

11

© 1992 г.

КИНЕТИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ТИПА БЕСПОРЯДОК—ПОРЯДОК В АДСОРБИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ КИСЛОРОДА: СИСТЕМА $W(110)-p(2 \times 2)-O$

И. В. Борденюк, В. Ф. Коваль, О. А. Панченко

Методом дифракции медленных электронов исследована кинетика образования структуры $p(2 \times 2)$ в субмонослойных пленках кислорода, адсорбированных на грани $W(110)$. Диапазон покрытий ($0.72 \leq \theta \leq 0.77$) и температур ($360 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$) перекрывал области сосуществования фаз $p(2 \times 1) + p(2 \times 2)$ и $p(2 \times 2) + p(1 \times 1)$, а также однофазную область для $p(2 \times 2)$. Установлено, что средний размер доменов $p(2 \times 2)$ увеличивается во времени по степенному закону по крайней мере на протяжении нескольких сотен секунд после начала упорядочения. Показатель x в степенном законе роста зависит от покрытия. Эта зависимость представляет собой функцию с максимумом вблизи $\theta = 0.75$. Определена энергия активации для упорядочения. Оценен средний размер доменов, достигавшийся за время эксперимента при различных T .

Введение

Кинетика фазового перехода из состояния неупорядоченной, неравновесной пленки к упорядоченной, равновесной двумерной структуре являлась в последнее время предметом многочисленных исследований (см., например, [1–3]). Теоретическое изучение подобных процессов проводилось в рамках приближений, использующих методы теории среднего поля, ренормгрупп, компьютерного моделирования [1, 2, 4–12]. Экспериментальные исследования базировались главным образом на применении метода ДМЭ в том его варианте, когда в процессе фазового перехода регистрировалось изменение интенсивности в максимуме дифракционного рефлекса или же угловое распределение интенсивности [3, 13–16].

Согласно развитым представлениям, процесс перехода системы к упорядоченному состоянию можно подразделить на несколько этапов (стадий), кинетика которых подчиняется своим законам и имеет соответственно свои особенности.

Так, на начальном этапе образуются зародыши новой фазы (домены или островки). На следующем этапе они развиваются (растут) во времени, взаимодействуя друг с другом и с окружающей «газовой» средой (если таковая имеется). Движущей силой роста является стремление системы уменьшить избыточную поверхностную энергию, накопленную в доменных стенках. На завершающем этапе происходят замедление и завершение роста. Система переходит к равновесию.

Наиболее изученной из этих стадий является стадия роста. Именно здесь наиболее ярко и полно проявляются универсальные закономерности, характерные для кинетики. Таких закономерностей можно выделить как минимум две: динамический скейлинг (самоподобие роста) и степенной закон увеличения среднего размера доменов во времени

$$(L(t)) = A(T)t^x, \quad (1)$$

где $A(T)$ — некоторая величина, зависящая от температуры; x — кинетический показатель.

Согласно теории, показатель x в значительной мере определяется механизмом роста [2]. Таких механизмов может быть несколько: испарительно-конденсационный [4], диффузионно-коагуляционный [5], так называемый «curvature-driven»-механизм [6, 7] и др. Относительный вклад каждого из механизмов может зависеть от рассматриваемого временного интервала [5, 6], температуры T [2, 8], кратности термодинамического вырождения системы p [6, 8–10], ее симметрии и др. [8]. Если одновременно действуют несколько механизмов роста, то благодаря нелокальным эффектам может возникнуть новый механизм, не являющийся простой суперпозицией исходных [2]. Согласно концепции динамических классов универсальности, в рамках каждого из механизмов кинетический показатель x определяется только самыми общими характеристиками системы. К таким характеристикам в настоящее время относят кратность вырождения системы, порядок фазового перехода, сохранение или несохранение концентрации атомов [2, 9]. Полной ясности здесь, однако, еще нет. Так, в ряде теоретических работ, где исследовался рост доменов в так называемой модели «размытых доменных стенок», установлено, что в этом случае x слабо зависит от p [11]. В некоторых исследованиях предсказывается возможность логарифмического закона роста областей упорядоченной фазы [12].

Актуальность экспериментальных исследований кинетики роста доменов определяется во многом тем, что отмеченные выше закономерности за незначительными исключениями установлены теоретически для различных модельных систем, в особенности простейших, с $p \leq 2$. Кинетика упорядочения реальных двумерных систем, ее зависимость от различных термодинамических параметров исследованы относительно мало. Насколько нам известно, к настоящему времени опубликованы результаты только по трем адсорбционным системам: $W(112)-p(2 \times 1)-O$ [13, 14], $W(110)-p(2 \times 1)-O$ [15] и $Mo(110)-p(2 \times 2)-S$ [16]. Во всех этих работах наблюдался степенной закон роста доменов, по крайней мере в ограниченном интервале времени. Отступления от него на поздней стадии перехода (однако еще вдали от равновесия) связывались с дефектами подложки, блокирующими рост.

