

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук
(ИОФ РАН)

На правах рукописи

Андрюшечкин Борис Владимирович

**Структурные фазовые переходы на поверхности
металлов при взаимодействии с галогенами**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Москва – 2019

Оглавление

Введение	8
Глава 1. Обзор литературы	17
1.1. Введение	17
1.2. Природа взаимодействия между частицами на поверхности твердого тела	18
1.3. Общая характеристика фазовых переходов на поверхности	21
1.4. Экспериментальные методы для исследования структурных переходов на поверхности	26
1.5. Построение фазовых диаграмм в случае хемосорбции	28
1.6. Примеры экспериментального изучения фазовых переходов на поверхности	29
1.6.1. Двумерные пленки газов на нереконструированных поверхностях	29
1.6.2. Реконструкции чистых поверхностей	30
1.6.3. Реконструкции, индуцированные адсорбатом	31
1.7. Системы галоген/металл	32
1.7.1. Общая характеристика	32
1.7.2. Адсорбция галогенов на грани (111) г.ц.к. металлов	35
1.7.3. Адсорбция галогенов на грани (100) г.ц.к. металлов	38
1.7.4. Адсорбция галогенов на грани (110) г.ц.к. металлов	40
1.7.5. Реконструкционные фазовые переходы	41
Заключение к ГЛАВЕ 1 и постановка задачи	42
Глава 2. Основные методы исследования	45
2.1. Экспериментальные методы	45
2.1.1. Описание сверхвысоковакуумных установок	45

2.1.2.	Использованные образцы	49
2.1.3.	Сканирующая туннельная микроскопия	49
2.1.4.	Дифракция медленных электронов	56
2.1.5.	Электронная оже-спектроскопия	58
2.2.	Теоретические методы	61
2.2.1.	Теория функционала плотности	61
2.2.2.	Методы расчета СТМ изображений	75
	Заключение к ГЛАВЕ 2	77
Глава 3.	Фазовые переходы на субмонослойной стадии адсорбции . . .	78
3.1.	Система Cl/Au(111)	78
3.1.1.	Общие сведения об адсорбции хлора на грань Au(111) . . .	78
3.1.2.	Начальная стадия адсорбции, формирование нанопористой структуры и снятие реконструкции Au(111)	79
3.1.3.	Трансформация нанопористой структуры при увеличении степени покрытия хлором ($0.09 < \theta < 0.33$ МС)	84
3.1.4.	Температурная стабильность нанопористой структуры . . .	85
3.1.5.	Объяснение наблюдения аномально малых расстояний в одноатомных цепочках хлора	88
3.1.6.	Движущая сила самоорганизации атомов хлора в нанопористую структуру	95
3.2.	Система Cl/Cu(111)	101
3.2.1.	Общие сведения об адсорбции хлора на грань Cu(111) . . .	101
3.2.2.	Формирование цепочечных структур из атомов хлора . . .	101
3.2.3.	Формирование неупорядоченной нанопористой структуры и ее трансформация при увеличении степени покрытия хлором ($0.09 < \theta < 0.33$ МС)	103
3.2.4.	Объяснение наблюдения аномально малых расстояний в одноатомных цепочках хлора	105

3.2.5.	Объяснение формирования цепочечных структур	110
3.3.	Система Cl/Ag(111)	113
3.3.1.	Общие сведения об адсорбции хлора на грань Ag(111) . . .	113
3.3.2.	Формирование цепочечных структур	113
3.3.3.	Формирование фазы $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$	116
3.3.4.	Объяснение наблюдения аномально малых расстояний в одноатомных цепочках хлора	117
3.3.5.	Объяснение формирования цепочечных структур	121
	Заключение к ГЛАВЕ 3	123
Глава 4.	Фазовые переходы типа «соразмерная-несоразмерная фаза» .	125
4.1.	Введение	125
4.2.	Монослои галогенов на грани (111) г.ц.к. металлов	126
4.2.1.	Система Cl/Ag(111)	126
4.2.1.1.	Введение в систему Cl/Ag(111)	126
4.2.1.2.	Локальное сжатие решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. . .	129
4.2.1.3.	Формирование доменных стенок	133
4.2.1.4.	Конденсация краудионов в доменные стенки . .	137
4.2.1.5.	Микроскопический механизм перехода от краудионов к доменным стенкам	140
4.2.2.	Система Cl/Cu(111)	143
4.2.2.1.	Введение в систему Cl/Cu(111)	143
4.2.2.2.	Сжатие соразмерной решетки Cu(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Cl	144
4.2.2.3.	Существование краудионов и модель сжатия .	154
4.2.3.	Система I/Cu(111)	155
4.2.3.1.	Введение в систему I/Cu(111)	155
4.2.3.2.	Атомная структура монослоя	156
4.2.3.3.	Модель доменных стенок	160

4.2.4.	Система I/Ag(111)	162
4.2.4.1.	Введение в систему I/Ag(111)	162
4.2.4.2.	Формирование линейных доменных стенок . . .	164
4.2.4.3.	Модель доменных стенок	166
4.3.	Монослои галогенов на грани (100) г.ц.к. металлов	169
4.3.1.	Система I/Ag(100)	169
4.3.1.1.	Введение в систему I/Ag(100)	169
4.3.1.2.	Определение мест адсорбции атомов йода в структуре $c(2 \times 2)$	171
4.3.1.3.	Природа химической связи атома йода с по- верхностью серебра	173
4.3.2.	Система I/Cu(100)	174
4.3.2.1.	Введение в систему I/Cu(100)	174
4.3.2.2.	ЭОС и ДМЭ измерения	175
4.3.2.3.	СТМ измерения	177
4.3.2.4.	Механизмы 2D фазовых переходов	186
4.4.	Монослои галогенов на грани (110) г.ц.к. металлов	191
4.4.1.	Система I/Cu(110)	191
4.4.1.1.	Введение	191
4.4.1.2.	Структура монослоя йода на поверхности Cu(110)	191
4.4.2.	Система I/Ag(110)	201
4.4.2.1.	Введение в систему I/Ag(110)	201
4.4.2.2.	Формирование соразмерной структуры $c(2 \times 2)$ и ее сжатие при адсорбции йода на поверхность Ag(110)	202
	Заключение к ГЛАВЕ 4	210
	Глава 5. Реконструкционные фазовые переходы	213
5.1.	Система Cl/Ag(111)	213

