

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

На правах рукописи

УДК 537.533+539.211

БРАУН Олег Михайлович

ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В АДСОРБИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ

01.04.07 – физика твердого тела

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Киев – 1991

Работа выполнена в Институте физики Академии наук УССР.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор П.М.Томчук,

доктор физико-математических наук, профессор В.А.Иванов,

доктор физико-математических наук А.Г.Мальшук.

Ведущая организация: Московский инженерно-физический институт.

Защита состоится "18" апреля 1991 г. в 15⁰⁰
на заседании Специализированного Совета Д 016.04.01 при
Институте физики АН УССР (252028, Киев, проспект Науки, 46).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
физики АН УССР.

Автореферат разослан " " _____ 1991 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета
кандидат физ.-мат. наук



В.А.Ижук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Выяснение механизма взаимодействия атомов и молекул с поверхностью твердого тела, взаимодействия адсорбированных частиц между собой, механизмов энергообмена различных степеней свободы адсистемы и динамики происходящих на поверхности процессов является одной из наиболее важных задач физики и химии поверхности, физики твердого тела и физической электроники. Кроме этого, знание физической природы происходящих на поверхности процессов необходимо при решении многих вопросов эмиссионной электроники, микроэлектроники, вакуумной технологии, прямого преобразования энергии, выращивания монокристаллов и гетерогенного катализа.

В последнее время использование тонких экспериментальных методов (дифракции медленных электронов, оже- и фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов с высоким разрешением, лазерной инфракрасной спектроскопии и др.) позволило выяснить многие аспекты явлений, происходящих на поверхности кристалла. Экспериментально и теоретически активно исследуются вопросы, связанные со взаимодействием адсорбированных атомов (адатомов) между собой, которое приводит к образованию большого числа двумерных структур адатомов, а также в значительной степени определяет динамику происходящих на поверхности процессов. Одним из самых информативных экспериментальных методов является изучение колебательных спектров адсистем, однако интерпретация результатов без их теоретического обоснования затруднительна и часто неоднозначна. Мало исследован, особенно теоретически, широкий спектр кинетических явлений, происходящих на поверхности и в адсорбированном слое. Например, большой интерес для определения скоростей поверхностных процессов представляет изучение различных механизмов энергообмена в адсистеме. Теоретически слабо исследованы механизмы поверхностной диффузии, особенно коллективной диффузии взаимодействующих между собой адатомов. Изучению различных аспектов вышеперечисленных проблем посвящены работы автора, результаты которых систематизированы в диссертации.

Цель настоящей работы – в рамках простых микроскопических моделей (модели сильной связи, обобщенных моделей Андерсона–Ньюна и Френкеля–Конторовой, плазменной модели металла)

– изучить различные механизмы статического и динамического взаимодействия адатомов и влияние этого взаимодействия на характеристики адпленки;

– исследовать различные механизмы энергообмена между разными степенями свободы адсистемы и их роль в ее динамике;

– описать коллективное движение адчастиц в адсорбированной пленке и, в частности, вычислить энергию активации поверхностной диффузии.

Научная новизна. В работе впервые:

1. Найдена асимптотика зависимости энергии δE_i непрямого взаимодействия адатомов от расстояния r между ними в случае цилиндрической поверхности Ферми металлической подложки, когда ось цилиндра параллельна поверхности, а также определено поведение функции $\delta E_i(r)$ в ближней зоне.

2. Изучено динамическое взаимодействие между колеблющимися адатомами с учетом запаздывания их ^{статического} электростатического взаимодействия.

3. Вычислена температурная зависимость скорости распада локального колебания адчастицы на фононы подложки, а также скорости энергообмена между разными колебательными модами адсистемы.

4. Аналитически найдено решение уравнения Фокаера–Планка–Краммера для движения частицы в одномерном периодическом потенциале в случае промежуточной величины коэффициента трения.

5. Вычислена энергия активации для движения конечной цепочки Френкеля–Конторовой (ФК).

6. Найдена зависимость высоты рельефа Пайерлса от концентрации адатомов для модели ФК с дальним взаимодействием.

7. Предложена и изучена квазидвумерная модель, описывающая взаимодействие кинков в соседних цепочках адатомов.

В работе предложено качественное объяснение следующим экспериментальным результатам:

I. Отличие двумерных структур адпленок при адсорбции щелочных, щелочноземельных, редкоземельных и газовых атомов.

2. Аномально большому сечению электронно-стимулированного разупорядочения пленки водорода, адсорбированной на грани (110) вольфрама.
3. Большой подвижности кластеров адатомов, наблюдавшейся в экспериментах, выполненных в автоионном проекторе.

В работах, вошедших в диссертацию, предсказаны следующие новые эффекты:

1. Под действие оптической накачки при определенной интенсивности облучения в субмонослойной пленке, адсорбированной на поверхности полупроводника, могут происходить не связанные с повышением температуры фотостимулированные структурные фазовые переходы.

2. В случае электрон-дырочного механизма энергообмена между адпленкой и подложкой изменение электронной структуры адсистемы должно приводить к изменению скорости поверхностных динамических процессов.

3. В пленках, адсорбированных на бороздчатых или ступенчатых поверхностях кристаллов, зависимость диффузионных параметров от концентрации адчастиц может иметь вид обратной "чертовой" лестницы.

Первый из этих эффектов, по-видимому, наблюдался экспериментально при облучении поверхности GaP лазерными импульсами (Y. Kumazaki, Y. Nakai and N. Itoh, Phys. Rev. Lett. 59(1987) 2883-2886 N 25).

Результаты работы составляют основу нового научного направления в физике поверхности твердого тела, которое можно сформулировать как изучение статических и динамических характеристик адпленок в рамках простых моделей с последовательным использованием концепции квазичастиц.