Анализ формы структурной функции, проведенный в [13, 15], подтвердил наличие динамического скейлинга. Для серы на молибдене [16] обнаружена сильная зависимость x от покрытия. В то же время для системы $W(110)-O$ [15] такая зависимость не наблюдалась для покрытий $\theta \leq 0.5$ ($x = 0.28$). Отмечалось, однако, уменьшение x при переходе в область фазовой диаграммы, где структура $p(2 \times 1)$ сосуществовала со структурой $p(2 \times 2)$ ($\theta = 0.65$, $x = 0.2$).

В задачи настоящей работы входило дальнейшее экспериментальное исследование кинетики упорядочения субмонослойных пленок кислорода, адсорбированных на грани (110) вольфрама. В отличие от [15] изучалась область большей поверхностной концентрации кислорода $0.72 \leq \theta \leq 0.77$, где возможно существование как «чистой» фазы $p(2 \times 2)$, так и смешанных фаз $p(2 \times 1) + p(2 \times 2)$ и $p(2 \times 2) + p(1 \times 1)$. Исследования проводились методом дифракции медленных электронов. Интерпретация результатов проводилась в рамках динамики Кавасаки [9, 10] с учетом вероятных моделей двумерных структур кислорода при разных θ .

Методика

Исследования проводились в металлической сверхвысоковакуумной установке УСУ-4, оборудованной низкотемпературной вставкой с держателем образца и системой ДМЭ. Базовое давление в вакуумной камере $1-2 \cdot 10^{-10}$ Тор.

Образец представлял собой прямоугольную пластину размерами $10 \times 3 \times 0.1$ мм, вырезанную электроискровым способом из монокристаллического слитка вольфрама высокой чистоты, плоскость которой с точностью до 0.5 угл. град. совпадала с кристаллографической гранью (110) . Процесс подготовки поверхности пластины и ее очистка от соединений углерода стандартные (шлифовка, электрополировка, отжиг в атмосфере кислорода). Нагрев образца до высокой температуры осуществлялся прямонакальным способом. Вакуумными токоподводами служили два молибденовых стержня. Наружные их концы выходили в «азотный» резервуар низкотемпературной вставки, а на внутренних посредством точечной сварки был подвешен образец. Благодаря теплопроводности стержней он мог быть охлажден до температуры, близкой к температуре жидкого азота. Исползованная система подвески образца, обеспечивала достаточно малую температурную инерционность при его разогреве. Это важно для проведения кинетических исследований, поскольку исходное неравновесное состояние создавалось за счет резкого изменения температуры образца T . Для измерения T использовалась дифференциальная термопара $(W-5\%Re)-(W-20\%Re)$. Источником кислорода являлся порошок закиси меди, помещенный в платиновый нагреватель, изготовленный в виде тонкостенной трубки. Давление O_2 в камере при работающем источнике $1-2 \cdot 10^{-8}$ Тор. Основным примесным газом являлся водород. Масс-спектрометрический анализ продуктов термодесорбции показал, что за время эксперимента на образец адсорбируется примерно 0.01 доля монослоя атомов Н. Температура кристалла при адсорбции кислорода была близка к температуре жидкого азота. Предполагалось, что при этой температуре хемосорбированные атомы О находятся в состоянии неподвижного решеточного газа [15]. Относительное покрытие кислорода контролировалось по изменению работы выхода $\Delta\phi$, измерявшейся методом контактной разности потенциалов в варианте Андерсона. Для этого использовалась пушка ДМЭ в соответствующем режиме. Связь между $\Delta\phi$ и θ в интервале покрытий $\theta = 0.5-0.77$ предполагалась линейной [17]. Привязка данных по изменению работы выхода к шкале абсолютных покрытий кислорода осуществлялась на основе того факта, что оптимальному развитию структур $p(2 \times 1)$ и $p(2 \times 2)$ соответствуют абсолютные покрытия 0.5 и 0.75 монослоя [17, 18]. Эти два значения θ использовались как реперные точки. Чтобы их определить, измерялась пиковая интенсивность J_0 рефлекса $(0\ 1/2)$ для полностью отоженной адпленки при различном относительном покрытии. Предполагалось, что наблюдавшиеся максимумы на кривой $J_0(\Delta\phi)$ при $\Delta\phi_1 \approx 0.45$ эВ и $\Delta\phi_2 \approx 0.95$ эВ соответствовали абсолютным покрытиям 0.5 и 0.75 монослоя ($\Delta\phi$ измерялась до отжига при $T \sim 100$ К).

Система ДМЭ представляла собой электронограф с плоскими сетками и люминесцентным экраном. Интенсивность дифракционных рефлексов измерялась с помощью спот-фотометра, в состав которого входил фотоаппарат с системой микрометрической настройки на рефлекс и световод с диафрагмой для передачи малой части изображения рефлекса на фотоэлектронный усилитель. Измерения проводились «на переменном токе» при модуляции (фактически прерывании) тока пучка пушки с частотой ~ 7 Гц с использованием синхронного детектирования.