5.1.1.	Интерпретация картин дифракции от хлорированной поверхности Ag(111) и формирование антифазных островков (3×3)	213
5.1.2.	Детали атомной структуры островков (3×3)	216
5.1.3.	Расшифровка реконструкции (3×3)	217
5.2.	Система Cl/Cu(110)	223
5.2.1.	Введение в систему Cl/Cu(110)	223
5.2.2.	Данные ЭОС и ДМЭ	223
5.2.3.	Низкие покрытия (зона I): $\eta < 0.4$	227
5.2.3.1.	Сверхнизкие покрытия. Предпочтительные места адсорбции	228
5.2.4.	Реконструкция поверхности типа 1×n	230
5.2.5.	Реконструкция типа «разреженных доменных стенок» и формирование решетки c(2×2) (зона II): $0.4 \leq \eta \leq 0.9$. . .	234
5.2.5.1.	СТМ-данные (300 К)	234
5.2.5.2.	Процесс формирования линейных разреженных доменных стенок	236
5.2.5.3.	Расшифровка атомной структуры разреженных доменных стенок	238
5.2.6.	Сжатие решетки c(2×2) и фасетирование поверхности (зона III): $0.90 < \eta < 1.40$	242
5.2.6.1.	Сжатие решетки c(2×2)	242
5.2.6.2.	Несоразмерная структура	251
5.2.6.3.	Фасетирование	255
	Заключение к ГЛАВЕ 5	261
Глава 6.	Формирование поверхностных галогенидов	263
6.1.	Локальные поверхностные галогениды	263
6.1.1.	Система Cl/Au(111)	263

6.1.1.1.	Формирование квазимолекулярных структур на хлорированной поверхности Au(111)	263
6.1.1.2.	Идентификация квазимолекул	267
6.1.1.3.	Структура типа «пчелиных сот»	271
6.1.1.4.	Структурные и зарядовые свойства квазимолекул AuCl ₂	273
6.1.2.	Система Cl/Ag(111)	276
6.1.2.1.	Насыщенное покрытие хлора на грани Ag(111): формирование массива кластеров	276
6.1.2.2.	Идентификация кластеров	280
6.2.	Тонкие пленки галогенидов	286
6.2.1.	Система I/Ag(100)	286
6.2.1.1.	Формирование тонкой пленки AgI на поверхности Ag(100)	286
6.2.1.2.	Атомная структура пленки йодида серебра	287
6.2.1.3.	ТФП-моделирование пленки AgI на грани Ag(100)	289
	Заключение к ГЛАВЕ 6	296
	Заключение	298
	Список сокращений и условных обозначений	300
	Список литературы	301

Введение

Актуальность темы исследования

Важность исследования структурных фазовых переходов в адсорбированных слоях обусловлена тем, что для многих процессов, приводящих к возникновению наноструктур на поверхности (самоорганизация, эпитаксиальный рост), определяющим фактором является атомная структура первого слоя адсорбата (монослоя). В этой связи крайне актуальным становится методика создания монослоев с заданной структурой и умение контролировать превращения между различными поверхностными фазами на уровне атомных перемещений.

В зависимости от температуры поверхности и/или степени покрытия на одной и той же поверхности могут наблюдаться двумерные (2D) газ, жидкость, а также твердые упорядоченные фазы [1–4]. По отношению к решетке подложки наблюдаемые фазы можно разделить на соразмерные, несоразмерные или частично соразмерные. Изменение температуры или степени покрытия может приводить к структурным переходам между этими фазами. Основными факторами, определяющими характер таких переходов, является соотношение потенциального рельефа подложки (V_c) и латерального взаимодействия между адсорбированными атомами V_{AA} , а также рассогласование параметров решеток двумерного слоя (a_A) и подложки (a_s) ($m = (a_s - a_A)/a_s$). В идеале, соразмерная двумерная кристаллическая пленка формируется в случае слабого латерального взаимодействия ($V_c/V_{AA} \geq 1$), подложки с рыхлым потенциальным рельефом и малого рассогласования параметров решеток. С другой стороны, несоразмерная структура образуется в случае ($V_c/V_{AA} \ll 1$) или при большом рассогласовании параметров решеток. В промежуточном случае, баланс данных параметров приводит к формированию частично соразмерных решеток, характеризующихся сверхструктурами с большими периодами, с элементарными ячейками, содержащими большое количество атомов, занимающих неэквивалентные места по отношению к атомам подложки.

Особый интерес к структурным переходам в двух измерениях связан с тем,

что в системах с пониженной размерностью протекание фазовых переходов может отличаться от трехмерного случая. В частности, фазовые переходы из соразмерной в несоразмерную фазу и переходы плавления могут быть непрерывными (т.е. относиться к переходам второго рода).

Степень разработанности темы исследования

Традиционно исследования фазовых переходов на поверхности проводились в пленках благородных газов, физсорбированных на металлах или графите с использованием различных дифракционных методов. Данный подход был связан с тем, что взаимодействие адсорбата с подложкой могло бы быть описано достаточно просто (например, с использованием потенциала Леннарда-Джонса), что и позволяло строить теоретические модели фазовых переходов. Поэтому для физсорбированных систем существует большое количество теоретических исследований [1, 2], которые можно сопоставить с экспериментальными данными. В частности, было установлено, что фазовый переход из соразмерной (С) в несоразмерную (Н) фазу происходит через образование доменных стенок (ДС). При этом области с соразмерной фазой оказываются разделенными полосами или гексагональной сеткой несоразмерной фазы («доменными стенками») с плотностью атомов выше или ниже, чем в соразмерной области. Первые экспериментальные свидетельства существования доменных стенок были получены для следующих систем: Kr/Graphite [5], Xe/Pt(111) [6], H₂/Graphite [7].

Хотя ранние исследования поверхности с использованием дифракционных методик внесли значительный вклад в понимание фазовых переходов на идеальной поверхности, они не позволяли полностью ответить на вопросы, касающиеся локальной структуры и деталей перехода на атомном уровне. Исследование топографии физсорбированных слоев в реальном пространстве стало возможно лишь с появлением сканирующих туннельных микроскопов, способных работать при низкой температуре (< 20 К) [8, 9]. Данные исследования достаточно сложны и немногочисленны.

Интересно, что дифракционные картины от монослоя галогенов на (111) грани г.ц.к. металлов [10] практически совпадают с картинами, полученными при адсорбции благородных газов на поверхность графита и металлов [6, 7], и доказательно объясненными моделью доменных стенок. Однако подобная аналогия в течение длительного времени не вызывала у исследователей желания рассмотреть структурные превращения в слоях галогенов с данной точки зрения. Идея доменных стенок была отвергнута еще с самого начала в 1970-80-х годах [10], так как считалось, что при таком подходе межатомные расстояния в доменных стенках могут оказаться меньше физически допустимого предела - диаметра Ван-дер-Ваальса атома.

В настоящей работе для изучения общих закономерностей фазовых переходов в двумерных системах в качестве модельной была рассмотрена система «галогены на металлах». Достоинством такого выбора является возможность наблюдать многие фазовые переходы на комнатной температуре. Хотя на момент начала исследований большинство систем галоген/ металл были уже изучены интегральными методами, и для каждой из них были предложены свои структурные модели [10], понимания структурных превращений на поверхности металлов под воздействием галогенов достигнуто не было, ввиду практически полного отсутствия работ выполненных в реальном пространстве с использованием сканирующей туннельной микроскопии.