На защиту выносятся три группы результатов:

1. Развитие теории взаимодействия (включая динамическое взаимодействие) между адсорбированными частицами.

2. Определение скорости энергообмена между различными степенями свободы адсистемы и влияния его на динамику поверхностных процессов.

3. Изучение коллективного движения адчастиц в рамках раз-

личных обобщений модели Френкеля-Конторовой.

Расширенная формулировка защищаемых положений приведена в заключительном разделе автореферата.

Достоверность результатов обеспечивается использованием различных теоретических методов, сравнением (где это возможно) с точными аналитическими результатами, проведением численных расчетов на ЭВМ, а также сопоставлением с экспериментальными результатами.

Практическая ценность работы. Рассмотренные в диссертации адсорбционные системы представляют научный и практический интерес в связи с проблемами эмиссионной электроники, микроэлектроники, выращивания монокристаллов, термоэмиссионного метода преобразования энергии, гетерогенного катализа и др. Полученные результаты могут быть использованы как для объяснения экспериментальных данных о структуре двумерных решеток адатомов, их колебательных спектров, диффузионных характеристик, кинетики адсорбции и десорбции, так и при постановке новых экспериментов, например, по диссипации колебательной энергии адатомов или по изучению стимулированных поверхностных процессов. Результаты диссертации позволяют также лучше понять факторы, определяющие характеристики практически важных эмиссионно-активных металлопленочных систем, механизмы роста кристаллов и других поверхностных явлений.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на сессии секции "Атомная динамика поверхности" Научного совета АН СССР "Физика, химия и механика поверхности" (Б.Церковь, 1983), Всесоюзной школе по физике поверхности (Ташкент, 1983), сессии секции "Кристаллография поверхности" Научного совета АН СССР "Физика, химия и механика поверхности" (Косов, 1984), Международной конференции "Электродинамика межфазной границы. Квантовые эффекты в адсорбированных слоях и пленках" (Телави, 1984), Третьем Всесоюзном рабочем совещании по проблеме водорода и его аномальных состояний (Москва, 1984), Рабочем совещании "Теория солитонов и приложения" (Дрмала, 1986), 12 Международном семинаре по физике поверхности (Пеховице, 1988), 7 Всесоюзной конференции по росту кристаллов (Москва, 1988), школе-семинаре по химии поверхности дисперсных твердых тел

(Славско, 1989),

Шестом Международном симпозиуме "Континуальные модели и дискретные системы" (Дижон, 1989),

II Всесоюзной конференции "Поверхность-89" (Черноголовка, 1989),

Международной конференции "Фононы-89" (Хейдельбург, 1989),

IV Международной рабочей школе по нелинейным и турбулентным процессам в физике (Киев, 1989),

Международной конференции "Нелинейная наука: следующее десятилетие" (Лос Аламос, 1990),

Международной рабочей школе по физике конденсированного состояния, атомной и молекулярной физике (Триест, 1990),

а также на научных семинарах в ИФ АН УССР, ИП АН УССР, ФТИ им. Иоффе АН СССР, ФТИИТ АН УССР, ИЭХ АН СССР, КГУ, ИК СО АН СССР.

Публикации. Содержание диссертации опубликовано в 24 статьях (из них две – обзорные), а также в препринтах ИФ АН УССР, тезисах и трудах соответствующих конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех частей, включающих десять глав, и заключения. Работа изложена на 266 страницах машинописного текста и содержит 27 рисунков и список литературы из 272 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и основные научные положения, защищаемые автором. Обзор состояния проблемы и постановка задачи дается в первой главе каждой из трех частей.

Часть I. Взаимодействие адсорбированных атомов

В первой главе дан краткий обзор состояния теории хемосорбции, причем акцент сделан на моделях, которые используются в следующих главах диссертации. В § I.1 изложена техника функций Грина, описывающая в модели сильной связи фононные (И.М.Лифшиц и Д.Н.Розенцвейг, 1948) и электронные (Калкстейн и Совен, 1971) свойства поверхности кристалла.

Хемосорбция в модели сильной связи описывается гамильтоном

$$H = H_S + \varepsilon_A c_A^* c_A + \sum_i (V_i c_i^* c_A + \text{э.с.}), \quad (I)$$

где H_S - электронный гамильтониан подложки, c_i^* и c_A^* - операторы рождения электрона в состоянии $|i\rangle$ на i -том атоме подложки и в состоянии $|A\rangle$ на адатоме (с энергией ε_A), V_i - интеграл гибридизации состояний $|i\rangle$ и $|A\rangle$. Гамильтониан (I) в соответствии с моделью Герни (1935 г.) описывает образование виртуального электронного уровня адатома с полушириной $\Delta = \text{Im} V^2 G_S$, где $G_S = (\varepsilon - H_S)^{-1}$, а также возникновение у адатома заряда $Q = 1 - \langle n_A \rangle$, $\langle n_A \rangle = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \rho_A(\varepsilon)$, $\rho_A(\varepsilon) = \pi^{-1} \text{Im} \langle A | (\varepsilon - H)^{-1} | A \rangle$, где ε_F - энергия Ферми.

Для учета кулоновского отталкивания электронов с противоположными спинами на адатоме используется гамильтониан Андерсона (1961 г.), а для описания ионной составляющей связи адатома с подложкой используется обобщенная модель Андерсона-Ньюнса (Хьюсон и Ньюнс, 1974), в которой учитывается взаимодействие электрона и ионного остова адатома с поверхностными плазмонами подложки, характеризующимися частотой $\omega_S = [4\pi n e^2 / m^* (\varepsilon_0 + 1)]^{1/2}$, где n - плотность электронов в подложке, m^* - их эффективная масса, ε_0 - статическая диэлектрическая проницаемость подложки.