Линейность свечения люминофора проверялась по зависимости интенсивности дифракционных рефлексов от тока электронного пучка. Подогрев образца осуществлялся импульсами постоянного тока в моменты прерывания электронного луча (чтобы избежать влияния магнитных полей, искажающих дифракционную картину). Для управления нагревом был сконструирован электронный стабилизатор температуры, настроенный по принципу пропорционально-интегрально-дифференциального регулирования. Прибор обеспечивал точность поддержания заданного значения T в установившемся режиме не хуже 1 К. Время выхода на заданную температуру, стартуя от «азотной», около 6 с.

При интерпретации экспериментальных данных предполагалось, что интен-

сивность в максимуме сверхструктурного рефлекса I_0 (для краткости далее будем употреблять термин «пиковая интенсивность») пропорциональна квадрату среднего размера доменов [15, 19–21]

$$I_0 \sim \langle L(t) \rangle^2. \quad (2)$$

Это соотношение применимо в том случае, если количество когерентных рассеивающих центров в зоне пучка постоянно [15], распределение размера доменов является случайным [15, 19, 20] и функциональная форма этого распределения в процессе роста доменов сохраняется [21]. Обычно считается, что первое условие для хемосорбционных систем выполняется автоматически. Выполнение второго условия позволяет пренебречь интерференцией между электронными волнами, рассеянными разными доменами, а соблюдение третьего эквивалентно наличию динамического скейлинга.

Как известно, измеряемая в эксперименте интенсивность рефлекса $J(k)$ представляет собой свертку истинной интенсивности $I(k)$ и приборной функции отклика $T(k)$ [22]

$$J(k) = I(k) * T(k). \quad (3)$$

Вклад в $T(k)$ дают ряд факторов. Часть из них связана с характеристикой дифракционной пушки (энергетический разброс пучка, его расходимость и т.д.), часть — с характеристиками регистрирующей системы (качество сеток, экрана, апертура детектора). Чтобы экспериментально определить приборную функцию, мы использовали известную приближенную методику [18, 23], в основе которой лежит предположение, что атомарно чистая поверхность образца является идеальным рассеивателем, а следовательно, форма фундаментальных рефлексов определяется функцией $T(k)$. В нашем случае, как и в ряде других исследований [15, 18], она оказалась близкой к гауссовой. Заметные отклонения наблюдались только на «крыльях», что, как мы полагаем, отчасти обусловлено плоской геометрией ДМЭ. Передаточная ширина прибора (см. выражение (22) из [23]), оцененная по среднеарифметической ширине на половине высоты (ПШПВ) рефлексов (10) и (11), составляла примерно 100 Å при энергии пучка 58 В.

Если форма профилей сверхструктурных рефлексов близка к гауссовой, то связь между истинной пиковой интенсивностью I_0 и измеренной J_0 может быть выражена в аналитической форме

$$I_0 \sim J_0 / [1 - b_T^2 / (b_T^2 + b_i^2)], \quad (4)$$

где $b_i = (b_m^2 - b_T^2)$ — ПШПВ «истинного» профиля, а b_m и b_T — ПШПВ измеренного профиля и приборной функции отклика соответственно.

Неудобство (4) для практического использования заключается в том, что для определения I_0 необходимо определить в каждый момент времени не только J_0 , но и b_m . На данном этапе у нас не было такой возможности, так как профили снимались «ручным» сканированием фотоаппарата по рефлексу (при «замороженной» неравновесной структуре) и эта процедура занимала много времени — несколько минут. Поэтому обычно определялось только 1–2 значения ПШПВ, соответствующие кривой $J_0(t)$, а чтобы исключить b_i из (4), мы использовали однозначность связи $b_i(t)$ и $I_0(t)$. Функция $b_i(I_0)$ определялась теоретически, на основании численных расчетов профилей интенсивности сверхструктурных рефлексов.

Результаты и обсуждение

Исследования проводились в интервале температур $360 \lesssim T \lesssim 400$ К и в области покрытий $0.72 \leq \Theta \leq 0.77$. Выбор диапазона температур определялся,

одной стороны, скоростью упорядочения в пленке, а с другой — возможностями измерительной аппаратуры (минимальным временем, необходимым для установки заданной температуры при включении нагрева, и др.). Верхний предел Θ ограничивался областью быстрого уменьшения коэффициента аккомодации кислорода при больших покрытиях.

