

УДК 539.211

## ДИФФУЗИЯ В СУБМОНОСЛОЙНЫХ ПЛЕНКАХ ЛИТИЯ НА ГРАНИ (011) МОЛИБДЕНА

Ю. С. Ведула, А. Г. Наумовец, В. В. Поплавский

Исследована поверхностная диффузия лития в области субмонослойных покрытий на грани (011) молибдена. Полученные концентрационные зависимости параметров поверхностной диффузии анализируются во взаимосвязи с фазовыми переходами в пленках лития при изменении степени покрытия. Обсуждаются возможные механизмы диффузии при изменении степени покрытия поверхности литием. Обнаруженные изломы на зависимостях Аррениуса связываются с фазовыми переходами порядок—беспорядок, происходящими в пленках лития при изменении температуры. В широкой области покрытий барьер для диффузии лития на молибдене выше, чем на вольфраме, что связывается с большей ковалентной составляющей адсорбционной связи в случае молибдена.

Настоящая работа является продолжением наших исследований, направленных на выяснение влияния химической природы адсорбента на процессы поверхностной диффузии (ПД) адатомов. Ее основной целью было получение данных о параметрах ПД лития на грани (011) молибдена в субмонослойной области покрытий и их сравнение с параметрами исследованной нами ранее системы Li—W (011) [1]. Напомним, что атомная структура вольфрама и молибдена практически идентична — постоянные их решеток отличаются всего на  $0.018 \text{ \AA}$ , поэтому сравнительное исследование ПД на таких подложках наиболее показательно.

### 1. М е т о д и к а

Методика эксперимента основана на регистрации распределения работы выхода вдоль поверхности. Работа выхода определялась по методу контактной разности потенциалов при помощи подвижной электронной пушки (точность измерений  $\sim 10^{-3}$  эВ). Разрешающая способность методики по расстоянию  $\approx 20$  мкм. Данные о работе выхода  $\varphi$  преобразовывались в данные о степени покрытия  $\theta$  на основе зависимости  $\varphi(\theta)$ , прокалиброванной в отдельном опыте. В работе использовался тот же источник лития, что и в опытах на вольфраме [1]. Образец кристалла молибдена готовился по стандартной технологии [2]. Измерения проводились в условиях сверхвысокого вакуума ( $p \approx 10^{-11}$  Тор) при температуре жидкого азота. Подробнее методика описана в [1-3].

Данные о коэффициенте диффузии  $D$  при различных концентрациях были получены по методу пьедестала [1-3]. Наносимое на пьедестал избыточное покрытие лития (0.01—0.02 монослоя) в виде полоски шириной  $\approx 100$  мкм располагалось поперек кристалла, диффузия из полоски изучалась вдоль направления [001]. Измерения проводились в четырех местах подложки, расположенных вдоль оси полоски на расстоянии  $\approx 60$  мкм друг от друга, и полученные результаты усреднялись. Сбор данных и расчет параметров проводились при помощи ЭВМ.

Принималось, что степень покрытия  $\theta=1$  соответствует плотноупакованному монослою лития, в котором концентрация адатомов составляет  $14.3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  [4].

На рис. 1 приведены зависимости  $\lg D(\theta)$ , полученные в области температур 120—325 К (величины  $D$  здесь и ниже приведены в  $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ).