Для рассмотрения фоновых свойств адсистемы параметры гамильтониана H_S и параметры ε_A и V_i в (I) полагаются зависящими от координат атомов, а затем используется разложение их по малым смещениям относительно положений равновесия.

Рассмотрение подложки как совокупности квазичастиц (электронов, фононов, плазмонов) позволяет классифицировать различные механизмы как взаимодействия адатомов, так и энергообмена между адатомом и подложкой. Например, непосредственный обмен электронами между адатомами приводит к "прямому" механизму взаимодействия адатомов, энергия которого δE_d экспоненциально убывает с увеличением расстояния r между адатомами. Обмен электронами через зону проводимости подложки приводит к "непрямому" механизму, энергия которого осциллирует с периодом π/k_F (k_F - импульс Ферми), а амплитуда спадает по степенному закону (Гримли, 1967); этот механизм аналогичен взаимодействию РКИИ магнитных примесей в металле. Обмен фононами приводит к "упругому" взаимодействию, а обмен поверхностными плазмонами (совместно с обменом фотонами) между заряженными адатомами приводит к электростатическому взаимодействию

с энергией (Большов и Напартович, 1973; Воротицнев и др., 1980)

$$\delta E_e(r) \approx \begin{cases} 2\mu^2 r^{-3}, & r \gg \kappa^{-1}, \\ 2Q^2/r(\epsilon_0 + 1), & r \ll \kappa^{-1}, \end{cases} \quad (2a)$$

$$(2b)$$

где $\mu = Q(d + 1/\epsilon_0)$ - дипольный момент адатома, d - расстояние от адатома до поверхности, κ^{-1} - радиус экранирования ($\kappa^2 = 4\pi n e^2 / \epsilon_0 k_B T$ для невырожденного и $\kappa^2 = 6\pi n e^2 / \epsilon_0 \epsilon_F$ для вырожденного электронного газа), который для полупроводниковой подложки может превышать десятки ангстрем.

Аналогично, колебания адсорбированных частиц могут затухать из-за рождения в подложке фононов (фононный механизм), электрон-дырочных пар ($e-h$ механизм) и плазмонов (электромагнитный механизм).

Помимо подробного рассмотрения отмеченных выше вопросов, в главе I обсуждаются свойства адсорбированных слоев при конечном покрытии подложки адатомами $\Theta = N_A/N_S$ (N_A - число адатомов, N_S - число адсорбционных мест).

Во второй главе исследовано не прямое взаимодействие адатомов. Задача сводится к определению функции Грина подложки $G_S(\epsilon; r)$ методом сильной связи и вычислению интеграла

$$\delta E_i(r) = -\frac{2}{\pi} \int d\epsilon \operatorname{Im} \ln \left\{ 1 - \left[\frac{V^2 G_S(\epsilon; r)}{\epsilon - \epsilon_A - V^2 G_S(\epsilon; 0)} \right]^2 \right\}. \quad (3)$$

Известно, что в направлении, перпендикулярном плоскому участку поверхности Ферми (ПФ) подложки $\delta E_i \sim r^{-1}$, а при цилиндрической ПФ (если ось цилиндра перпендикулярна поверхности кристалла) $\delta E_i \sim r^{-2}$ (Габович и Пашицкий, 1976; Лау и Кон, 1978). В диссертации на примере направления $\langle 11 \rangle$ простой квадратной решетки показано, что в промежуточном случае $\delta E_i \sim r^{-1}$ в ближней зоне ($r < r^*$), и $\delta E_i \sim r^{-2}$ в дальней ($r > r^*$), где величина r^* пропорциональна радиусу уплощенного участка ПФ. В случае, когда ось цилиндрической ПФ параллельна поверхности, в перпендикулярном оси направлении $\delta E_i \sim r^{-4}$, что показано на примере двумерной квадратной решетки, разрезанной на две половины. Если же ПФ не имеет плоских или цилиндрических участков, то $\delta E_i \sim r^{-5}$ (в диссертации это показано на примере грани $\langle 110 \rangle$ металла с ОЦК-ре

шеткой; в модели желе зависимость $\delta E_i \sim r^{-5}$ впервые получена Флоресом и др. (1977 г.). В диссертации показано, что отличие поверхностных асимптотик ($\sim r^{-4}$ и r^{-5}) от соответствующих фриделевских осцилляций в объеме металла ($\sim r^{-2}$ и r^{-3}) связано с более плавным поведением поверхностной функции плотности электронных состояний по сравнению с объемной. Наконец, на примере разреженной вдоль направления [11] квадратной решетки показано, что если на поверхности металла есть поверхностные электронные состояния (ПЭС) и уровень Ферми пересекает зону ПЭС, то они вносят основной вклад в асимптотику δE_i , так что δE_i убывает с r не быстрее, чем r^{-2} , а период осцилляций определяется импульсом Ферми, соответствующим ПЭС.

Помимо асимптотик, в работе рассмотрена энергия δE_i в ближней зоне ($r < r_A$), и покаzano, что здесь функция δE_i убывает с r медленней, чем в дальней. При этом размеры ближней зоны велики ($r_A \sim 10a$, a - постоянная решетки), если адатом сильно возмущает электронный спектр подложки ($|\epsilon_A - \epsilon_F| \ll \Delta$). Проведенные оценки показали, что в ближней зоне $\delta E_i \sim 0,1$ эВ, и конкурирует с электростатическим отталкиванием (2) даже в случае адсорбции атомов щелочных металлов.