Цели и задачи диссертационной работы

Целью работы являлось изучение механизма структурных фазовых переходов в адсорбированных слоях галогенов на поверхности г.ц.к. металлов при их латеральном сжатии в условиях сверхвысокого вакуума.

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

1. Установление детальной атомной структуры всех поверхностных фаз, формируемых на поверхности металлов при адсорбции галогенов до, во время и после структурного перехода, а также особенностей их формирования в зависимости от

температуры адсорбции. В рамках данной задачи необходимо проведение классификации всех структурных превращений на галогенированной поверхности металлов, включающих в себя как собственно фазовые переходы в 2D слое, так и реконструкцию поверхности и формирование специфических поверхностных галогенидных фаз.

2. Установление особенностей фазовых переходов в адсорбированных слоях галогенов на поверхности металлов в зависимости от симметрии и размера решетки подложки, а также от размера адсорбированного атома галогена и температуры.

3. Установление природы взаимодействия между атомами галогенов, адсорбированными на поверхности г.ц.к. металлов.

Научная новизна

1. Впервые обнаружен новый локальный объект - поверхностный краудион, формируемый на начальных стадиях сжатия соразмерной решетки ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° из атомов галогенов на грани (111) г.ц.к. металлов и играющий определяющую роль при переходе из соразмерной в несоразмерную фазу.

2. Впервые обнаружено, что в случае адсорбции галогена большого радиуса (йода) на грань (100) г.ц.к. металла с малой постоянной решетки (Cu) сжатие монослоя галогена происходит за счет серий фазовых переходов первого и второго рода, включая 2D плавление.

3. Впервые показано, что место адсорбции атома галогена на поверхность (110) г.ц.к. металлов определяет сценарий фазовых переходов при увеличении степени покрытия. В случае предпочтительной адсорбции в положения между четырьмя атомами подложки реализуется одноосное сжатие через формирование линейных доменных стенок. Если наиболее выгодным положением является положение «короткий мостик», то в таких системах сжатие решетки адсорбированных галогенов реализуется за счет серии реконструкций поверхности.

4. Впервые установлено, что формирование субмонослойных структур из атомов галогенов на гранях Au(111), Ag(111) и Cu(111) (одноатомные цепочки и

нанопоры) обусловлено непрямыми взаимодействиями через подложку (как электронными, так и упругими).

5. Впервые на примере системы Cl/Ag(111) установлено, что картины дифракции ($n \times n$), наблюдавшиеся во многих системах, обусловлены формированием антифазных островков с локальной реконструкцией поверхности.

6. Впервые обнаружен и исследован новый класс атомных структур – поверхностные галогениды (кластеры и тонкие пленки), структура и свойства которых отличаются от объемных.

Теоретическая и практическая значимость

Полученные в работе результаты имеют фундаментальное значение для понимания адсорбции атомов на поверхности металлов. Они расширяют знание о структурах, образующихся при субмонослойных степенях покрытия, что имеет особое значение для понимания механизмов роста тонких пленок и островков различной размерности (0D, 1D, 2D).

Обнаруженные структурные превращения в слоях галогенов, адсорбированных на различных монокристаллических гранях серебра, золота и меди, представляют интерес для физики фазовых переходов, поскольку детальная информация на атомном уровне может являться экспериментальной основой для разработки новых теоретических подходов.

Показана высокая эффективность применения комбинации сканирующей туннельной микроскопии и расчетов методом функционала плотности для исследования адсорбции галогенов на поверхность металлов и идентификации всех формируемых поверхностных фаз.

Результаты работы могут быть востребованы для приложений в области гетерогенного катализа, в частности, для установления механизмов промышленной реакции эпоксидирования этилена на серебряном и золотом катализаторе, в которой хлорсодержащие молекулы являются промоутерами.

Результаты работы могут быть использованы в ведущих научных центрах,

занимающихся исследованием поверхности на атомном уровне, включая исследование механизмов гетерогенного катализа.

Методология и методы исследования

Все экспериментальные исследования были проведены *in situ* в сверхвысоковакуумных установках, в состав которых входят методы исследования поверхности с предельным пространственным разрешением (сканирующая туннельная микроскопия), и традиционные методы, такие как, электронная оже-спектроскопия, дифракция медленных электронов, термодесорбционная масс-спектрометрия. Теоретические расчеты методом функционала плотности были выполнены с использованием пакета VASP на базе вычислительных кластеров РАН, МФТИ, МГУ, ИОФ РАН.

В качестве объектов исследования были выбраны три г.ц.к. металла (Ag, Cu, Au) и два галогена (Cl, I). Такой выбор позволил варьировать рассогласование параметров решеток галогена и подложки в максимально широких пределах, так как постоянная решетки серебра (2.89 Å) максимальна, а меди (2.56 Å) минимальна среди ряда г.ц.к. металлов. С другой стороны, хлор и йод (без учета фтора) представляют минимальный и максимальный размер атома галогена: диаметры Ван-дер-Ваальса равны 3.6 Å и 4.1 Å, соответственно.

Использование граней с различной ориентацией позволило исследовать закономерности протекания фазовых переходов в зависимости от симметрии и глубины гофрировки поверхностного потенциала. Для грани (111) г.ц.к. металлов гофрировка поверхностного потенциала минимальна, а для грани (100) – максимальна. Поверхность (110) представляет собой промежуточный случай, в котором поверхностный потенциал имеет ярко выраженную анизотропию (энергетический барьер в направлении <110> существенно ниже, чем в направлении <100>).

Положения, выносимые на защиту:

1. Механизм сжатия соразмерной решетки ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° через формирование сверхплотных линейных доменных стенок является общим для фазового

перехода «соразмерная-несоразмерная фаза» в слое галогенов на грани (111) г.ц.к. металлов. Зарождение и рост доменных стенок может происходить за счет конденсации дефектов внедрения – краудионов.

2. Модель линейных доменных стенок описывает процесс сжатия решетки галогенов на грани (110) г.ц.к. металлов в том случае, если предпочтительным местом адсорбции галогена является положение между четырьмя атомами подложки. Если наиболее выгодным местом адсорбции является короткое мостиковое положение, то сжатие решетки галогена происходит в результате реконструкционных переходов.

3. На грани (100) г.ц.к. металлов сжатие соразмерной решетки галогенов реализуется только при значительном превышении межатомного расстояния над диаметром Ван-дер-Ваальса атома галогена. Установлено, что в этом случае сжатие происходит за счет серии фазовых переходов первого и второго рода, включая 2D плавление.

4. Наблюдаемые на грани (111) г.ц.к. металлов адсорбированные фазы галогенов со структурой типа $(n \times n)$ обусловлены реконструкцией поверхности, а не однородным сжатием слоя галогена.