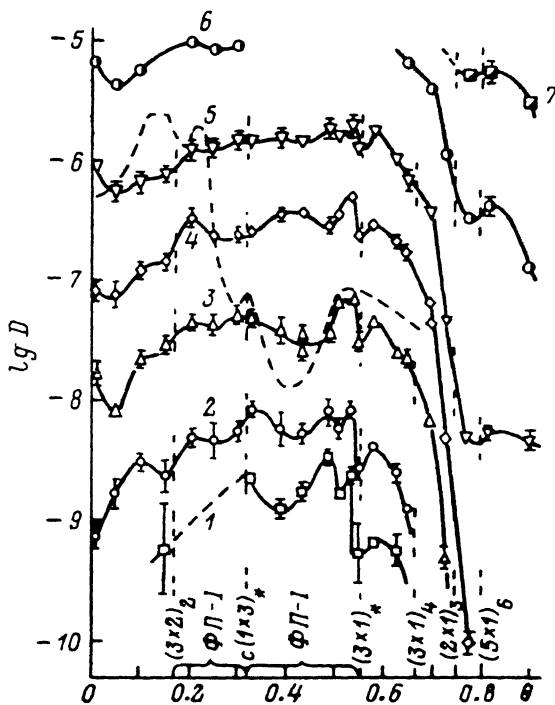


Рис. 1. Зависимости  $\lg D$  от  $\theta$  при  $T, \text{К} = 120$  (1), 135 (2), 170 (3), 200 (4), 225 (5), 275 (6), 325 (7).

Штриховая линия — зависимость  $\lg D = f(\theta)$  для системы Li—W (011) при 175 К [1]. Внизу — схема структурных переходов в пленках Li на Mo (011) согласно [4].

В пределах монослоя величина  $D$ , проходя через ряд экстремумов, изменяется более чем на три порядка. При этом можно отметить наличие некоторых корреляций между изменениями  $D$  и структурными переходами в пленке лития, схема которых, заимствованная из [4], показана на рис. 1 внизу.

На рис. 2 приведено несколько примеров полученных нами зависимостей  $\lg D = f(1/T)$ . В интервале покрытий  $\theta = 0.7 \div 0.9$  экспериментальные точки в исследованных областях температур укладываются на прямые линии, однако при остальных покрытиях зависимости  $\lg D = f(1/T)$  претерпевают изломы.

На основе уравнения  $D = D_0 \times \exp(-E_a/kT)$  по наклону прямых рис. 2 и по имеющимся у нас аналогичным данным, не приведенным на рис. 2, найдены значения энергии активации диффузии  $E_a(\theta)$  (рис. 3) и предэкспоненциального множителя  $D_0(\theta)$  (рис. 4). Для покрытий, при которых на зависимостях  $\lg D(1/T)$  имеются изломы, приведены по два значения

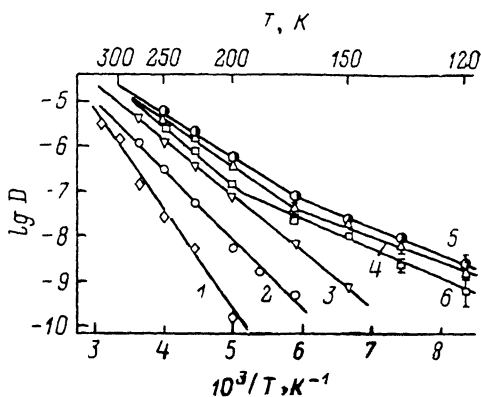


Рис. 2. Зависимости  $\lg D = f(1/T)$  для различных покрытий:  $\theta = 0.90$  (1), 2 — 0.73, 3 — 0.7, 4 — 0.39, 5 — 0.54, 6 — 0.15.

величин  $E_a$  и  $D_0$ , причем значения, относящиеся к низкотемпературной области, являются более низкими. Разброс данных при некоторых покрытиях показан на рис. 3, 4, в остальных случаях погрешность не превышает 0.01 эВ для  $E_a$  и 0.07 для  $\lg D_0$ . Температуры, при которых наблюдаются изломы графиков Аррениуса при различных покрытиях, приведены на рис. 5.