Проведенное в главе II сопоставление теоретических предсказаний о величине различных вкладов в энергию взаимодействия адатомов с экспериментальными результатами приводит к выводу, что роль непрямого взаимодействия увеличивается при переходе от щелочных к щелочноземельным, редкоземельным и переходным адатомам, а при адсорбции атомов простых газов оно играет основную роль. Возрастает также роль непрямого взаимодействия при переходе от гладких к бороздчатым или рыхлым в атомном масштабе поверхностям.

В третьей главе в рамках диэлектрического формализма (Романов, 1964) рассмотрено взаимодействие с поверхностью кристалла заряда, величина которого меняется во времени, а также постоянного по величине заряда, движущегося по различным траекториям перпендикулярно или параллельно поверхности. Показано, что запаздывание в формировании отклика подложки приводит, во-первых, к ослаблению статических сил изображения, обусловленных взаимодействием заряда с виртуальными поверхностными плазмонами. Во-вторых, происходит возбуждение реальных поверхностных плазмонов в кристалле, которое приводит к появлению осциллирующей добавки к силе взаимо-

действия заряда с поверхностью и к потере энергии движущимся зарядом. Ранее было известно, что осцилляции должны возникать при рождении заряда вблизи поверхности металла (Хейнрике, 1973) или при ее пересечении движущимся зарядом (Миллс, 1977). В диссертации показано, что осцилляции возникают в момент любого резкого изменения характера движения (включения ускорения или торможения) либо при отражении или остановке заряда вблизи поверхности.

Запаздывание в формировании отклика приводит также к изменению характера взаимодействия двух зарядов, колеблющихся или осциллирующих вблизи поверхности полупроводника. Именно, эффективная энергия динамического взаимодействия заряженных адатомов, колеблющихся перпендикулярно поверхности с частотой $\omega_0 = \omega_s$ и амплитудой Γ_0 , равна

$$\delta E_{dyn}^{(I)} \approx (Qr_0)^2 \left[\omega_s \sin \alpha / 2\delta_s (\epsilon_0 + 1) \right] r^{-3}, \quad (4a)$$

где δ_s - декремент затухания поверхностных плазмонов, а α - относительный сдвиг фаз колебаний. В случае параллельных поверхности колебаний их взаимодействие анизотропно:

$$\delta E_{dyn}^{(II)} \approx \delta E_{dyn}^{(I)} (1 - 3 \cos^2 \beta), \quad (4b)$$

где β - угол между направлением колебаний и линией, соединяющей адатомы. Энергия δE_{dyn} (4) может превысить энергию диполь-дипольного отталкивания адатомов (2a) при $r_0/d > 2(\delta_s/\omega_s)^{1/2}$. Наконец, в случае переменных (осциллирующих во времени с амплитудой δQ) зарядов колеблющихся хемосорбированных атомов, в силу неполной экранировки кулоновского взаимодействия, энергия δE_{dyn} убывает с расстоянием r гораздо медленнее, чем энергия (4a),

$$\delta E_{dyn}^{ocs} \approx (\delta Q)^2 \left[\omega_s \sin \alpha / 2\delta_s (\epsilon_0 + 1) \right] r^{-1}, \quad (5)$$

и при выполнении условия $\delta Q/Q > 2(\delta_s/\omega_s)^{1/2}$ энергия (5) превышает энергию статического взаимодействия (2) даже в ближней зоне. В зависимости от разности фаз колебаний адатомов энергия δE_{dyn} может носить характер как отталкивания, так и притяжения, что должно оказывать существенное влияние на структуру и динамику субмонослойных пленок на поверхности полупроводниковых кристаллов и, в частности, может приводить к фотостимулированным фазовым переходам под действием лазерного облучения, не связанным с

разогревом подложки.

Часть II. Энергообмен в адсорбированном слое

В четвертой главе дан краткий обзор теории колебательной спектроскопии адсорбатов. Перечислены основные экспериментальные методики, показана высокая информативность колебательной спектроскопии, описаны факторы, определяющие форму колебательной линии (энергообмен между адпленкой и подложкой, неоднородное уширение линии и уширение из-за эффекта дефазировки). Приведена классификация основных механизмов энергообмена, из которых наиболее полно теоретически изучен электромагнитный механизм затухания колебаний.

Для описания роли энергообмена в динамике поверхностных процессов изложена теория Крамерса (1940 г.), исходящая из одномерного уравнения Фоккера-Планка-Крамерса (ФПК). Согласно этой теории, скорость процесса R связана с коэффициентом трения γ следующими соотношениями:

$$R \approx \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \cdot \frac{\omega_0}{2\pi} \cdot \begin{cases} \gamma/\gamma_c, & \gamma < \gamma_c = (\omega_0/2\pi)(k_B T/E_A), \\ 1, & \gamma_c < \gamma < \omega_*, \\ \omega_*/\gamma, & \gamma > \omega_*, \end{cases} \quad (6a)$$

$$(6b)$$

$$(6b)$$

где E_A - энергия активации процесса, ω_0 - частота колебаний вблизи минимума потенциальной энергии адсистемы, а ω_* - "обратная" частота в седловой точке потенциала. Наконец, рассмотрено использование уравнения ФПК для вычисления коэффициента диффузии адчастицы в одномерном периодическом потенциале поверхности.

