

АНОМАЛЬНЫЕ ФЛУКТУАЦИИ ПЛОТНОСТИ В НЕРАВНОВЕСНОЙ СИСТЕМЕ ГАЗ – АДСОРБАТ

В.Д.Борман, Д.Г.Стародуб, Д.И.Талызин, В.Н.Тронин, В.И.Троян

Московский инженерно-физический институт

115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 3 декабря 1993 г.

После переработки 28 декабря 1993 г.

Приведены результаты экспериментального исследования динамики флюктуаций числа частиц в неравновесной системе газ – многослойный адсорбат ксенона. Обнаружены аномально большие, по сравнению с равновесными, флюктуации давления Xe , спектральная плотность которых имеет вид $1/f$ шума, однако достигает максимума на частоте $\omega = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{с}^{-1}$. Показано, что причиной наблюдаемых аномалий может быть динамика образования шероховатой поверхности адсорбата.

В настоящее время значительный интерес вызывает проблема роста шероховатой поверхности в неравновесных условиях [1-7]. В большинстве случаев исследуется зависимость от времени средней ширины границы раздела фаз $((h - \langle h \rangle)^2)^{1/2}$, где h – функция пространственных координат X . Теоретически рост шероховатой поверхности изучался лишь в рамках макроскопических феноменологических моделей типа уравнения КПЗ [1,4]. Динамика флюктуаций на границе раздела фаз при росте шероховатой поверхности ранее экспериментально не изучалась, несмотря на ее очевидную важность для понимания неясных до сих пор микроскопических механизмов и закономерностей развития шероховатой поверхности. Обычно пространственные неоднородности на поверхности рассматриваются как флюктуации высоты границы раздела. Ниже мы будем трактовать их как флюктуации плотности числа частиц на поверхности.

В настоящей работе представлены предварительные результаты исследования динамики флюктуаций плотности числа частиц на поверхности в замкнутой неравновесной стационарной системе газ – адсорбат ксенона. Поскольку полное число частиц в такой системе постоянно, можно ожидать, что флюктуации числа частиц в адсорбате приведут к флюктуациям давления в газовой фазе. Мы действительно обнаружили аномально большие по сравнению с равновесными флюктуациями давления при степенях заполнения поверхности ксеноном больше критической величины $\Theta_c \simeq 1$ и при потоке молекул Xe на холодную поверхность $j > j_p$ (j_p – равновесный поток). Заметим, что в [8,9] были обнаружены особенности в изотермах адсорбции Xe и Ar при $T \simeq 60\text{K}$, которые авторы связывают с переходом огрубления (переход от ступенчатой изотермы к монотонной). В отличие от этих работ мы представляем результаты исследования динамики флюктуаций поверхности адсорбата Xe в неравновесных условиях и широком интервале величин $\Theta = 10^{-1} \div 10^4$ и $j = (1 \div 1,30)j_p$. Восстановленная спектральная плотность флюктуаций имеет вид $1/f$ шума, однако достигает максимума на частоте $\omega \simeq 3,3 \cdot 10^{-2} \text{с}^{-1}$.

Исследуемая система представляет кнудсеновский газ Xe , находящийся в зазоре между холодной (температура $T_1 = 78\text{K}$) и горячей ($T_2 = 78 \div 280\text{K}$) пластинаами, и адсорбат ксенона на холодной поверхности. Степень неравновесности системы определяется отклонением величины потока молекул, падающих

на холодную поверхность, от равновесного значения:

$$(j - j_p)/j_p = (\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1})/(\sqrt{T_1} + \sqrt{T_2}). \quad (1)$$

При температурах в опыте $T_1 = 78\text{ K}$ и $T_2 = 280\text{ K}$ эта величина достигает $\approx 0,3$. Для создания таких условий использовался чувствительный датчик теплового потока с плоской геометрией [10]. Основным элементом его является нагретая пластина слюды размером $(5,0 \times 6,0 \times 0,01)\text{ см}^3$ с напыленным слоем золота (термочувствительный элемент), находящаяся в зазоре между двумя пластинами из нержавеющей стали (холодные пластины), также покрытыми слоем Au. Расстояние между каждой из холодных пластин и пластиной слюды составляет $0,12\text{ см}$. Датчик помещался в камеру из нержавеющей стали объемом 300 см^3 . Температура (T_2) теплового элемента изменялась в диапазоне $78 - 280\text{ K}$. Холодные пластины охлаждались жидким азотом и имели температуру (T_1) 78 K .