5. Обнаружено и обосновано существование нового класса специфических поверхностных соединений – поверхностных галогенидов, структура и стехиометрия которых отличается от соответствующих объемных соединений.

6. Атомные структуры, формируемые атомами галогенов на поверхности г.ц.к. металлов на субмонослойной стадии адсорбции, обусловлены непрямыми (электронным и/или упругим) взаимодействиями между атомами галогенов через подложку.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена применением современных методов подготовки и исследования поверхности в условиях сверхвысокого вакуума; использованием оборудования, позволяющего изучать структуру поверх-

ности с атомной точностью; сопоставлением данных, полученных различными методами; согласием экспериментальных данных с теоретическими расчетами из первых принципов.

Апробация работы

Материалы, включенные в диссертацию, докладывались на семинарах ИОФ РАН, Университета Флоренции, Италия (2009), Университета Лотарингии, Франция (2007, 2008, 2009, 2011, 2014); 1-й и 2-й Международных школах по физике поверхности «Технологии и измерения атомного масштаба» (SSS-TMAS) (Великий Новгород - 2011, Хоста - 2012); 3-й Международной конференции по физике низкоразмерных систем (PLDS-3) (Черноголовка - 2003); 19, 22, 24, 25, 26, 28-й Европейских конференциях по физике поверхности (ECOSS-19, Мадрид 2000; ECOSS-22, Прага 2003; ECOSS-24, Париж 2006; ECOSS-25, Ливерпуль 2008; ECOSS-26, Парма 2009; ECOSS-28, Вроцлав 2011); 19-м Международном вакуумном конгрессе (IVC) (Париж, Франция - 2013); 16-й Международной конференции по твердотельным пленкам и поверхностям (ICSFS) (Генуя, Италия - 2012); 51 и 52-й научных конференциях МФТИ (Долгопрудный - 2008, 2009); Коллоквиуме «Дни поверхностей и интерфейсов» (JSI 2009) (Нанси, Франция - 2009); Международном семинаре «Статистическая физика и низкоразмерные системы» (SPLDS) (Нанси, Франция - 2007, 2008, 2009); 20-й Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (Новосибирск - 2010); Школе-конференции «Практический курс расчетов молекулярных структур из первых принципов: к пониманию свойств и функций материалов из первых принципов» (Берлин, Германия - 2009); Всероссийских семинарах по зондовой микроскопии (Н.Новгород - 2001, 2002, 2003, 2005); 11–17-м Международных симпозиумах «Нанофизика и наноэлектроника» (Н. Новгород - 2007–2013); На международном семинаре «Оптика поверхности и интерфейсов-99» (Сент-Максим, Франция - 1999); 19-й Европейской конференции по кристаллографии (ЕСМ-19) (Нанси, Франция - 2000); 3-й Международной научно-технической кон-

ференции «Электроника и информатика – XXI век» (Зеленоград - 2000); 14-й Международной конференции по атомно-контролируемым поверхностям, интерфейсам и наноструктурам (ACSIN) (Санкт-Петербург - 2011); Конкурсе научных работ ИОФ РАН (диплом победителя конкурса, Москва, Россия - 2010).

Публикации

По основному материалу диссертации опубликовано 28 печатных работ в рецензированных изданиях, из которых 27 статей в ведущих журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, и 1 глава в коллективной монографии.

Личный вклад автора

Автором определялись направления и детальный план всех исследований, представленных в диссертации. Все экспериментальные данные были получены лично автором и/или при его непосредственном участии. Теоретические расчеты, представленные в диссертации, были выполнены Е.В.Гладченко, В.В.Желтовым и Т.В.Павловой, при этом автор принимал непосредственное участие в построении структурных моделей. Автор внес определяющий вклад в анализ всех экспериментальных и теоретических данных, а также в их представление в печати. Автор принимал непосредственное участие в создании экспериментального оборудования и разработке программного обеспечения для автоматизации эксперимента.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из Введения, Обзора литературы, 5 Глав, Заключения и Библиографии. Общий объем диссертации 333 страницы, из них 301 страницы текста, включая 141 рисунок и 16 таблиц. Библиография включает 328 наименований на 32 страницах.

Глава 1

Обзор литературы

1.1. Введение

Атомы или молекулы, адсорбированные на монокристаллические грани металлов и полупроводников, формируют огромное количество упорядоченных двумерных структур. В общем случае структура адсорбата определяется латеральным взаимодействием между частицами (атомами, молекулами) на поверхности, взаимодействием с подложкой, а также температурой [11]. Каждой паре адсорбат–подложка соответствует уникальный набор поверхностных фаз, наблюдаемых при изменении степени покрытия θ и температуры T .

На раннем этапе структурных исследований адсорбированных слоев основное внимание уделялось изучению кристаллографии поверхности методом дифракции медленных электронов в сочетании с другими интегральными методами анализа поверхности. При этом в основном проводилось определение размера элементарной ячейки адсорбированных фаз и положений атомов адсорбата по отношению к решетке подложки, т.е. мест адсорбции. Позднее акценты исследований стали смещаться в сторону изучения структурных переходов между адсорбированными фазами [1–4, 12–14]. Изучение механизма структурных фазовых переходов в адсорбированных слоях представляет большой интерес, так как при этом может быть получена новая информация о природе и величине взаимодействий адатом–адатом и адатом–подложка, лежащих в основе переходов [1–4, 12–15]. Более того, фазовые переходы в адсорбированных слоях можно рассматривать в качестве модельных систем для реализации и проверки теоретических моделей критических явлений в двух измерениях.

1.2. Природа взаимодействия между частицами на поверхности твердого тела

Подобно тому, как это наблюдается в объеме, взаимодействие на поверхности может иметь различную природу: ван-дер-ваальсову, ковалентную, металлическую, ионную [1, 4, 14]. Изучению латерального взаимодействия между адсорбированными частицами посвящено большое количество работ (см. обзоры [15, 16]). Особое внимание уделялось механизмам дальнего действия, которые обеспечивают формирование двумерных решеток с большими периодами. Один из механизмов дальнего действия - диполь-дипольный [15, 16] - проявляется в случае, когда адсорбционная связь имеет заметный дипольный момент, возникающий или за счет поляризации атома при адсорбции или за счет переноса заряда между адатомом и подложкой. Диполь-дипольное взаимодействие обуславливает отталкивание адсорбированных частиц, и его энергия с увеличением расстояния убывает относительно медленно (R^{-3}).

Еще один механизм непрямого взаимодействия между адатомами определяется обменом электронов через подложку [1, 15, 16]. Интерференция электронов, обладающих импульсами, близкими к фермиевскому (p_F), и рассеиваемых на адсорбированных частицах, приводит к фриделевским осцилляциям электронной плотности, что в итоге вызывает осцилляции энергии латерального взаимодействия адатомов от расстояния R между ними по закону: $U(R) \propto \cos(2p_F R + \psi_0)/R^m$ где ψ_0 – некоторая фаза, m – показатель, значение которого изменяется от 1 до 5 в зависимости от формы поверхности Ферми.