Пятая глава посвящена исследованию процессов энергообмена в адпленке. Вначале вычислена скорость η затухания колебаний адчастицы с частотой ω_0 из-за возбуждения фононов подложки. Ранее эта задача рассматривалась Мэтью и Палке (1978 г.), где, однако, не учитывалась зависимость поляризационного оператора Π от частоты ω , а также Перссоном (1984 г.) в рамках модели Дебая; полученные в этих работах величины η намного превышали правильные. В диссертации разработана самосогласованная диаграммная техника функций Грина, позволяющая рассчитать скорость распада η на фононы системы адчастица + подложка. В частности, показано, что в

случае $\omega_0 < \omega_m$ (ω_m - максимальная частота колебаний атомов подложки) виртуальное колебание затухает со скоростью

$$\eta \approx (\pi/2)(m_A/m_S)\omega_0^2 \rho_S(\omega_0), \quad (7)$$

где m_A и m_S - приведенные массы адчастицы и атомов подложки, ρ_S - поверхностная локальная плотность фононных состояний подложки, а при $\omega_0 > \omega_m$ оценка скорости распада локального колебания на два фона подложки приводит к величине

$$\eta \approx \omega_0 (m_A/m_S)^2 (\hbar\omega_0/E_A)(\omega_m/\omega_0)^5, \quad (8)$$

где E_A - энергия адсорбции.

В диссертации показано, что для рассмотрения многофононного затухания достаточно учитывать во втором порядке теории возмущений вклад, обусловленные ангармонизмом потенциала взаимодействия адчастица - подложка $V(u)$, и разработана методика вычисления скорости η при температуре $T \neq 0$ в случае, когда $V(u)$ описывается потенциалом Морзе. Результаты расчета для системы CO-Ni (100) ($\eta \approx 1,65$ мэВ) хорошо согласуются с экспериментом ($\eta \approx 1,9$ мэВ; Чанг и др., 1984).

В случае $\omega_0 \gg \omega_m$ основным каналом затухания локальных колебаний является рождение $e-h$ пар в подложке (Мальшуков, 1974; В.Перссон и М.Перссон, 1981). В диссертации в рамках модели Андерсона-Ньюнса подробно изучен этот механизм затухания как для перпендикулярных, так и для параллельных поверхности колебаний адчастицы, и показано, что в случае хемосорбции $\eta \sim 10^{-2}\omega_0 \sim 1$ мэВ. При этом $\eta \propto \rho_A^2(\epsilon_F)$, поэтому любое изменение электронной структуры адсистемы, например, при перестройке поверхности или при обусловленном электронными корреляциями на адатоме эффекте Кондо, должно приводить к изменению скорости энергообмена η и, следовательно, к изменению скорости протекания динамических процессов на поверхности. Отмечено также, что в случае хемосорбции водорода его динамический заряд e^* обычно оказывается малым ($e^* < 0,05 e$), что в данном случае приводит к оценке $\eta \sim 10^{-3}\omega_0$.

Помимо энергообмена с подложкой, в диссертации в рамках теории возмущений изучен энергообмен между различными колебательными модами адчастицы, когда разница энергий мод компенсируется как фононом подложки (этот случай рассматривался численно также Ариязи и др. (1984 г.)), так и $e-h$ парой, и найдена скорость этого процесса при $T \neq 0$. Кроме этого, с помощью метода молекулярной

динамики (МД) изучен случай сильной связи колебательных мод, и показано, что, аналогично модели Хенон-Хейлеса (1964 г.), в ад-системе с повышением ее энергии происходит стохастизация движения адатома. Наконец, в работе обсуждается связь ширины колебательной линии Γ со скоростью энергообмена η .

В начале шестой главы описана методика вычисления коэффициента трения δ при движении адчастицы, и показано, что для адсистем обычно осуществляется режим промежуточного трения ($\delta_e < \delta < \omega_*$).

В диссертации предложен метод аналитического решения одномерного уравнения ФПК для движения адчастицы в периодическом потенциале подложки $V(u)$. Метод основан на интерполяции $V(u)$ квадратичными сплайнами, для которых стационарное решение уравнения ФПК выражается через "функции ошибок", и последующей шивке функций распределения, что позволяет вычислить коэффициент диффузии в режиме промежуточного трения.

Обсуждается также режим слабого трения ($\delta < \delta_e$), когда связь различных степеней свободы адчастицы приводит к стохастизации ее движения, что существенно сказывается на динамике адсистемы. Кроме этого, отмечено, что в случае слабого энергообмена ($\eta \ll \omega_0$) адсистема должна быть весьма чувствительна к внешним воздействиям, например, к облучению инфракрасным светом, пучком медленных электронов или электронов, выходящих из твердого тела при электронной полевой эмиссии, которые возбуждают локальные колебания адчастиц и стимулируют такие процессы, как перестройки, диффузию и десорбцию.

В конце главы предложено качественное объяснение наблюдавшейся на эксперименте (Гончар и др., 1983) аномально большой величине сечения электронно-стимулированного разупорядочения пленки водорода, адсорбированной на грани (110) вольфрама, на основе предположения о возбуждении с сечением σ квазилокальных колебаний адатомов с большим временем жизни $\tau \approx \eta^{-1}$ пучком медленных электронов и последующей миграцией колебательных возбуждений за время τ_d^* и надбарьерной подвижностью адатомов за время τ_d , так что эффективное сечение процесса разупорядочения равно

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma \tau / \max(\tau_d^*, \tau_d). \quad (9)$$

Часть III. Диффузия взаимодействующих адатомов

В седьмой главе дан краткий обзор теорий, описывающих влияние взаимодействия адчастиц на их диффузию. Вначале приведены определения коэффициента диффузии; затем кратко обсуждаются возможности описания коллективной диффузии в модели решеточного газа.