Давление измерялось с помощью аналогичного датчика, а также термопарного и ионизационного преобразователей. Эти приборы позволяли регистрировать флуктуации давления в диапазоне $\delta p \approx 10^{-4} \div 10^{-8}\text{ торр}$ при среднем давлении $\langle p \rangle = 10^{-2} \div 10^{-5}\text{ торр}$. Используемые датчики давления имели времена инерции от $0,1$ до 10 с . Шум измерительной схемы не превышал нескольких процентов от амплитуды регистрируемого сигнала флуктуаций давления в газовой фазе. Остаточное давление в системе не превышало 10^{-8} торр , а скорость натекания и загазованности не превышала 10^{-6} торр/ч .

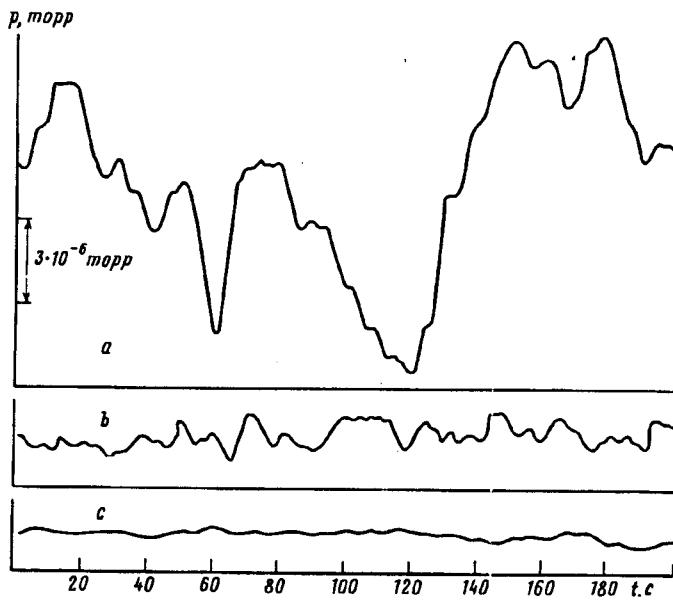


Рис.1. Зависимость флуктуаций давления p от времени при
a – $T_1 = 78\text{ K}$, $T_2 = 280\text{ K}$;
b – $T_1 = 78\text{ K}$, $T_2 = 140\text{ K}$;
c – $T_1 = T_2 = 78\text{ K}$

На рис.1 представлен фрагмент измеренной в экспериментах зависимости флуктуаций давления $\delta p(t) = p(t) - \langle p \rangle$ при $\Theta \approx 10^4$ и различных температурах. Среднее давление составляло $\langle p \rangle = 2,5 \cdot 10^{-3}\text{ торр}$. Адсорбат ксенона находился в твердом состоянии. Как видно из рис.1, уменьшение температуры горячей поверхности T_2 от 280 K до 140 K приводит к уменьшению на порядок амплитуды флуктуаций. Приведенные на рис.1c незначительные флуктуации,

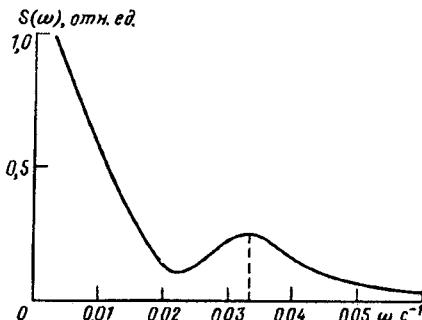


Рис.2. Спектральная плотность флюктуаций $S(\omega)$, вычисленная при $\Theta \approx 10^4$, $\langle p \rangle = 2,5 \cdot 10^{-3}$ торр, $T_1 = 78$ К и $T_2 = 280$ К

