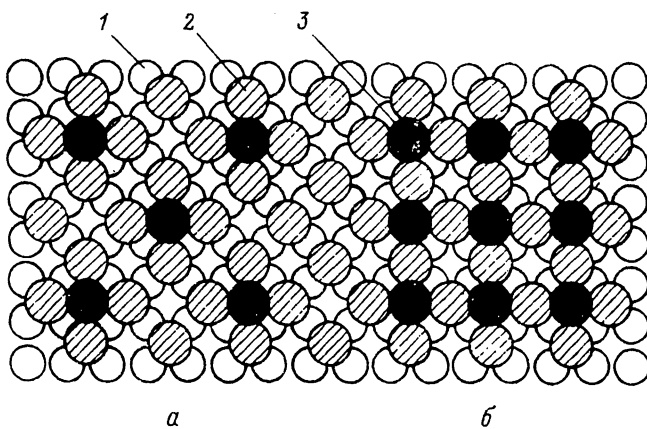


Рис. 7. Предполагаемые структуры c (4×4) и p (2×2) второго слоя атомов Sm.

1 — атомы W; 2 — атомы Sm первого слоя, имеющего структуру c (2×2); 3 — атомы Sm второго слоя. а — структура c (4×4) второго слоя; б — структура p (2×2) второго слоя.

Таким образом, проведенное рассмотрение показывает, что предположение о завершении формирования первого монослоя в условиях равновесия при $N = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ дает возможность объяснить целый ряд экспериментальных фактов, полученных в настоящей работе, и поэтому дальнейшее рассмотрение будет основано на нем.

б) Термодесорбционные спектры и концентрационные зависимости $l(\theta)$, $C(\theta)$ и $\tau(\theta)$ в интервале покрытий $0 < \theta < 1$. Результаты, полученные для системы Sm—W (100) в указанном интервале θ , так же как и результаты для уже упоминавшейся системы Nd—W (100), не могут быть объяснены с помощью существующих в настоящее время теорий. Действительно, в области покрытий $0.5 < \theta < 0.9$ теплота адсорбции растет и в то же время вопреки предсказаниям теории [8] максимум первого термодесорбционного пика сдвигается в сторону низких температур, а термическая стабильность адсорбированной пленки уменьшается.

Кроме того, есть кажущееся противоречие между результатами структурных и термических исследований системы Sm—W (100). Согласно данным структурных исследований [4], в субмонослойной области покрытий (за исключением $\theta < 0.2$) на поверхности образуется структура c (2×2). При $\theta < 1$ адсорбированная пленка растет островками. Это свидетельствует о том, что между атомами в направлениях $[011]$ и $[0\bar{1}1]$ действуют силы притяжения. Таким образом, согласно данным структурных исследований, рост теплоты адсорбции с ростом θ должен был бы наблюдаться уже при малых покрытиях. Согласно же данным термических измерений, такой рост происходит в области покрытий $\theta > 0.5$, в то время как при $\theta < 0.5$ величина l при уплотнении адсорбированной пленки уменьшается, что свидетельствует, видимо, о действии сил отталкивания.

Указанные противоречия могут быть объяснены, если воспользоваться результатами работ [2, 3, 9, 10], в которых был сделан вывод, что различные состояния атомов на поверхности отличаются друг от друга не только энергией связи E_i , но и статистическим весом q_i и что статвес q_1 одиночных атомов может быть значительно больше статвеса q_2 атомов, которые находятся в кластерах, образующихся в результате действия сил притяжения. Причины, обуславливающие различие в статистических весах, рассмотрены в [2, 3].

При учете различий в статистических весах отношение заселенностей двух состояний при небольших покрытиях может быть записано в виде

$$N_1/N_2 = (q_1/q_2) \exp \left(\frac{E_1 - E_2}{kT} \right), \quad (4)$$

где E_1 — энергия связи одиночного атома, а E_2 — энергия связи атома, находящегося в кластере. Из (4) следует, что в принципе возможна ситуация ($q_1 \gg \gg q_2$, высокие температуры), когда будет справедливо $N_1 > N_2$, даже если $E_1 < < E_2$. Следует отметить, что при больших покрытиях формула (4) не может использоваться для количественных расчетов, но для качественных рассуждений она вполне пригодна.

Исходя из изложенных представлений, легко объяснить ход зависимости $l(\theta)$ и результаты структурных исследований, если дополнительно предположить, что при низких температурах, при которых проводились структурные исследования, выполняется условие $(E_2 - E_1) \gg kT$, а при высоких температурах, при которых производились измерения величины l , справедливо $(E_2 - E_1) \approx kT$. Тогда при низких температурах $N_2 > N_1$. Это означает, что в области низких температур основная масса атомов будет сосредоточена в кластерах, а на экране электронографа будет наблюдаться дифракционная картина, соответствующая их структуре.

При достаточно высоких температурах, когда $\exp \{(E_2 - E_1)/kT\} \sim 1$, отношение N_1/N_2 будет близко к величине q_1/q_2 : если $q_1 > q_2$, то и $N_1 > > N_2$. Последнее означает, что влияние кластеров на ход зависимости $l(\theta)$ при указанных условиях будет незначительным. Однако такой вывод останется справедливым только до тех пор, пока число состояний, в которых атомы могут рассматриваться как одиночные, превышает N . Когда же N превысит это число, начнутся заполнение состояний с E_2 и q_2 и рост теплоты адсорбции.