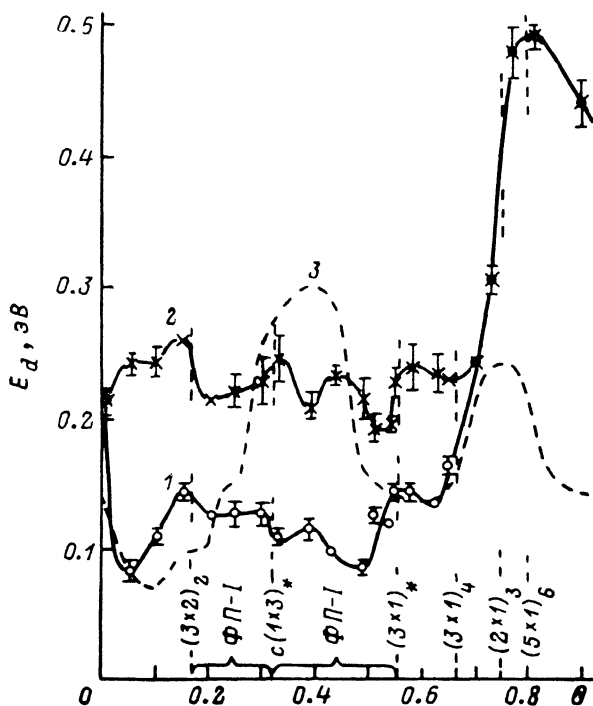


Рис. 3. Зависимости энергии активации диффузии  $E_a$  от  $\theta$  для Li на Mo (011) (1, 2) и W (011) [1] (3).

1 — низкотемпературная, 2, 3 — высокотемпературные области. Остальные обозначения те же, что и на рис. 1.

### 3. Обсуждение результатов

Из приведенных данных следует, что параметры ПД лития на молибдене (011) в пределах монослоя испытывают сильные и немонотонные изменения, которые обусловлены сложным и зависящим от покрытия взаимодействием адатомов между собой и с подложкой. Структурные превращения, происходящие при изменении степени покрытия и/или температуры, могут сопровождаться изменением самого механизма диффузии.

Напомним, что коэффициент диффузии взаимодействующих частиц определяется выражением [3]

$$D(\theta) = B(\theta) \theta \frac{\partial \mu}{\partial \theta}, \quad (1)$$

где  $\partial \mu / \partial \theta$  — производная химического потенциала по степени покрытия,  $B(\theta)$  — зависящая от  $\theta$  подвижность адатомов.

Рассмотрим данные рис. 1—4 с учетом имеющихся сведений о структуре пленок и взаимодействии адатомов лития [4]. Литий — представитель электроположительных элементов, дипольный момент связи Li—Mo (011) при  $\theta \rightarrow 0$  составляет 2.3 Дебая. Это обуславливает наличие диполь-дипольного отталкивания между адатомами, которое проявляется, в частности, в образовании разреженных двумерных решеток в области малых покрытий ( $0_2^1 < \theta < 0.17$ ). В этой области литиевые пленки гомогенны.

Однако при дальнейшем увеличении  $\theta$  взаимодействие адатомов изменяется сложным образом. Так, в интервале  $0.17 < \theta < 0.55$  в пленке последовательно совершаются два фазовых перехода 1-го рода (узкая область гомогенности имеется только при  $\theta \approx 0.33$ ), что указывает на существование эффективного притяжения между адатомами. Область  $0.55 < \theta < 1$  опять соответствует гомогенным пленкам, постепенно уплотняющимся по мере увеличения  $\theta$ , что говорит о возврате к отталкивательному взаимодействию.

Эти факты свидетельствуют о сложной зависимости химического потенциала  $\mu$  от  $\theta$ . В соответствии с (1) изменения  $d\mu/d\theta$  наряду с изменениями подвижности адатомов  $V$  определяют зависимость  $D(\theta)$ .

Ниже, проводя сопоставление изменений параметров диффузии и структуры пленок, мы будем ориентироваться прежде всего на диффузионные данные, которые получены при низких температурах и относятся к пленкам с наиболее высокой степенью порядка.