соответствующие равновесной ($T_1 = T_2$) системе газ – адсорбат, обусловлены шумами регистрирующей аппаратуры. Оценки величины равновесных флюктуаций дают $|\delta p| \approx 10^{-10}$ торр. Установлено, что при $T_1 = 78$ К и $T_2 = 280$ К величина флюктуаций давления аномально велика, когда степень покрытия $\Theta > \Theta_c \approx 1$. При $\Theta > \Theta_c$ средняя величина флюктуаций давления $\langle |\delta p(t)| \rangle$ не зависит от Θ и уменьшается на два порядка при $\Theta < \Theta_c$. В этом случае зависимость $\delta p(t)$ аналогична представленной на рис.1с при любых значениях T_2 в интервале 78–280 К.

Автокорреляционная функция $S(t) = \langle \delta p(0)\delta p(t) \rangle$ флюктуаций давления для $t = n\tau$ (n – целое число) вычислялась в соответствии с формулой

$$S(n\tau) = \frac{1}{N+1} \sum_{k=0}^{N-n} \delta p(k\tau) \delta p((k+n)\tau). \quad (2)$$

Величина $\tau (\approx 1$ с) была меньше характерного времени наиболее быстрых флюктуаций давления. Длительность эксперимента $F = N\tau (\sim 7 \cdot 10^3$ с) превосходила характерное время наблюдаемых медленных флюктуаций, и ее дальнейшее увеличение не приводило к изменениям в зависимости $S(t)$. Фурье-преобразование $S(\omega)$ (спектральная плотность флюктуаций) коррелятора $S(t)$ представлено на рис.2. Из рисунка видно, что поведение спектральной плотности типа $1/f$ шума наблюдается в области частот $\omega \approx 5 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-2}$ с $^{-1}$. При частоте $\omega_c \approx 3,3 \cdot 10^{-2}$ с $^{-1}$ наблюдается максимум в $S(\omega)$.

Наблюдаемые флюктуации плотности числа частиц в газовой фазе (δn_r) ввиду замкнутости системы ($n_r + n_a = \text{const}$) можно связать с флюктуациями числа адатомов δn_a ($\delta n_r = -\delta n_a$). Изменение свободной энергии, обусловленное переходом частиц из адсорбата в газовую фазу, определяется соотношением

$$\delta F = \mu_a \delta n_a + \mu_r \delta n_r = (\mu_a - \mu_r) \delta n_a \equiv -\Delta \mu \delta n_a. \quad (3a)$$

В то же время, уход частиц в газовую фазу приводит к возникновению вакансий в адсорбате, то есть $\delta n_v = -\delta n_a$ (δn_v – флюктуация числа вакансий), и, следовательно, изменение свободной энергии в этом случае можно записать как

$$\delta F = \mu_v \delta n_v = -\mu_v \delta n_a, \quad (3b)$$

где μ_v – химический потенциал вакансационной подсистемы. В результате получим

$$\mu_v = \Delta \mu. \quad (4)$$

При отклонении системы от равновесия ($T_1 \neq T_2$) величина $\Delta\mu$ равна

$$\Delta\mu = kT_1 \ln[j/j_p]. \quad (5)$$

Согласно (1), величина $\Delta\mu$ зависит от температур T_1 и T_2 поверхностей:

$$\Delta\mu/kT_1 = \ln \frac{2\sqrt{T_2}}{\sqrt{T_1} + \sqrt{T_2}}, \quad (6)$$

и в условиях эксперимента ($T_1 = 78 \text{ K}$, $T_2 = 280 \text{ K}$) не равна нулю ($\Delta\mu/kT_1 = 0,27$). Поэтому в силу (4) химический потенциал вакансий отличен от нуля и число вакансий в системе больше равновесного. Это приведет к изменению числа ближайших соседей адатомов, а вследствие межатомного взаимодействия и к изменению глубин адсорбционных потенциальных ям $D(E)$, а следовательно, – к некоторому распределению глубин ям (E). Ввиду экспоненциальной зависимости времен жизни (τ) адсорбированных атомов на поверхности от величины E , спектр флюктуаций частиц в адсорбате описывается распределением $P(\tau)$ времен жизни:

$$P(\tau) = \frac{kT}{\tau} D(E). \quad (7)$$

Расчет в приближении самосогласованного поля вакансий показал, что $D(E)$ имеет вид гауссова распределения, для которого, согласно [11] и распределения (7), флюктуации в системе носят характер $1/f^\alpha$ шума ($\alpha \approx 1$, $S(\omega) \sim \omega^{-\alpha}$). Такая спектральная плотность флюктуаций наблюдается в эксперименте при низких частотах ($5 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$).