Более подробно обсуждается модель Френкеля и Конторовой (1938 г.) с гамильтонианом

$$H = \sum_k \left\{ \frac{1}{2} \dot{x}_k^2 + U_s(x_k) + \sum_{k' > 1} [U(x_{k+k'} - x_k) + U(x_k - x_{k-k'})] \right\}, \quad (10)$$

описывающая цепочку взаимодействующих по закону $U(x)$ атомов, помещенных во внешний периодический потенциал подложки $U_s(x) = 1 - \cos x$. Модель ФК можно использовать для изучения динамики цепочки адатомов, адсорбированных в бороздках или вблизи ступенек на бороздчатых или вицинальных поверхностях. Перенос массы вдоль цепочки ФК осуществляется топологически устойчивыми квазичастицами - кинками (антикинками), соответствующими минимально возможному сжатию (растяжению) исходной соизмеримой цепочки. Кинк характеризуется эффективной массой $m < 1$, причем его движение вдоль цепочки осуществляется в периодическом рельефе Пайерлса-Набарро с амплитудой

$$\varepsilon_{PH} < 2.$$

В восьмой главе приведены результаты расчета траектории адиабатического движения конечной цепочки атомов для классической модели ФК, когда взаимодействуют только ближайшие атомы по гармоническому закону

$$U(x) = \frac{1}{2} g (x - a)^2. \quad (11)$$

Ранее эта задача для некоторых частных значений параметров a и g численно рассматривалась Марковым и Каравайновым (1980 г.).

Результаты расчета интерпретируются с помощью "солитонной" терминологии. Именно, основное состояние цепочки при $a = 2\pi$ является состоянием без кинков, которое обозначим символом $\langle 0 \rangle$. При уменьшении параметра модели a основным становится состояние $\langle 1 \rangle$ с одним кинком в цепочке, затем состояние $\langle 2 \rangle$ и т.д. Адиабатическое движение цепочки вдоль, например, траектории $\langle 0 \rangle \rightarrow \langle 1 \rangle \rightarrow \langle 0 \rangle$ можно представить как рождение кинка на левом конце цепочки, движение его вдоль цепочки в рельефе Пайерлса и затем

уничтожение кинка на правом конце цепочки. В общем случае аналогично описываются траектории $\langle n \rangle \rightarrow \langle n+1 \rangle \rightarrow \langle n \rangle$ и $\langle n \rangle \rightarrow \langle n-1 \rangle \rightarrow \langle n \rangle$. Энергию активации для такого движения можно приближенно представить в виде

$$E_A \simeq E_k + E_{PN}, \quad (12)$$

где E_k - энергия рождения (уничтожения) лишнего кинка в цепочке. При определенных значениях параметров модели a и q энергия E_k обращается в нуль; поэтому вблизи этих параметров энергия активации для движения цепочки ФК из N атомов будет меньше, чем для движения одиночного адатома. Предложенная теория используется для объяснения большой подвижности адсорбированных кластеров.

В девятой главе изучена модель ФК с дальним межатомным взаимодействием

$$v(x) = V_0 |2\pi/x|^n, \quad V_0 > 0, \quad (13)$$

где V_0 - энергия взаимодействия атомов, занимающих соседние адсорбционные места. Закон (13) описывает электростатическое отталкивание адатомов на полупроводниковой ($n = 1$) или металлической ($n = 3$) подложке.

В континуальном приближении уравнение движения модели (10), (13), в отличие от классической модели ФК, является нелокальным (интегродифференциальным), а закон взаимодействия кинков - степенным. Для покрытия $\theta = 1$ это было ранее отмечено Косевичем и Ковалевым (1974 г.), а также Покровским и Виростеком (1983 г.). В диссертации найден закон взаимодействия кинков при покрытии $\theta = 1/q$, а также определены характеристики бризера большой амплитуды, которые существенно отличаются от характеристик SG-бризера.

Для рационального покрытия $\theta_0 = p/q$ (p и q - целые) основным состоянием модели ФК (10), (13) является соизмеримая структура адатомов, причем с изменением θ эти структуры сменяют друг друга через бесконечную последовательность фазовых переходов (Большов, 1980), что позволяет естественным образом изучить характеристики модели в зависимости от концентрации адатомов. Потенциал (13) является ангармоническим, что нарушает симметрию кинк-антикинк (Марков и Милчев, 1985). Например, кинк по сравнению с антикинком характеризуется меньшей высотой рельефа Пайерлса. Посколь-

ку при покрытии $\theta = \theta_0 - \delta$, где $\delta \rightarrow 0$, перенос массы вдоль цепочки осуществляется антикинками, а при $\theta = \theta_0 + \delta$ - кинками, то энергия активации для диффузии вдоль цепочки испытывает скачок величиной

$$\Delta \varepsilon_{\text{PN}} = \varepsilon_{\text{PN}}(\theta_0 - \delta) - \varepsilon_{\text{PN}}(\theta_0 + \delta) \quad (14)$$

при каждом рациональном покрытии $\theta_0 = p/q$. В диссертации найдена величина $\Delta \varepsilon_{\text{PN}}$ в приближениях слабой и сильной связи атомов в цепочке, а также методом молекулярной динамики вычислена зависимость $\varepsilon_{\text{PN}}(\theta)$, которая имеет вид обратной "чертовой лестницы". Кроме этого, изучены характеристики модели в случае несинусоидального рельефа подложки. Наконец, обсуждается возможность наблюдения предсказанных зависимостей в диффузионных экспериментах, когда при конечной температуре $T \neq 0$ большинство скачков на зависимости коэффициента диффузии D от покрытия θ должно сгладиться.