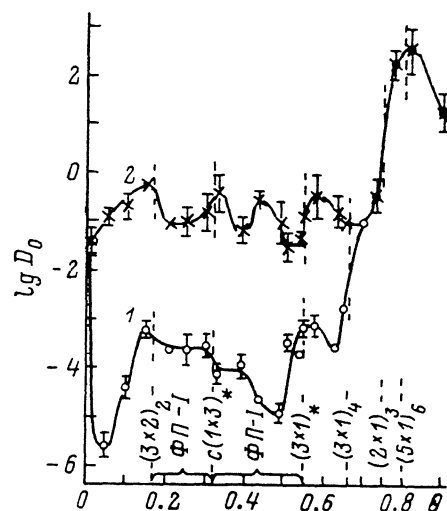


Рис. 4. Зависимости предэкспоненциального множителя  $\lg D_0$  от  $\theta$  для низкотемпературной (1) и высокотемпературной (2) областей.

Остальные обозначения те же, что и на рис. 1.

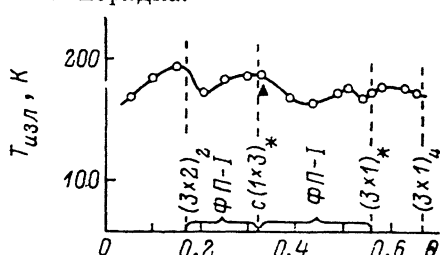


Рис. 5. Температуры, при которых наблюдаются изломы графиков Аррениуса, относящихся к различным покрытиям.

Треугольником отмечена температура перехода порядок—беспорядок  $T_c$  согласно [4].

Малые покрытия ( $0 < \theta < 0.17$ ). В области малых покрытий проявляется общая тенденция некоторого увеличения  $D$  при возрастании  $\theta$ . Такое же поведение было обнаружено и для других систем электроположительная пленка—металл [1, 2, 5]. Его можно объяснить двумя причинами, которые могут действовать параллельно: 1) влиянием отталкивательного взаимодействия адатомов [6]; 2) «сглаживанием» потенциального рельефа в результате заполнения ловушек, обусловленных поверхностными дефектами [2].

Средние покрытия ( $0.17 < \theta < 0.55$ ). Как уже было отмечено выше, практически во всей указанной области покрытий пленка лития является двухфазной. Согласно (1), в области фазового перехода 1-го рода, где  $\mu = \text{const}$ , коэффициент диффузии должен резко убывать, что просто отражает тот факт, что в термодинамическом равновесии сосуществуют фазы разной плотности.

Необходимо, однако, отметить, что вследствие наличия поверхностных дефектов, которых не удастся избежать при современной технологии приготовления поверхностей, процесс массопереноса в 2-фазной области более сложен, чем это предсказывается для идеальной подложки. В частности, становится энергетически выгодным диспергирование сосуществующих двумерных фаз — их разбиение на достаточно мелкие островки, декорирующие дефекты [7]. Поскольку массоперенос при этом должен включать в себя стадию отрыва адатомов от островков более плотной фазы, естественно ожидать, что скорость диффузии в начале двухфазной области должна быть меньше, чем в гомогенной менее плотной фазе [8].

Для пленок лития и бария на грани (011) вольфрама такое поведение  $D$  проявляется весьма четко [1, 5]. Для лития на грани (011) молибдена (рис. 1) небольшое уменьшение  $D$  заметно (на зависимостях, полученных при низких температурах) в начале 2-фазной области, простирающейся от  $\theta=0.33$  до  $\theta=0.55$ . В то же время в другой 2-фазной области ( $0.17 < \theta < < 0.33$ ) наблюдается не уменьшение, а даже некоторый рост  $D$ . Причины этого остаются пока неясными. Возможно, что вообще связь лития в двумерных островках на молибдене слабее, чем на вольфраме. С этим предположением согласуются данные о разупорядочении пленок лития вблизи  $\theta=0.35$  (структура  $c(1 \times 3)_*$ ): температура перехода порядок—беспорядок на молибдене составляет примерно 175 К [4], а на вольфраме 235 К [9]. С другой стороны, нельзя исключить того, что в двухфазной области может произойти существенное изменение самого механизма диффузии, например переход от миграции одиночных атомов к миграции кластеров. Как показано в недавней работе [10], для некоторых систем кластеры имеют удивительно высокую подвижность, причем как сама возможность образования кластеров, так и их свойства сильно зависят от природы адсорбата и подложки.