Следующий вклад в энергию взаимодействия в адсорбированном слое вносит упругое растяжение подложки. Соответствующая энергия имеет положительный знак, т.е. эффективное взаимодействие между частицами сводится к отталкиванию. Данное упругое взаимодействие осуществляется фононами подложки и также является непрямым.

В любых системах, независимо от их химической природы, должны дей-

ствовать силы притяжения Ван-дер-Ваальса. Однако обусловленная ими энергия связи, уменьшающаяся с увеличением расстояния как R^{-6} , мала по абсолютному значению, поэтому играет существенную роль лишь в системах, в которых другие механизмы взаимодействия оказываются неэффективными. Это, например, физсорбированные пленки благородных газов на поверхности графита [1].

В ближней зоне, т.е. на расстояниях порядка радиуса адатома, существенным является взаимодействие, связанное с непосредственным перекрытием оболочек адатомов.

Существование разнообразных видов латерального взаимодействия, которые часто проявляются одновременно, в сочетании с потенциальным рельефом подложки приводят к сложной зависимости энергии взаимодействия адатомов от расстояния между ними (Рисунок 1.1) и многообразию двумерных решеток адатомов.

В случае латерального притяжения адатомы должны уже при самых малых концентрациях занимать ближайшие адсорбционные центры. При увеличении концентрации адсорбата на поверхности из зародышей разрастаются двумерные островки соответствующей плотной структуры до тех пор, пока вся подложка не будет покрыта сплошным атомным слоем. Если минимум потенциала латерального взаимодействия располагается на расстоянии, превышающем расстояние между ближайшими адсорбционными центрами, то разрастающаяся первоначально двумерная фаза не будет соответствовать максимально плотной упаковке атомного слоя. Тогда после покрытия такой структурой всей поверхности дальнейшее нанесение адсорбата приводит к уплотнению пленки, и она может пройти еще через некоторый ряд структурных состояний, прежде чем будет достигнута максимальная упаковка монослоя.

Набор двумерных решеток в случае латерального притяжения обычно относительно невелик. Примером таких систем являются пленки благородных газов на металлах и на графите. Гораздо разнообразнее фазовые диаграммы систем с латеральным отталкиванием. При малых степенях покрытия в принципе возмож-

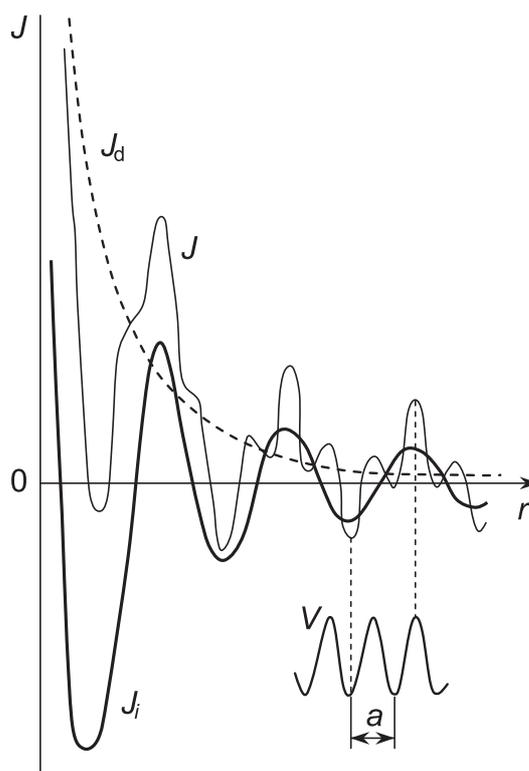


Рисунок 1.1. Зависимость энергии взаимодействия адатомов от расстояния между ними (J_d - диполь-дипольное взаимодействие, J_i - не прямое взаимодействие, V - потенциальный рельеф подложки, a - период решетки, $J_{\Sigma} = J_d + J_i + V$) [2].

но образование двумерных решеток с большими межатомными расстояниями. По мере роста концентрации адатомов формируются все более плотные решетки, причем их ряд может быть довольно длинным, прежде чем достигается максимальная упаковка первого атомного слоя.

При экспериментальном исследовании двумерных кристаллов на поверхности важное значение имеет правильный выбор температуры подложки. С одной стороны ясно, что эта температура должна быть по возможности низкой, чтобы можно было наблюдать проявление в структуре пленки достаточно слабого взаимодействия адатомов, например взаимодействия адатомов на дальних расстояниях. Верхний предел температуры определяется температурой разупорядочения соответствующей решетки. С другой стороны, при понижении температуры наблюдения наступает момент, когда подвижность адатомов становится столь малой, что время установления равновесия в пленке будет неприемлемо большим.

1.3. Общая характеристика фазовых переходов на поверхности

Исследованию фазовых переходов и реконструкций на поверхности твердого тела посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ. Подобный интерес связан с тем, что критические явления, которые в общем случае зависят от общих свойств системы, таких как размерность и симметрия, в двумерных системах протекают по иному сценарию, чем в трехмерных. Движущей силой фазового перехода является стремление системы достичь состояния с минимальной свободной энергией $F = U - TS$, величина которой определяется при данной температуре балансом между внутренней энергией U и энтропией S [17, 18]. Конкурирующие фазы удобно характеризовать с помощью так называемого параметра порядка. По определению параметр порядка отличен от нуля в одной фазе (обычно соответствующей более низкой температуре или симметрии) и стремится к нулю в другой фазе (высокотемпературной или высоко-симметричной).

Существуют два сильно различающихся типа поведения параметра порядка вблизи температуры перехода T_c . При фазовом переходе первого рода имеет место скачкообразное изменение параметра порядка. В этом случае две независимые кривые свободной энергии пересекаются. Система переходит из одного определенного равновесного фазового состояния в другое. Переходы первого рода характеризуются такими явлениями как сосуществование двух фаз, зарождение и рост новой фазы из исходной.

При непрерывном фазовом переходе (переходе второго рода), две конкурирующие фазы становятся неразличимыми при T_c . В этом случае параметр порядка при понижении температуры возрастает плавно. При непрерывном фазовом переходе изменение параметра порядка обычно описывается зависимостью $(T - T_c)^\beta$ для температур вблизи T_c [17].

В трехмерных системах каждый атом имеет большое количество соседей (например 12 в г.ц.к.-кристалле), поэтому энергетический член стабилизирует упорядоченное состояние, а локальные флуктуации оказываются не так важны.