В десятой главе описана квазидвумерная модель, учитывающая взаимодействие между соседними цепочками ФК. В континуальном приближении гамильтониан одной цепочки ФК (I0), (II) сводится к гамильтониану уравнения синус-Гордона (SG)

$$H_{\text{SG}}[u] = \int dx \left[\frac{1}{2} \dot{u}^2 + (1 - \cos u) + \frac{1}{2} d^2 (u')^2 \right], \quad (15)$$

где функция $u(x, t)$ описывает смещения адатомов из минимумов потенциального рельефа подложки, а $d = 2\pi\sqrt{q}$ - ширина кинка. Для описания взаимодействия двух цепочек SG в диссертации предложен гамильтониан

$$H_{\text{int}}[u_1, u_2] = \int dx \left\{ -\alpha [1 - \cos(u_1 - u_2)] + \beta d^2 u_1' u_2' \right\}, \quad (16)$$

где параметры α и β определяются потенциалом взаимодействия адатомов. В случае $\beta = 0$ и $|u_1 - u_2| \ll 2\pi$ выражение (16) приводит к гармоническому взаимодействию, которое ранее использовалось в ряде работ. В отличие от последнего, выражение (16) дополнительно учитывает, во-первых, наличие взаимодействия между одинаковыми неоднородными состояниями цепочек, а, во-вторых, тот факт, что энергия взаимодействия не должна меняться при смещении всех атомов одной из цепочек на период решетки.

В начале десятой главы рассмотрено распространение кинка только в одной из взаимодействующих цепочек, а затем выведен эффективный гамильтониан, описывающий взаимодействие кинков в двух

соседних цепочках, и показано, что кинки, например, одинаковой полярности притягиваются друг к другу и образуют устойчивое связанное состояние, если выполняется неравенство

$$3\alpha + \beta < 0. \quad (I7)$$

В противоположном случае, когда выполняются неравенства

$$3\alpha > -\beta > \alpha > 0, \quad (I8)$$

энергия взаимодействия кинков может иметь неглубокий локальный минимум при не равном нулю относительном смещении кинков в соседних цепочках.

В квазидвумерной системе связанных цепочек адатомов, описываемой гамильтонианом

$$H = \sum_n \left\{ H_{SG} [u_n] + H_{int} [u_n, u_{n+1}] \right\}, \quad (I9)$$

где индекс n нумерует цепочки, если выполняется условие (I7) и если в каждой цепочке имеется по одному кинку, то притяжение между ними приведет к образованию линейной цепочки (γ -цепочки) кинков. В диссертации выведен эффективный гамильтониан, описывающий такую γ -цепочку кинков, который также является гамильтонианом обобщенной модели ФК, и найдены характеристики его топологически устойчивых возбуждений - γ -кинков, соответствующих состоянию γ -цепочки кинков с перегибом, когда одна половина γ -цепочки смещена в соседний минимум потенциального рельефа Пайерлса для исходных кинков. Кроме этого, при выполнении неравенств (I8) возможно образование "косых" цепочек кинков. Предложенная модель (I9) используется для описания возможных "солитонных" структур в адсорбированной пленке.

З а к л ю ч е н и е

В заключительном разделе диссертации приведены основные результаты исследований и положения, которые выносятся на защиту.

I. Исследование свойств непрямого взаимодействия адатомов показало, что оно конкурирует с диполь-дипольным отталкиванием даже при адсорбции щелочных атомов, причем роль непрямого взаимодействия возрастает при переходе к щелочноземельным, редкоземельным, переходным и газовым адатомам, что позволяет качественно объяснить экспериментально наблюдаемые закономерности образования структур субмонослойных пленок.

2. Показано, что при движении заряженного адатома происходят ослабление сил изображения, возникновение осциллирующей составляющей в потенциале взаимодействия адатома с поверхностью и потери кинетической энергии.

3. Исследование динамического взаимодействия колеблющихся адатомов показало, что оно анизотропно при параллельных поверхности колебаниях, а для осциллирующих зарядов адатомов энергия взаимодействия $\delta E_{\text{dyn}} \propto r^{-1}$, причем знак δE_{dyn} определяется разностью фаз колебаний.

4. Показано, что, изменяя плотность свободных электронов в полупроводниковой подложке (например, с помощью лазерной накачки), можно добиться резонанса между частотой поверхностных плазмонов и частотой колебаний адатомов, что может привести к структурным фазовым переходам в адслое.

5. Исследование распада локальных (с частотой $\omega_0 > \omega_m$) колебаний адчастиц на фононы подложки показало, что скорость распада определяется в основном отношением $n = \omega_0/\omega_m$, причем фоновый механизм важен только при $n < 2+3$ и существенно зависит как от функции плотности фононных состояний подложки, так и от температуры ($\eta \propto T^{n-1}$); при этом $\eta \sim (10^{-1} + 10^{-3}) \omega_0$.

6. Показано, что затухание высокочастотных колебаний хемосорбированных атомов (с $n > 2+3$) обусловлено рождением $e-h$ пар в подложке из-за перетекания электронов с адатома в подложку и обратно при перпендикулярных поверхности колебаниях либо перетеканием электронов вдоль поверхности при параллельных колебаниях; при этом $\eta \sim (10^{-2} + 10^{-3}) \omega_0$.

7. Исследование энергообмена между различными колебательными модами адчастицы показало важность этого процесса, т.к. он характеризуется скоростью $\eta \sim 10^{-2} \omega_0$.

8. Показано, что в случае малого энергообмена адслоем - подложка ($\eta < 10^{-2} \omega_0$) ангармонизм связи между различными степенями свободы адсистемы должен приводить к стохастизации ее движения, что вызывает уширение колебательной линии, изменяет температурную зависимость скорости диссоциации адмолекул и ограничивает длину свободного пробега адчастиц при их диффузионном движении.

9. Найдены параметры конечной цепочки Френкеля-Конторовой,

при которых ее подвижность может превышать подвижность одиночного атома.

10. Показано, что в случае степенного отталкивания адатомов по закону $v(x) = V_0 (2\pi/x)^n$ в цепочке ФК при покрытии $\theta = I/q_f$ взаимодействие кинков также описывается степенным законом $v_{k-k} \approx (V_0/q_f^{n+2}) (2\pi q_f/x)^n + \text{Const}/x^{n+2}$.