Интересно поведение  $D$  в окрестности точек  $\theta=0.33$  и  $\theta=0.55$ . Первой из них соответствует структура  $c(1 \times 3)_*$ , которая образует узкую область гомогенности на фазовой диаграмме. Согласно [4], эта структура построена из доменов решетки  $c(1 \times 3)$ , разделенных доменными стенками. Можно предполагать, что относительный максимум  $D$  при  $\theta=0.33$ , довольно четко выраженный при низких температурах, возникает благодаря высокой подвижности этих стенок. Наоборот, точке  $\theta=0.55$ , в которой заканчивается другой переход 1-го рода, соответствует относительный минимум  $D$ , по обе стороны от которого расположены асимметричные относительные максимумы. Авторы работы [4] сделали вывод, что решетка  $(3 \times 1)_*$ , образующаяся при  $\theta=0.55$ , состоит из отрезков плотных рядов атомов лития, которые чередуются в виде довольно сложного узора. Ряды вытянуты вдоль направления [100], причем как адатомы в пределах рядов, так и сами ряды следуют атомному рельефу подложки. Данные рис. 1 показывают, что коэффициент диффузии возрастает при небольшом отклонении концентрации адатомов от стехиометрического значения, соответствующего структуре  $(3 \times 1)_*$ , т. е. при появлении в этой структуре небольшого числа вакансий или избыточных атомов.

Б о л ь ш и е п о к р ы т и я (  $0.6 < \theta < 1$  ). В этой области покрытий с ростом  $\theta$  происходит сильное — на несколько порядков величины — уменьшение  $D$ . Совершенно аналогично ведут себя при покрытиях, приближающихся к плотному монослою, и другие исследованные нами электроположительные адсорбаты: барий на Mo(011) [2] и W(011) [5], литий на W(011) [1]. Причиной, обуславливающей уменьшение  $D$ , является, по-видимому, рост упругих постоянных пленки по мере ее уплотнения, приводящий к сильному увеличению энергии активации диффузии (рис. 3). Начиная с  $\theta \approx 0.8$  падение  $D$  замедляется и даже наблюдается небольшой максимум  $D$ , что, очевидно, отражает какое-то изменение латерального взаимодействия и/или механизма диффузии при  $\theta \rightarrow 1$ . Возможно, например, что начинает действовать солитонный механизм [11] (поскольку при  $\theta=1$  литий формирует структуру  $c(1 \times 1)$ , речь может идти о диффузии доменных стенок вакансионного типа, т. е. «антисолитонов»).

Изменения  $D$  при переходе через плотный монослой и при сверхмонослойных покрытиях мы рассмотрим в отдельной статье.

Т е м п е р а т у р н а я з а в и с и м о с т ь к о э ф ф и ц и е н т а д и ф ф у з и и. Наличие изломов на графиках Аррениуса (рис. 2) указывает на существенные изменения процесса диффузии при определенных температурах, так как энергия активации  $E_a$  изменяется примерно вдвое. Аналогичные результаты были получены для бария [5] и лития [1] на W(011). Следует, однако, отметить, что для бария на W(011) энергия активации в высокотемпературной области меньше, чем в низкотемпературной, тогда как для лития на W(011) и Mo(011), а также для натрия на

W (011) [12] соотношение обратное. Для лития и бария на W (011) было найдено, что температуры  $T_{п.л.}$ , при которых наблюдаются изломы, примерно соответствуют температурам  $T_c$  перехода порядок—беспорядок в пленках [1, 5]. Для лития на Mo(011) в работе [4] приведена  $T_c$  только при  $\theta=0.33$ , и ее величина также хорошо согласуется с  $T_{п.л.}$  при этом покрытии (рис. 5). Обратим также внимание на то, что зависимость  $T_{п.л.}(\theta)$  имеет максимумы вблизи стехиометрических покрытий, как и для  $T_c(\theta)$  [13, 14]. Согласно [4], при  $\theta \geq 0.7$  порядок в пленках лития на Mo(011) сохраняется почти до температуры десорбции. Для этих покрытий нам не удалось наблюдать изломов на графиках  $\lg D=f(1/T)$  в исследованном интервале температур.