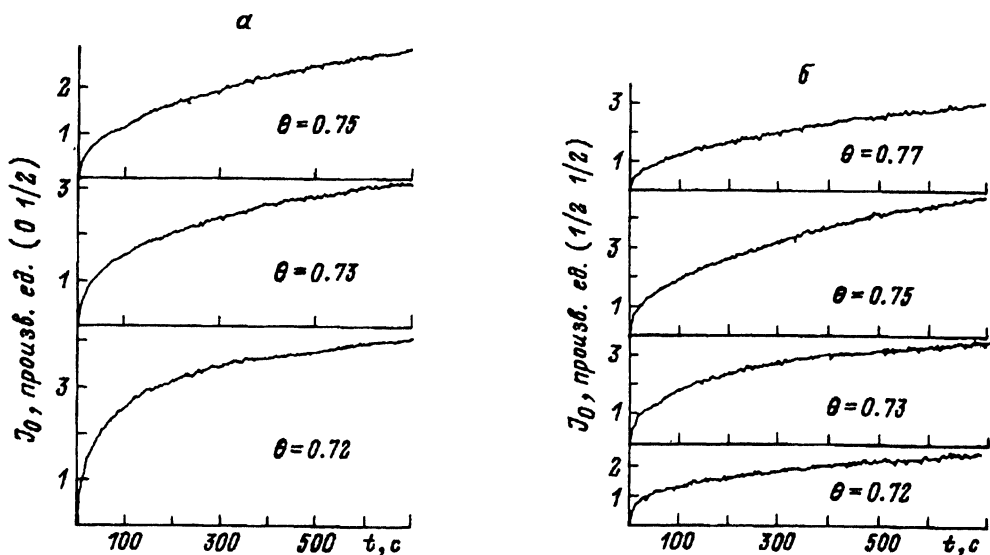


Рис. 1. Автоматические записи изменения пиковой интенсивности сверхструктурных рефлексов во времени в процессе фазового перехода при фиксированной температуре ($T = 384$ К) и различных покрытиях.

a — рефлекс $(0\ 1/2)$, *б* — рефлекс $(1/2\ 1/2)$.

На рис. 1, *a*, *б* приведены типичные автоматические записи пиковой интенсивности сверхструктурных рефлексов $(1/2\ 1/2)$ и $(0\ 1/2)$ в зависимости от времени отжига пленки при фиксированной температуре и разных Θ . Из рисунков видно, что характер кривых $J_0(t)$ зависит не только от Θ , но и от типа рефлекса. Так, для рефлекса $(1/2\ 1/2)$ скорость изменения интенсивности, а также величина J_0 , достигавшаяся за время эксперимента, увеличиваются с ростом Θ ($\Theta \leq 0.75$). Напротив, для рефлекса $(0\ 1/2)$ скорость изменения интенсивности и величина J_0 для больших t падают с ростом Θ . Переходя к обсуждению этого различия, отметим, что оно, как мы полагаем, свидетельствует о существовании в области покрытий $0.72 \leq \Theta < 0.75$ смешанной фазы $p(2 \times 1) + p(2 \times 2)$, где, согласно теоретическим расчетам [24], может существовать только «чистая» фаза $p(2 \times 2)$. В этом случае, однако, следовало бы ожидать одинакового характера изменения кривых $J_0(t)$, соответствующих рефлексам $(0\ 1/2)$ и $(1/2\ 1/2)$, при изменении Θ . В области же смешанной фазы такое различие представляется вполне естественным, поскольку вклад в рефлекс $(1/2\ 1/2)$ будут по-прежнему давать только домены структуры $p(2 \times 2)$, тогда как рефлекс $(0\ 1/2)$ будет связан как с наличием структуры $p(2 \times 2)$, так и $p(2 \times 1)$. Именно последнее обстоятельство не позволяет отличить «смешанную» область $p(2 \times 1) + p(2 \times 2)$ от области чистой фазы $p(2 \times 2)$ исходя только из геометрии дифракционной картины. Таким образом, различие в изменении кинетических кривых $J_0(t)$ для двух рефлексов (рис. 1) является косвенным свидетельством того, что предсказываемая теорией однофазная область $p(2 \times 2)$ при $0.72 \leq \Theta < 0.75$ в действительности является областью сосуществования двух фаз: $p(2 \times 1) + p(2 \times 2)$. Это соответствует и выводам специаль-

ных экспериментальных исследований (см. ссылки в [15]). Чтобы избежать неоднозначности в интерпретации экспериментальных данных по кинетике упорядочения структуры $p(2 \times 2)$ вследствие возможного дополнительного вклада в измеряемую интенсивность от структуры $p(2 \times 1)$, все результаты, приведенные ниже, получены на основе анализа рефлекса $(1/2 \ 1/2)$ (для стехиометрического покрытия $\Theta = 0.75$ результаты, полученные по обоим рефлексам, совпадают).