В случае системы Sm—W (100) рост величины l начинается при N , близких к значению $N = 2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ($\theta = 0.5$). С точки зрения упрощенной схемы, рассмотренной выше, этот результат легко объясним. При $N < < 2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ атомы Sm могут занимать состояния с E_1 и q_1 , в которых они прямым образом практически не взаимодействуют между собой. Между атомами в этих состояниях могут действовать только дальнедействующие силы, такие как диполь-дипольное отталкивание. Возможно, что такими силами обусловлено уменьшение l при росте θ в интервале $0 < \theta < < 0.5$. В случае системы Sm—W (100) число состояний с E_1 и q_1 равно $2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. При их заполнении на поверхности может образоваться структура $p(2 \times 2)$. Когда N превысит значение $2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, эта структура будет перестраиваться в структуру $c(2 \times 2)$. При этом между ближайшими атомами начнут действовать силы притяжения и будет наблюдаться рост теплоты адсорбции. Последний вывод подтверждается экспериментальной зависимостью $l(\theta)$.

Появление в адсорбированном слое атомов в состояниях с малым статистическим весом q_2 (состояния в структуре $c(2 \times 2)$) должно сопровождаться увеличением предэкспоненциального множителя C в (1), поскольку $C = f(1/q)$ [11]. Таким образом, в рамках рассматриваемой модели и в рассматриваемой области концентраций уплотнение адсорбированной пленки должно приводить к тому, что будет расти один из сомножителей в константе скорости десорбции (предэкспонента), а другой (экспонента) уменьшается. Очевидно, что характер результирующей зависимости константы скорости десорбции k_d от θ в этих условиях может определить только количественный расчет. Подобный расчет для более простого, чем система Sm—W (100), случая был выполнен в уже упоминавшихся работах [9, 10] с помощью модифицированного квазикимического приближения.

В них, как и в большинстве других работ, использующих квазихимическое приближение, предполагалось, что между адсорбированными атомами действуют силы только одного знака (притяжение или отталкивание), в то время как в системе Sm—W (100) между ближайшими атомами действуют силы притяжения, а на больших расстояниях — силы отталкивания, формирующие структуру адсорбированного слоя при $\theta < 0.5$. Предложенная в [9, 10] модификация квазихимического приближения заключается в конечном счете в том, что вместо обычно [8] используемого параметра взаимодействия $\eta = \exp(-u/kT)$ (u — энергия взаимодействия двух ближайших адсорбированных атомов) применен параметр $\eta_1 = \alpha_0 \eta$. В величину α_0 является отношением внутренних статистических сумм квазимолекулы AA и двух одиночных частиц на поверхности, т. е. $\alpha_0 = \exp(\Delta S/k)$, где ΔS — изменение неконфигурационной части энтропии при образовании квазимолекулы AA из двух изолированных атомов.

Результатом проведенного рассмотрения являются следующие выводы: когда между атомами действуют силы притяжения ($u < 0$) и $\eta_1 < 1$, то уплотнение адсорбированной пленки будет приводить к увеличению величины k_d и уменьшению термической стабильности адсорбированной пленки; при $u < 0$ и $\eta_1 > 1$ рост θ будет сопровождаться монотонным уменьшением k_d . В адсорбционной системе Sm—W (100) при $\theta > 0.5$ реализуется первый случай. Однако количественное сопоставление результатов, полученных в настоящей работе, с результатами расчетов [9, 10] в настоящее время не представляется возможным. Это вызвано теми упрощениями, использованными в работах [9, 10], о которых говорилось выше. Поэтому можно провести только качественные оценки, пренебрегая ролью слабых сил отталкивания, действующих между атомами Sm на больших расстояниях. Согласно этим оценкам, наблюдаемые на опыте величины роста теплоты адсорбции и предэкспоненты C в интервале $0.5 < \theta < 0.9$ для системы Sm—W (100) соответствуют следующим значениям параметров u , η_1 и α_0 : $u = -0.1$ эВ $\approx kT$ (T — среднее значение температуры опытов), $\eta_1 = 0.62$, $\alpha_0 = 0.2$. Из этих оценок следует, что для получения качественного согласия между экспериментальными и расчетными результатами не нужно использовать экзотические значения параметров u или η_1 , как это иногда имеет место в работах, в которых используется традиционное квазихимическое приближение с параметром взаимодействия в виде $\eta = \exp(-u/kT)$. Так, например, в [12] для объяснения концентрационных зависимостей l и C для системы CO—Ru (100) предполагалось, что величина u имеет, на наш взгляд, слишком большое значение $u = 6kT$ при $kT \approx 0.04$ эВ и $l \approx 1.7$ эВ.

В заключение обсуждения следует отметить, что на качественном уровне особенности адсорбционной системы Sm—W (100) сходны с особенностями системы Nd—W (100) и их объяснение может быть основано на предположении, что различные состояния атомов на поверхности отличаются друг от друга не только энергией связи, но и статистическим весом.

Список литературы

- [1] Митцев М. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 12. С. 3628—3634.
- [2] Логинов М. В., Митцев М. А. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. № 3. С. 164—168.
- [3] Логинов М. В., Митцев М. А. // Поверхность. 1987. № 5. С. 37—45.
- [4] Казанцев А. П., Митцев М. А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 7. С. 1986—1990.
- [5] Ионов Н. И., Митцев М. А. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 6. С. 1607—1612.
- [6] Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. М.: Мир, 1969. 452 с.
- [7] Логинов М. В., Митцев М. А. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 8. С. 2420—2427.

- [8] Жданов В. П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск: Наука, 1988. 319 с.
- [9] Митцев М. А., Потехина Н. Д. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 21. С. 71—75.
- [10] Митцев М. А., Потехина Н. Д. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 3. С. 61—68.
- [11] Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИЛ, 1948. 583 с.
- [12] Johansson P. K. // J. Chem. Phys. Lett. 1979. V. 65. № 2. P. 366—370.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
13 мая 1992 г.