Напротив, в одномерных системах каждый атом имеет всего два соседа, при этом даже небольшие флуктуации разрушают порядок. В плотноупакованных двумерных системах число ближайших соседей равно шести, так что при определенной температуре влияние энергии и энтропии может сравняться. Данное обстоятельство привлекает внимание к фазовым переходам в двумерных системах (как правило, речь идет о переходах второго рода), в которых достаточно сильные флуктуации способны изменить характер фазового перехода. Традиционно двумерные структурные фазовые переходы изучались на модельных адсорбционных системах, образующиеся при физсорбции газов на поверхности графита [19] и металлов [20]. Пленки благородных газов представляют собой идеальную модельную систему, поскольку взаимодействие между адатомами можно с хорошей точностью описывать парным потенциалом Леннарда–Джонса. Было установлено, что в зависимости от температуры поверхности и/или степени покрытия на одной и той же поверхности могут наблюдаться 2D-газ, 2D-жидкость, а также ряд твердых упорядоченных фаз. По отношению к решетке подложки наблюдаемые фазы можно разделить на соразмерные, несоразмерные и частично-соразмерные. Изменение температуры или степени покрытия может приводить к структурным переходам между этими фазами.

Общая картина переходов как первого, так и второго рода из фазы с дальним порядком в неупорядоченную фазу (переход порядок–беспорядок) в двумерной и трехмерной системах аналогична. Для описания такого перехода используется приближение решеточного газа, гамильтониан которого имеет вид [1]:

$$H = \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{b}} J(\mathbf{b}) \sigma_{\mathbf{r}} \sigma_{\mathbf{r}+\mathbf{b}} - \zeta \sum_{\mathbf{r}} \sigma_{\mathbf{r}}$$
 , здесь векторы \mathbf{r} и \mathbf{b} пробегают все узлы решетки подложки; $\sigma_{\mathbf{r}}$ принимает значение 1, если узел занят, и 0 - если он пуст; ζ - химический потенциал.

В эксперименте наблюдаются два типа систем. Для одного из них найдены длинно-периодические структуры, для другого они отсутствуют. Естественно думать, что в последнем случае константы взаимодействия $J(\mathbf{b})$ отличны от нуля только для нескольких ближайших соседей. В рамках модели короткодей-

ствующих отталкивающих сил основное состояние системы при малой степени покрытия является неупорядоченным, так как имеется множество конфигураций, в которых частицы вообще не взаимодействуют друг с другом. Кристаллические структуры в этих системах возникают только при достаточно большой степени покрытия. Как правило, их легко найти перебором. В случае короткодействующего притяжения атомы конденсируются. Структура конденсированной фазы может быть также найдена путем перебора. Если силы взаимодействия достаточно медленно спадают с увеличением расстояния, то задача определения структур может оказаться сложной. Анализ общей картины возможных структур в этом случае был проведен только для взаимодействий, монотонно спадающих с увеличением расстояния.

Теория и эксперимент показывают, что при переходе второго рода порядок–беспорядок некоторые физические величины имеют особенности степенного характера. Соответствующие показатели степени носят названия критических индексов [1, 17]. В частности, индексом α описывают расходимость теплоемкости $C \propto |t|^{-\alpha}$. Индекс β определяет поведение параметра порядка при $T < T_c$: $\rho \propto |t|^\beta$. Индекс η определяет поведение корреляционной функции $G(r) \propto |t|^{-\eta}$ определяет расхождение корреляционного радиуса $r_c \propto |t|^{-\nu}$. Индексом восприимчивости γ описывают поведение фурье-компоненты корреляционной функции (здесь везде $t \equiv (T - T_c)/T_c$).

Согласно [17], критические значения индексов не зависят от деталей взаимодействия в области малых расстояний и определяются общими характеристиками системы - размерностью пространства и симметрией параметра порядка. Это утверждение составляет так называемую концепцию универсальности. Таким образом, всю совокупность переходов второго рода можно разбить на классы универсальности из соображений симметрии. Опираясь только на симметрию решетки кристалла, можно определить симметрию параметра порядка, написать разложение Ландау и предсказать соответствующие критические индексы на основе точно решаемых математических моделей решеточного газа [21].

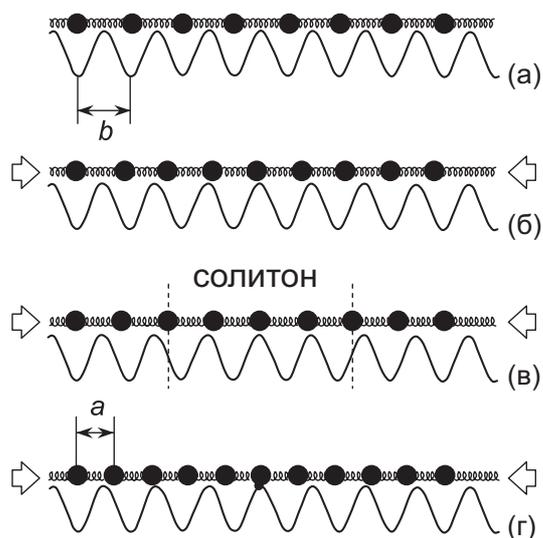


Рисунок 1.2. Модель Френкеля–Конторовой для перехода С–Н. (а) соразмерная фаза при низком давлении; (б) конфигурация с высокой энергией при промежуточном давлении; (в) конфигурация основного состояния при промежуточном давлении, содержащая одну доменную стенку (солитон); (г) несоизмерная фаза при высоком давлении [14].

Переход из соразмерной в несоизмерную фазу (С–Н), происходящий при увеличении плотности адсорбата, является одним из наиболее активно исследованных типов переходов на поверхности. Впервые основной физический механизм данного перехода был представлен в работе Френкеля и Конторовой [22], в которой была рассмотрена линейная цепочка атомов с полностью упругими связями между ними, лежащая поверх периодического потенциального рельефа. Такая модель характерна тем, что в ней присутствуют два конкурирующих взаимодействия. Межатомные упругие связи стремятся придать поверхностному слою структуру с постоянной решетки, в то время как подложка благоприятствует установлению расстояния b между адсорбированными атомами. Обратимся к случаю относительно слабых связей, причем таких, что a лишь немногим меньше b . Задача заключается в том, чтобы определить положение атомов относительно подложки как функцию внешнего давления, которое в данном случае имитируется приложением к концам цепочки растягивающего или сжимающего усилия.

Разумно предположить, что при низком давлении атомы располагаются в минимумах потенциальной энергии, а связи между ними слегка растянуты. Это слу-

чай соразмерной фазы (Рисунок 1.2а). При увеличении давления такая конфигурация до определенного момента сохраняет свою устойчивость. Однако в конце концов среднее расстояние между адсорбированными атомами должно уменьшиться до некоторого значения, промежуточного между a и b . Одна из возможностей заключается в однородном распределении атомов именно на таком расстоянии друг от друга (Рисунок 1.2б). Но подобная конфигурация строится ценой повышения как энергии связи, так и потенциальной энергии взаимодействия с подложкой для каждого атома цепочки. Вместе с тем энергия системы повышается в гораздо меньшей степени (при том же среднем расстоянии между атомами адсорбата), если большинство атомов остается на дне потенциальных ям, а некоторое их число уплотняется (Рисунок 1.2в). Локальная область высокой плотности называется доменной стенкой или солитоном. По мере дальнейшего роста давления образуются все новые стенки, и, поскольку стенки отталкиваются друг от друга [1], они выстраиваются в цепочку с равными промежутками. Такое состояние обычно называется слабонесоразмерной фазой. В конце концов, по мере того как среднее расстояние между частицами приближается к a , вся цепочка начинает состоять из доменных стенок. При этом структура становится полностью несоразмерной (Рисунок 1.2г).