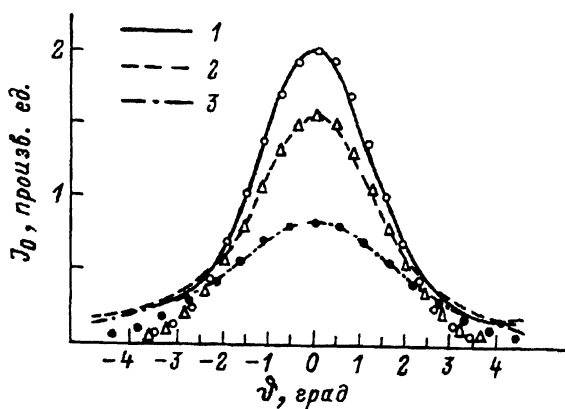


Рис. 2. Профили интенсивности сверхструктурного рефлекса $(1/2 \ 1/2)$ в направлении $[001]$ для нескольких неравновесных доменных конфигураций, возникающих по истечению времени $t = 700$ с после начала отжига при разных температурах и фиксированном покрытии кислорода ($\Theta = 0.75$).

Точки — аппроксимации профилей функцией Гаусса. T , К: 1 — 397, 2 — 384, 3 — 369.

Типичные профили интенсивности рефлекса $(1/2 \ 1/2)$ для нескольких неравновесных доменных конфигураций при фиксированном покрытии ($\Theta = 0.75$) представлены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, чем выше температура отжига, тем больше при данном t интенсивность в максимуме и тем меньше ПШПВ рефлекса. Форма профилей, по крайней мере в центральной части рефлекса, удовлетворительно аппроксимируется функцией Гаусса (точки на рис. 2). Пренебрегая отличием на «крыльях», уменьшение измеряемой пиковой интенсивности, обусловленное несовершенством ДМЭ прибора, учитывалось посредством процедуры, описанной в предыдущем разделе. Максимальная величина поправок составляла 26% ($T = 397$ К, $t = 700$ с). Для доменных конфигураций, которым соответствуют профили интенсивности на рис. 2, средний размер доменов в направлении $[001]$ составлял 25, 31 и 35 Å. Эти оценки получены на основе сравнения ПШПВ экспериментальных и расчетных профилей. Расчет профилей проводился в предположении геометрического закона распределения размера доменов на основе выражения [25]

$$I_0(S) \sim \frac{(1 - f_a^2)(1 - f_b^2)}{[1 + f_a^2 - 2f_a \cos(Sa)][1 + f_b^2 - 2f_b \cos(Sb)]}, \quad (5)$$

где S — изменение импульса при рассеянии, а и b — элементарные трансляционные векторы сверхрешетки (в данном случае $a = b = 5.46$ Å),

$$f_a = 1 - \frac{a}{\langle L \rangle_a} + \frac{a}{\langle L \rangle_a} \cos(Sa/2), \quad f_b = 1 - \frac{b}{\langle L \rangle_b} + \frac{b}{\langle L \rangle_b} \cos(Sb/2),$$

$\langle L \rangle_a$ и $\langle L \rangle_b$ — средний размер доменов в направлении а и b соответственно.

На рис. 3 в двойных логарифмических координатах представлены экспериментальные зависимости $I_0(t)$ для нескольких покрытий при фиксированной температуре отжига ($T = 384$ К), а на рис. 4 — аналогичные зависимости для нескольких температур при фиксированном покрытии ($\Theta = 0.75$). Как видно из представленных графиков, все они могут быть аппроксимированы прямыми в достаточно широком интервале времен. Таким образом, можно

говорить о выполнении степенного закона (1). При этом величина кинетического показателя x , определенная по наклону прямых

$$\left(x = \frac{1}{2} \frac{\Delta \ln I_0}{\Delta \ln t} \right),$$

оказалась зависящей от покрытия и достигала максимального значения $x = 0.26 \pm 0.01$ вблизи покрытия $\theta = 0.75$, которое является стехиометрическим для структуры $p(2 \times 2)$. Полагая, что температурная зависимость коэф-

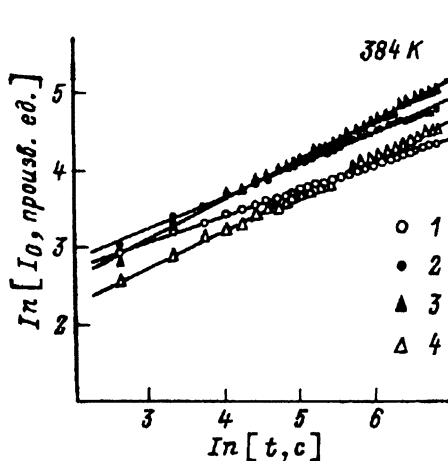


Рис. 3. Зависимости пиковой интенсивности сверхструктурного рефлекса (1/2 1/2) от времени отжига, построенные в двойных логарифмических координатах при фиксированной температуре и различных покрытиях, скорректированные с учетом приборной функции отклика.

θ : 1-0.72, 2-0.73, 3-0.75, 4-0.77; x : 1-0.17, 2-0.21, 3-0.26, 4-0.25.