11. Показано, что в модели ФК с дальнодействием зависимость высоты рельефа Пайерлса-Набарро ϵ_{PN} от концентрации адатомов имеет вид обратной "чертовой лестницы", то есть ϵ_{PN} испытывает скачок при каждом рациональном покрытии $\theta_0 = p/q_f$.

12. Найден закон взаимодействия кинков, принадлежащих соседним цепочкам ФК, и показано, что он определяется как законом взаимодействия адатомов, так и топологическими зарядами кинков.

13. Исследование квазидвумерной пленки адатомов показало, что в зависимости от параметров взаимодействия адатомов в адслое могут образовываться различные "солитонные" структуры ("прямые" и "косые" цепочки кинков, структуры кинков $s(2 \times 2)$).

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах.

1. Браун О.М., Медведев В.К. Взаимодействие между частицами, адсорбированными на поверхности металлов//УФН.-1989.-т.157, № 4. - с.631-666.
2. Браун О.М., Волокитин А.И., Жданов В.П. Колебательная спектроскопия адсорбатов//УФН.-1989.-т.158, № 3. - с.421-450.
3. Браун О.М. О плотности электронных состояний хемосорбированного атома//ФТТ. - 1980. - т.22, № 6. - с.1638-1640.
4. Браун О.М., Пашицкий Э.А. Колебания хемосорбированного атома//ФТТ. - 1982. - т.24, № 7. - с.1973-1980.
5. Браун О.М., Пашицкий Э.А. Неустойчивость Пайерлса и волны зарядовой плотности на поверхности металлов с квазидвумерным электронным спектром//ФТТ.-1982.-т.24, № 11. - с.3333-3338.
6. Браун О.М., Волокитин А.И. Точное решение локальной поляронной модели//ФТТ. - 1983. - т.25, № 1.-с.309-311.
7. Braun O.M., Volokitin A.I. On the role of image forces in chemisorption theory//Surf.Sci.-1983.-v.121, №1. p.148-158.

8. Браун О.М., Пашицкий Э.А. Локальные колебания атомов водорода, адсорбированных на поверхности вольфрама//Поверхность. -1984. - № 6. - с.6-14.
9. Браун О.М., Пашицкий Э.А. Возбуждение колебаний и поверхностная диффузия атомов водорода на вольфраме//Поверхность. - 1984. - № 7. - с.49-55.
10. Браун О.М., Пашицкий Э.А. Динамическое взаимодействие колеблющихся хемосорбированных атомов на поверхности полупроводников//Поверхность. - 1986. - № 6. - с.5-13.
11. Volokitin A.I., Braun O.M., Yakovlev V.M. Shift and broadening of adsorbate vibrational modes//Surf.Sci.-1986.-v.172,N1.-p.31-46.
12. Браун О.М., Пашицкий Э.А. О возможности фотостимулированных фазовых переходов в субмонослойных пленках, адсорбированных на поверхности полупроводников//УФЖ. - 1986. - т.31, № 12. - с.1839-1845.
13. Браун О.М., Волокитин А.И. Электронно-дырочный механизм трения при колебаниях хемосорбированных атомов//ФТТ. - 1986. - т.28, № 4. - с.1008-1014.
14. Волокитин А.И., Браун О.М. Время жизни и сдвиг частоты колебаний хемосорбированных атомов//Поверхность. - 1987. - № 2. - с.19-25.
15. Браун О.М. Взаимодействие между колебательными модами адсорбированного атома//Поверхность. - 1987.-№ II.-с.5-13.
16. Браун О.М. Эволюция колебательного возбуждения адсорбированного атома//Радиофизика (Известия ВУЗ).-1987.-т.30, № 6. - с.788-794.
17. Braun O.M., Kivshar Yu.S., Kosevich A.M. Interaction between kinks in coupled chains of adatoms//J.Phys.C.-1988.-v.21, N21.-p.3861-3900.
18. Braun O.M. Energy exchange in adsorbed layers//Surf.Sci.-1989.-v.213,N1.-p.336-358.
19. Braun O.M., Kivshar Yu.S., Zelenskaya I.I. Kinks in the Frenkel-Kontorova model with long-range interparticle interactions// Phys.Rev.B.-1990.-v.41,N10.-p.7118-7138.

20. Браун О.М., Кившарь Ю.С. Кинки в квазидвумерной системе//ФТТ. - 1990. - т.32, № 5. - с.1399-1405.
21. Braun O.M., Kivshar Yu.S. Kinks in a system of adatomic chains// J.Phys.:Condens.Matter.-1990.-v.2,N27.-p.5961-5970.
22. Braun O.M. Adiabatic motion of an atomic chain in periodic potential//Surf.Sci.-1990.-v.230,N1-3.-p.262-276.
23. Браун О.М., Зеленская И.И., Кившарь Ю.С. Взаимодействие кинков в неколокальной модели Френкеля-Конторовой//УФЖ. - 1990. - т.35, № 8. - с.1235-1240.
24. Браун О.М. Энергия активации для движения линейной молекулы в периодическом потенциале//Кинетика и катализ. - 1990. - т. 31, № 6. - с. 1356-1360.

05/21

Браун Олег Михайлович .

ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В АДСОРБИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ

Подписано в печать 15.1.91 г. Формат бумаги 60x84/16.

Бумага офсетная 72 гр/м². Офсетная печать. Усл.-печ. листов 1.16.
Уч.-изд. листов 1. Тираж 100. Зак. 8. Бесплатно.

Институт физики АН УССР, ОНТИ.

252028, Киев-28, ГСП, проспект Науки, 4С.