На основе модели Френкеля–Конторовой были созданы более строгие теории переходов из соразмерной в несоразмерную фазу для двумерных решеток [1, 2, 23]. Согласно теории, в зависимости от симметрии сети доменных стенок по отношению к симметрии решетки подложки, данные фазовые переходы могут быть как 1, так и 2 рода [1, 2]. Более того, соразмерная и несоразмерная фазы могут быть разделены областью с жидкой фазой. Было показано [24], что если количество независимых подрешеток в соразмерной решетке равно p , то при $p^2 < 8$ упорядочение доменных стенок разрушается за счет спонтанной генерации дислокаций.

Наиболее ярким примером особенностей фазовых переходов в двух измерениях является теоретически установленная возможность плавления путем пе-

перехода второго рода [1–3], тогда как в трехмерном кристалле плавление - всегда переход первого рода. Было показано, что основную роль в таком процессе играет дислокационный механизм, предложенный Костерлицом и Таулессом [25]. Наиболее часто обсуждаемая в литературе теория двумерного плавления была предложена в [26], в которой рассматривалось плавление изотропного двумерного кристалла в отсутствие потенциального рельефа. Авторы установили, что истинно разупорядоченной жидкой фазе предшествует некая жидкоподобная фаза (hexatic phase), в некоторой степени сохраняющая свойственную твердому телу упорядоченность в ориентации связей.

Для определенной полноты изложения требуется упомянуть реконструкционные фазовые переходы. Считается, что поверхность претерпевает реконструкцию, когда поверхностный слой атомов или несколько близлежащих слоев спонтанно или в качестве отклика на присутствие адсорбата сдвигаются из положений, соответствующих объемному кристаллу таким образом, что происходит изменение двумерной периодичности поверхности. Ввиду того что при реконструкции происходит изменение симметрии, то реконструкцию можно изучать дифракционными методами, а также методом сканирующей туннельной микроскопии. Во многих случаях реконструкционные фазовые переходы инициируются изменением температуры.

1.4. Экспериментальные методы для исследования структурных переходов на поверхности

В идеале экспериментальное исследование фазовых переходов должно привести к построению фазовой диаграммы, например в координатах $T - \theta$. Кроме того, в рамках изучения переходов необходимо подробнее изучить поведение системы в критических областях. Традиционно для исследования фазовых переходов на поверхности использовались дифракционные методы [1, 27] (дифракция медленных электронов, рентгеновская дифракция, рассеяние атомов гелия и ней-

тронов). На основе данных дифракции удавалось построить фазовые диаграммы адсорбированных слоев в зависимости от температуры и количества частиц на поверхности. Дифракционные методы позволяют не только получать информацию об изменениях симметрии и параметрах решетки в системе, но и измерять критические индексы. Действительно, в кинематическом приближении интенсивность рефлексов дифракции описывается степенной зависимостью с показателем 2β [1, 12, 13]: $I = I_0|t|^{2\beta}$, $t \equiv (T - T_c)/T_c$. При некоторых условиях температурная зависимость интегральной интенсивности позволяет найти критический индекс изменения теплоемкости α [28]. Измеряя не только интегральную интенсивность рефлексов, но и ее угловой профиль при различных температурах можно найти индексы γ и ν [29].

Проблемы использования дифракционных методов для изучения фазовых переходов связаны с неоднозначностью определения геометрии адсорбированных структур. Поэтому структурные модели, которые были предложены только на основании данных дифракции, строго говоря, нельзя назвать доказанными. На точность определения таких параметров, как критические индексы, в дифракции медленных электронов влияет длина когерентности, которая определяется диаметром, полушириной, расходимостью первичного электронного пучка и геометрией детектора [12, 13].

Хотя ранние исследования поверхности с использованием дифракционных методик внесли значительный вклад в понимание 2D-фаз и фазовых переходов на идеальной поверхности, они не позволяли полностью ответить на вопросы, касающиеся локальной атомной структуры и роли поверхностных дефектов и примесей. Эти вопросы представляют фундаментальный интерес, так как было обнаружено, что атомные ступеньки или примеси на поверхности могут приводить к значительным изменениям в структуре адсорбата. Следует отметить, что исследование топографии адсорбированных слоев в реальном пространстве стало возможно лишь недавно с появлением сканирующих туннельных микроскопов (СТМ). На СТМ-изображениях становится возможным визуализировать решетки,

формируемые адсорбированными атомами, а также естественные дефекты, такие как ступени, доменные границы и т.д. Особый интерес представляет низкотемпературная сканирующая микроскопия, которая позволяет исследовать в реальном пространстве субмонослойные покрытия, которые не дают картин дифракции. Было показано, что из статистического распределения положений атомов можно получать информацию о межатомных взаимодействиях, включая не прямое дальное действие [30, 31]. Например, с использованием СТМ было продемонстрировано, что при низкой температуре удается стабилизировать решетки адатомов Се на поверхности Ag(111) с периодом $\approx 20 \text{ \AA}$, определяемым взаимодействием через поверхностные состояния подложки [31, 32].

1.5. Построение фазовых диаграмм в случае хемосорбции

Построение и интерпретация фазовой диаграммы для системы хемосорбированных частиц, а также изучение критических явлений представляют собой значительно более сложную задачу, чем в случае физической адсорбции. Дополнительная трудность обусловлена здесь главным образом тем, что хемосорбция (по определению) подразумевает сильную связь с подложкой (2–5 эВ). В эксперименте наличие глубокой адсорбционной потенциальной ямы означает, что равновесное давление пара над образцом чрезвычайно мало. Химический потенциал не является регулируемым параметром, при котором можно варьировать степень покрытия путем подбора экспозиции, т.е. количества воздействующего на образец газа. В таких случаях можно, как правило, говорить лишь об относительных значениях степени покрытия, которые могут быть определены, например, методами электронной спектроскопии. Следует также избегать повышенных температур, чтобы замедлить диффузию вглубь объема.