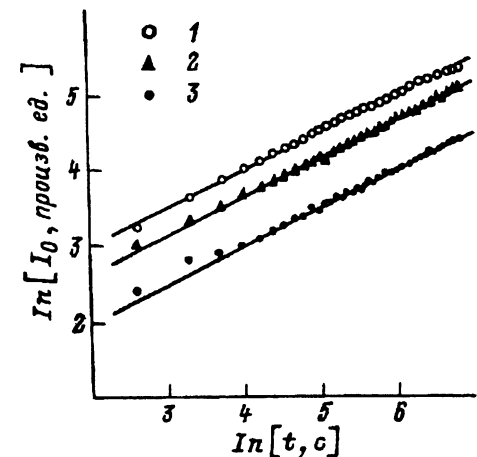


Рис. 4. Зависимости пиковой интенсивности сверхструктурного рефлекса (1/2 1/2) от времени, построенные в двойных логарифмических координатах при фиксированном покрытии ($\theta = 0.75$) и различной температуре отжига, скорректированные с учетом приборной функции отклика.

T, K : 1-397, 2-384, 3-369; $x = 0.26$.

фициента пропорциональности $A(T)$ в выражении (1) описывается формулой Аррениуса, на основе данных рис. 4 можно определить энергию активации процесса упорядочения $\Delta E = 0.24 \pm 0.02$ эВ. Эта величина больше полученной в [15] для структуры $p(2 \times 1)$ ($\Delta E = 0.17 \pm 0.03$ эВ, $\theta = 0.5$). Если сравнить значения ΔE с соответствующими равновесными значениями ΔE_d энергии активации поверхностной диффузии при разных θ [26], то ΔE оказываются в несколько раз меньшими, чем ΔE_d , однако качественный характер зависимости от θ аналогичен: с ростом покрытия ΔE увеличивается.

Для дальнейшего обсуждения результатов важным параметром является степень термодинамического вырождения системы p . Очевидно, что p не может быть меньше 4, поскольку возможно существование двух антифазных типов доменов в каждом из направлений $[1\bar{1}1]$ и $[\bar{1}11]$ (рис. 5). В то же время известно [27], что адсорбированные атомы кислорода могут располагаться на поверхности $W(110)$ в местах с тройной симметрией. Поскольку в каждой поверхностной элементарной ячейке имеется по два таких эквивалентных места, то количество типов доменов (степень или кратность вырождения) может быть равной 8. Кинетика упорядочения систем с $p \geq 8$ рассматривалась теоретически только для модели Поттса [8], симметрия которой не соответствует симметрии

нашей системы. Если же ограничиться случаем $p = 4$, который исследовался в [9, 10] (XY-модель с кубической анизотропией), то результаты получены только для однофазной области. Таким образом, мы можем говорить лишь о качественном соответствии наблюдавшегося степенного роста доменов $p(2 \times 2)$ общим выводам теории. Сделаем, однако, несколько замечаний.

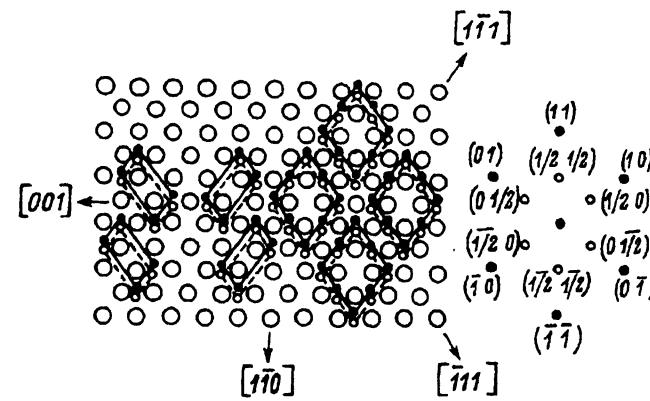


Рис. 5. Возможные вырожденные типы доменов $p(2 \times 1)-O$ и $p(2 \times 2)-O$ на грани $W(110)$ и геометрия дифракционной картины в исследованном диапазоне покрытий.

Предполагается, что адсорбированные атомы кислорода (малые кружки) располагаются в местах с тройной симметрией.

Наличие максимума на зависимости $x(\theta)$ в области $0.72 \leq \theta \leq 0.77$ связано, по-видимому, с характером предполагаемой фазовой диаграммы исследованной системы (см., например, [15]), когда изменение степени покрытия приводит к последовательности переходов область сосуществования $p(2 \times 2) + p(2 \times 1)$ ($0.72 \leq \theta < 0.75$) \rightarrow однофазная область $p(2 \times 2)$ ($\theta = 0.75$) \rightarrow область сосуществования $p(2 \times 2) + p(1 \times 1)$ ($\theta > 0.75$). В случае более простых систем ($p \leq 2$), рассматривавшихся теоретически, в однофазной области x всегда больше, чем в области сосуществования [2]. Физические причины этого связаны с различием условий действия механизмов упорядочения (сохранение или несохранение параметра порядка при фазовом переходе) [2]. Для системы $W(110)-O$ ситуация усугубляется не только более высокой кратностью вырождения, но и тем, что в области смешанной фазы структура $p(2 \times 2)$ сосуществует с другой упорядоченной структурой ($p(2 \times 1)$ или $p(1 \times 1)$), а не с решеточным газом, как это рассматривалось в теории. Поэтому переход из однофазной области в область сосуществования приводит здесь к увеличению количества типов междоменных границ, характеризующихся различной плотностью атомов и фазовыми соотношениями между ними. Это обстоятельство уже само по себе может замедлять скорость роста доменов, так как массоперенос в системе будет осуществляться по более сложным диффузионным траекториям и на большие расстояния [9]. Кроме того, можно предполагать, что малые включения одной из сосуществующих фаз будут действовать как источники случайных полей, замедляющие рост доменов другой упорядоченной фазы [28]. Эти качественные соображения подтверждаются результатами эксперимента (рис. 3), свидетельствующими о том, что максимальная величина x достигается именно вблизи покрытия $\theta = 0.75$, соответствующего «чистой» фазе $p(2 \times 2)$.