Как ясно из сопоставления рис. 1, 3 и 4, изменения  $D$  и  $E_d$  с ростом  $\theta$  происходят в антифазе, а изменения  $E_d$  и  $D_0$  — в фазе («эффект компенсации»).

Сравнение диффузионных характеристик лития на гранях (011) вольфрама и молибдена. Сравнению диффузионных параметров лития на гранях (011) W и Mo благоприятствует не только то, что структура подложек практически идентична, но и то, что сами пленки имеют одинаковые структуры при  $\theta=0.17$  и при  $\theta > 0.55$  [4]. Как следует из рис. 1 и 3, при этих покрытиях, а также при  $\theta \rightarrow 0$  скорость диффузии на вольфраме существенно выше, а энергия активации ниже, чем на молибдене (см. кривые 2 и 3 на рис. 3, относящиеся к высокотемпературной области). Имеющееся значение  $E_d$  для низкотемпературной области при  $\theta=0.15$  для лития на вольфраме (011) ( $\approx 0.06$  эВ) [4] также ниже, чем на молибдене ( $\approx 0.15$  эВ) при таком же покрытии. Аналогичный результат был получен для бария на этих же подложках [5].

Таким образом, на примере лития подтверждается сделанный в работе [5] вывод о том, что адсорбционная связь на молибдене имеет большую ковалентную составляющую, направленный характер которой и обуславливает более сильную зависимость энергии адсорбции от положения адатомов на подложке.

Однако в области средних покрытий, где происходят фазовые переходы 1-го рода, величина  $E_d$  выше на вольфраме, чем на молибдене (рис. 3). В этом, по-видимому, проявляется различие энергий связи адатомов в двумерных островах на этих подложках.

## Л и т е р а т у р а

- [1] Loburets A. T., Naumovets A. G., Vedula Yu. S. Surf. Sci., 1982, vol. 120, N 2, p. 347—366.
- [2] Ведула Ю. С., Лобурец А. Т., Наумовец А. Г. ЖЭТФ, 1979, т. 77, № 2, с. 773—782.
- [3] Naumovets A. G., Vedula Yu. S. Surf. Sci. Repts., 1984, vol. 4, N 7/8, p. 365—434.
- [4] Канаиш О. В., Федорус А. Г. ЖЭТФ, 1984, т. 86, № 1, с. 223—231.
- [5] Ведула Ю. С., Наумовец А. Г., Поплавский В. В. Препринт ИФАН УССР, № 12. Киев, 1987. 26 с.
- [6] Bowker M., King D. A. Surf. Sci., 1978, vol. 71, N 3, p. 583—598.
- [7] Ведула Ю. С., Люксютов И. Ф., Наумовец А. Г., Поплавский В. В. ФТТ, 1987, т. 29, № 4, с. 971—976.
- [8] Шредник В. Н., Одишария Г. А. ФТТ, 1969, т. 11, № 7, с. 1844—1853.
- [9] Наумовец А. Г., Федорус А. Г. ЖЭТФ, 1975, т. 68, № 3, с. 1183—1188.
- [10] Fink H.-W., Ehrlich G. Surf. Sci., 1985, vol. 150, N 2, p. 419—429.
- [11] Люксютов И. Ф., Покровский В. Л. Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 33, № 6, с. 343—345.
- [12] Morin R. Surf. Sci., 1985, vol. 155, N 1, p. 187—202.
- [13] Гупало М. С. ФТТ, 1980, т. 22, № 8, с. 2311—2313.
- [14] Witt W., Bauer E. Berichte Bunsenges. für Phys. Chem., 1986, Bd 90, S. 248—256.