Другим важным следствием изменения числа вакансий может быть переход адсорбата в пространственно неоднородное состояние с наличием в верхнем слое адсорбата вакационных пор. Отметим, что образование вакационных пор в монослое инертного газа теоретически исследовалось в [12]. Пространственно неоднородное состояние адсорбата вследствие критического замедления диффузии [13] можно характеризовать существованием кластеров адатомов со средним размером r_c ($D(r \rightarrow r_c) \rightarrow 0$). В таких условиях быстрая десорбция частиц из плотных кластеров приводит к уменьшению их размеров ($r < r_c$) и следовательно, характерное время флюктуаций потока десорбированных частиц (а значит, и флюктуации давления в газе) будет определяться последующим диффузионным распадом ($D(r < r_c) \neq 0$) таких кластеров. Оценки показывают, что для потенциала, описывающего взаимодействие атомов Xe, величина критического размера кластера равняется $r_c \approx 7 \text{ \AA}$. При критическом покрытии поверхности Xe $n_c \approx 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ($\Theta \approx 1$) характерная частота распада кластера $\omega = D(2\pi/r_c)^2 \approx 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Именно на этой частоте экспериментально наблюдается максимум в спектральной плотности флюктуаций Xe (см. рис.2).

Значительное превышение неравновесных флюктуаций ($\sim 10^2$ раз) по сравнению с равновесными может быть обусловлено экспоненциальной зависимостью спектральной плотности от энергии активации, величина которой существенно определяется взаимодействием адатомов. Отметим, что по уширению пика в $S(\omega)$ можно судить о распределении времен диффузионного распада кластеров адсорбата.

В заключение следует отметить, что рассматриваемая система является хорошей модельной системой для исследования динамики и выяснения микроскопического механизма образования шероховатой поверхности. Это обусловлено

как малостью энергии связи атомов в молекулярном кристалле (Xe), так и оригинальностью методики исследований – измерения флуктуаций в газовой фазе.

Авторы благодарят голландский фонд фундаментальных исследований (FOM) за поддержку этой работы. Авторы благодарны С.Ю.Крылову за участие в проведении экспериментов, проф. J.J.M.Beenakker и проф. С.Ф.Тимашову за полезное обсуждение полученных результатов.

-
1. M.Kardar, G.Parisi, and Y.-C.Zhang, Phys. Rev. Lett. **56**, 889 (1986).
 2. G.S.Bales, A.C.Redfield, and A.Zangwill, Phys. Rev. Lett. **62**, 776 (1989).
 3. C.-H.Lam and L.M.Sander, Phys. Rev. Lett. **69**, 3338 (1992).
 4. K.Sneppen, Phys. Rev. Lett. **69**, 3539 (1992).
 5. V.S.L'vov and I.Procaccia, Phys. Rev. Lett. **69**, 3543 (1992).
 6. Á.Maritan, F.Toigo, J.Koplic, and J.R.Banavar, Phys. Rev. Lett. **69**, 3193 (1992).
 7. L.M.Galathara, K.S.Kahanda, Xiao-qun Zou et al., Phys. Rev. Lett. **68**, 3741 (1992).
 8. R.Miranda, E.V.Albano, S.Daiser et al., Phys. Rev. Lett. **51**, 782 (1983).
 9. H.S.Youn and G.B.Hess, Phys. Rev. Lett. **64**, 918 (1990).
 10. В.Д.Борман, А.П.Тараканов, В.И.Троян, ПТЭ №5, 179 (1986).
 11. Ш.М.Коган, УФН **145**, 285 (1985).
 12. М.С.Вещунов, Поверхность №5, 5 (1991).
 13. Ю.Н.Девятко, В.Н.Тронин, ЖЭТФ **98**, 1570 (1990).