Остановимся теперь на абсолютных величинах показателя x . Для простоты ограничимся однофазной областью $\theta = 0.75$. Полученное значение $x = 0.26 \pm 0.01$ (рис. 3) незначительно отличается от данных [15] для роста доменов $p(2 \times 1)-O$ ($x = 0.28 \pm 0.02$) и заметно меньше предсказываемого теорией для модельной системы с $p = 4$ ($x \approx 1/3$ [9, 10]). Последнее расхождение является достаточно большим и требует пояснений. Рост доменов в реальной системе может быть замедлен по сравнению с идеальным случаем, рассматривавшимся в теории [9, 10], вследствие влияния точечных дефектов (примесных атомов, адсорбирующихся из атмосферы остаточных газов) [14, 28] и террас,

всегда присутствуют на поверхности кристалла. Однако если учесть, что средний размер террас L_T на $W(110)$ обычно превышает 100 \AA , а их влияние на кинетику начинает сказываться при $\langle L \rangle \gtrsim 0.4L_T$ [9] (по аналогии с возникновением размерных эффектов при компьютерном моделировании), то наличие террас, по-видимому, не являлось существенным фактором, поскольку, согласно нашим оценкам, в исследованном интервале времен $\langle L \rangle \lesssim 35 \text{ \AA}$. Можно предполагать, что и влияние точечных дефектов не было существенным, поскольку в противном случае следовало ожидать температурной зависимости x [28], которая не наблюдалась (рис. 4). Тем не менее сравнение экспериментальных и теоретических значений x требует определенной доли осторожности, поскольку при интерпретации экспериментальных данных допускались следующие два общепринятых в настоящее время упрощения: 1) не учитывался начальный размер зародышей, 2) использовалось приближенное соотношение (2).

Проанализируем первое упрощение. С формальной точки зрения степенной закон (1) представляет собой решение дифференциального уравнения для скорости роста $d[L(t)]^{1/x}/dt = \text{const}$ [6, 8]

$$\sqrt[x]{L(t)} - L_0^{1/x} = t - t_0, \quad (6)$$

в котором пренебрегается величинами t_0 и L_0 . Учитывая, что стадии степенного роста предшествует стадия образования зародышей, величины t_0 и L_0 по физическому смыслу соответствуют моменту завершения этой стадии и среднему размеру зародышей соответственно. Понятно, что L_0 не может быть меньше размера элементарной ячейки $L_0 \gtrsim a$. Отсюда можно оценить и нижний предел t_0 : $t_0 \sim 2-3 \text{ с}$. В масштабе исследованного диапазона времен $0 \lesssim t \lesssim 700 \text{ с}$ величиной t_0 , по-видимому, можно пренебречь. В то же время как в наших исследованиях, так и ранее в [15] за время эксперимента (которое ограничивалось в основном наблюдением степенного закона) средний размер доменов достигал величины всего (5-6) a , поэтому условие $L \gg L_0$, строго говоря, не выполнялось. Поскольку на самом деле нельзя четко установить границу между окончанием стадии зародышеобразования и началом стадии степенного роста, то при интерпретации экспериментальных данных до настоящего времени существует определенный произвол. Так, в [13, 14] частичная корректировка (1) с учетом (6) проводилась вычитанием из измеренных значений интенсивности некоторого начального, по сути произвольно выбранного значения. В настоящей работе, как и в [16], отсчет интенсивности проводился относительно уровня фона, т.е. величиной L_0 полностью пренебрегалось. Оценки показывают, что вследствие этого полученные значения x могут быть заниженными по сравнению с истинными. Это, однако, заметно не сказывается на качественном характере зависимости $x(\theta)$.

Возвращаясь ко второму упрощению, отметим, что даже при выполнении трех условий, перечисленных в предыдущем разделе, соотношение (2) может не соблюдаться. Так, из (5) следует

$$I_0 \sim ((L)/a - 1)^2. \quad (7)$$

Выражение (7) сводится к (2), когда $\langle L \rangle \gg a$, что не всегда выполняется. Если определить x из (7), то значения оказываются меньшими, чем при использовании (2).

Заключение

Методом ДМЭ исследована кинетика роста доменов $p(2 \times 2)$ в субмонослойных пленках кислорода, адсорбированных на грани (110) вольфрама, при структурном фазовом переходе типа беспорядок-порядок (диапазон покрытий $0.72 \leq \theta \leq 0.77$ и температур $360 \lesssim T \lesssim 400 \text{ K}$). По изменению пиковой

интенсивности сверхструктурных рефлексов установлено, что средний размер доменов упорядоченной фазы увеличивается во времени по степенному закону по крайней мере на протяжении нескольких сотен секунд после начала отжига. Оценен показатель x . Установлено, что он зависит от покрытия, достигая максимума вблизи $\Theta = 0.75$, соответствующего образованию «чистой» фазы $p(2 \times 2)$. Определена энергия активации процесса упорядочения $\Delta E = 0.24 \pm 0.02$ эВ. Обсуждены возможные причины наблюдавшейся покрытийной зависимости x , а также отклонения полученных значений x от предсказываемых теорией. На основании различия в изменении «кинетических» кривых $J_0(t)$ для сверхструктурных рефлексов $(0\ 1/2)$ и $(1/2\ 1/2)$ при изменении Θ получено независимое подтверждение наличия области сосуществования фаз $p(2 \times 1) + p(2 \times 2)$ для $0.72 \leq \Theta < 0.75$.

Список литературы

- [1] Gunton J.D. // Kinetics of Interface Reactions. Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Tokyo: Springer Verlag, 1987. P. 238–252.
- [2] Furukawa H. // Adv. Phys. 1985. Vol. 34. N 6. P. 703–750.
- [3] Heinz K. // Kinetics of Interface Reactions. Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Tokyo: Springer Verlag, 1987. P. 202–237.
- [4] Lifshitz I.M., Slozov V.V. // J. Phys. Chem. Sol. 1961. Vol. 19. N 1/2. P. 35–50.
- [5] Binder K. // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 15. N 9. P. 4425–4447.
- [6] Луфшц И.М. // ЖЭТФ. 1962. Т. 42. Вып. 5. С. 1354–1359.
- [7] Allen S.M., Chan J.W. // Acta Metall. 1979. Vol. 27. N 6. P. 1085–1095.
- [8] Sahni P.S., Srolovitz D.J., Grest G.S. et al. // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 28. N 5. P. 2705–2716.
- [9] Sadiq A., Binder K. // J. Stat. Phys. 1984. Vol. 35. N 5/6. P. 517–584.
- [10] Kang H.C., Weinberg W.H. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90. N 5. P. 2824–2830.
- [11] Mouritsen O.G., Praetgaard E. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38. N 4. P. 2703–2714.
- [12] Mazenko G.F., Valls O.T. // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 33. N 3. P. 1823–1829.
- [13] Zuo J.K., Wang G.C., Lu T.M. // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39. N 13. P. 9432–9436.
- [14] Zuo J.K., Wang G.C., Lu T.M. // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 40. N 1. P. 524–533.
- [15] Wu P.K., Tringides M.C., Lagally M.G. // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39. N 11. P. 7595–7610.
- [16] Witt W., Bauer E. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1986. Vol. 90. P. 248–250.
- [17] Bauer E., Engel T. // Surf. Sci. 1978. Vol. 71. N 3. P. 695–718.
- [18] Wang G.C., Lagally M.G. // Surf. Sci. 1979. Vol. 81. N 1. P. 69–89.
- [19] Lu T.M., Zhao L.H., Lagally M.G. et al. // Surf. Sci. 1982. Vol. 122. N 2. P. 519–534.
- [20] Zhdanov V.P. // Surf. Sci. Lett. 1988. Vol. 194. N 1. P. L100–L103.
- [21] Tringides M.C., Lagally M.G. // Surf. Sci. Lett. 1988. Vol. 195. N 1. P. L159–L166.
- [22] Park R.L., Houston J.E., Schreiner D.G. // Rev. Sci. Instr. 1971. Vol. 42. N 1. P. 60–65.
- [23] Lu T.M., Lagally M.G. // Surf. Sci. 1980. Vol. 99. N 3. P. 695–713.
- [24] Rikvold P.A., Kaski J.D., Gunton J.D., Yalabik M.C. // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 29. N 11. P. 6285–6294.
- [25] Lu T.M., Wang G.C., Lagally M.G. // Surf. Sci. 1981. Vol. 108. N 2. P. 494–518.
- [26] Chen J.R., Gomer R. // Surf. Sci. 1979. Vol. 79. N 2. P. 413–444.
- [27] Van Hove M.A., Tong S.Y. // Phys. Rev. Lett. 1975. Vol. 35. N 16. P. 1092–1095.
- [28] Anderson S.R. // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 36. N 16. P. 8435–8446.

Институт физики

Киев

Поступило в Редакцию

6 марта 1991 г.