При хемосорбции в отличие от физической адсорбции фазовая диаграмма хемосорбированного вещества указывает, как правило, на наличие более чем одного типа упорядоченных структур. Такое многообразие структур является пря-

мым отражением сложных взаимодействий между адсорбированными атомами. В принципе, рассчитывая фазовую диаграмму методом Монте-Карло [33] с учетом парных (и возможных многочастичных взаимодействий) и подгоняя ее под экспериментально полученную зависимость можно получить информацию о деталях взаимодействия между частицами адсорбата [1, 4, 14]. В последнее время с развитием мощности компьютеров стало также возможным рассчитывать параметры взаимодействия из первых принципов [34], используя их при моделировании фазовой диаграммы по методу Монте-Карло.

1.6. Примеры экспериментального изучения фазовых переходов на поверхности

1.6.1. Двумерные пленки газов на нереконструированных поверхностях

Адсорбция благородных газов и небольших молекул (таких как азот, метан и др.) активно исследовалась, начиная с 1970-х годов. В частности, физсорбированные системы, образующиеся при адсорбции благородных газов на поверхности графита [19] и металлов [20], использовались в качестве модельных для изучения фазовых диаграмм 2D-переходов. Для таких систем существует большое количество теоретических исследований, которые можно сопоставить с экспериментальными данными. В частности, было установлено, что для наиболее активно исследовавшейся системы Xe/Pt(111) [27] наблюдается серия из теоретически предсказанных переходов при сжатии соразмерной решетки ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. Было также установлено, что сначала формируется одноосная система сверхплотных доменных стенок, которая при увеличении степени покрытия переходит в однородно-сжатую несоразмерную структуру. Последняя при дальнейшем увеличении степени покрытия претерпевает ориентационный фазовый переход [27]. После изобретения СТМ данные классы систем были изучены в реальном пространстве. Для системы Xe/Pt(111) [35] СТМ-данные подтвердили наблюдавшуюся ранее в

дифракционных экспериментах последовательность фаз. Кроме того, стало возможным получение новой интересной информации о свойствах физсорбированных систем, такой как предпочтительное декорирование верхних краев ступенек для Xe/Pt(111) [9]. С использованием СТМ был обнаружен наклон доменных стенок [36].

Недавние СТМ-исследования хемосорбированных слоев показали, что для их описания оказываются применимы многие подходы и модели, первоначально использовавшиеся для описания физсорбированных систем. Например, это справедливо для таких систем, как S/Ru(0001) [37], или I/Au(111) [38]. В частности, наблюдались как соразмерные, так и несоразмерные фазы, переходы между которыми происходят через образование доменных стенок. СТМ-эксперименты, выполненные для галогенов на поверхности металлов [38], позволяют определить четкие положения атомов на поверхности и наглядно показывают существование доменных стенок.

Отдельно следует отметить исследования пленок щелочных и щелочно-земельных элементов на гранях о.ц.к. металлов [1, 15], в которых наблюдались длиннопериодические цепочечные структуры.

1.6.2. Реконструкции чистых поверхностей

Реконструкция поверхности подробно изучалась как для поверхности металлов, так и полупроводников. Для металлической поверхности характерны следующие типы реконструкций.

1. *Уплотнение верхнего слоя.* Эта реконструкция характерна для открытых (100) поверхностей благородных металлов, имеющих г.ц.к.-решетку. На поверхности образуется псевдогексагональный слой атомов с плотностью, превышающей плотность атомов для грани (100) [39].

2. *Реконструкция смещения.* В этом типе реконструкции предполагается, что стабильная поверхностная фаз отличается по симметрии от соответствующей

границы идеального кристалла, однако смещения атомов не являются большими и не включают миграцию атомов. Примером такой реконструкции является переход атомов в зигзагообразную структуру на поверхности W(100) [40] и Mo(100) [41].

3. *Реконструкция пропущенных/добавленных рядов* характерна для поверхностей (110) г.ц.к. металлов [42]. Установлено, что реконструкция спонтанно происходит на чистой поверхности Ir, Pt и Au, а также может быть инициирована адсорбцией.

4. *Реконструкция полупроводниковых поверхностей* сильно отличается от реконструкций на поверхности металлов из-за направленности ковалентных связей. В этой связи на поверхности полупроводников появляются сверхструктуры с большими по размеру элементарными ячейками. Реконструкция при этом может включать несколько атомных слоев. Наиболее впечатляющей является знаменитая реконструкция поверхности Si(111)-(7×7), при которой в пределах ячейки 7×7 нетривиальным образом расположены около 200 атомов на глубину 4 слоев [43]. В случае бинарных полупроводников, таких как A_{III}B_V (GaAs, InAs, InP) [44–46] на поверхности встречается еще большее число реконструированных структур, различающихся различным стехиометрическим составом, многие из которых остаются нерасшифрованными до настоящего времени.

1.6.3. Реконструкции, индуцированные адсорбатом

Реконструкции на поверхности могут вызываться адсорбатом [42]. Наиболее известная реконструкция поверхности (110) г.ц.к. металлов под действием адсорбции кислорода - реконструкция пропущенных рядов. В ходе данной реконструкции предполагается значительная диффузия атомов металла и кислорода по поверхности, приводящая к формированию цепочек –Me–O–Me–, которые, уплотняясь, формируют двумерные упорядоченные фазы [42, 47].

Отдельно следует отметить адсорбцию металлов на поверхности полупроводников [48]. При этом на поверхности формируется большое количество поверх-

ностных фаз, между которыми возможны переходы при изменении температуры. Примером таких переходов может служить обратимый по температуре переход $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ \leftrightarrow (3 \times 3)$, наблюдавшийся в системах Sn/Ge(111) [49] и Pb/Ge(111) [50].

Снятие исходной реконструкции. Известно, что адсорбция на реконструированную поверхность может снимать реконструкцию поверхности [10]. В частности, известно, что адсорбция галогенов на реконструированные поверхности золота и платины приводит к восстановлению решетки металла (1×1) под слоем адсорбата. Детального изучения механизма снятия реконструкции на поверхности металлов до настоящего времени не проводилось.

1.7. Системы галоген/металл

1.7.1. Общая характеристика

В данном разделе представлен обзор экспериментальных и теоретических исследований, в которых рассматривается взаимодействие галогенов с монокристаллическими гранями г.ц.к. металлов. Известно, что процесс адсорбции галогенов на поверхность металлов достаточно сложен и протекает в две стадии. Сначала формируется монослой хемосорбированного галогена. После его насыщения начинается зародышеобразование и рост нового химического соединения - галогенида [10, 51]. Как следствие в спектр термодесорбции типичной системы галоген/металл содержит два пика, соответствующих десорбции галогенида и хемосорбированного монослоя (смотри Рисунок 1.3).

Химическое состояние атома галогена в галогениде сильно отличается от хемосорбированного состояния. Данное отличие проявляется в заметном химическом сдвиге в оже-спектрах (до нескольких эВ) (Рисунок 1.4а), что в свою очередь, делает возможным идентификацию химических состояний в процессе галогенирования. В частности, в ряде работ [53, 54] было показано, что применение факторного анализа [55, 56] к массиву оже-спектров, последовательно записанных в

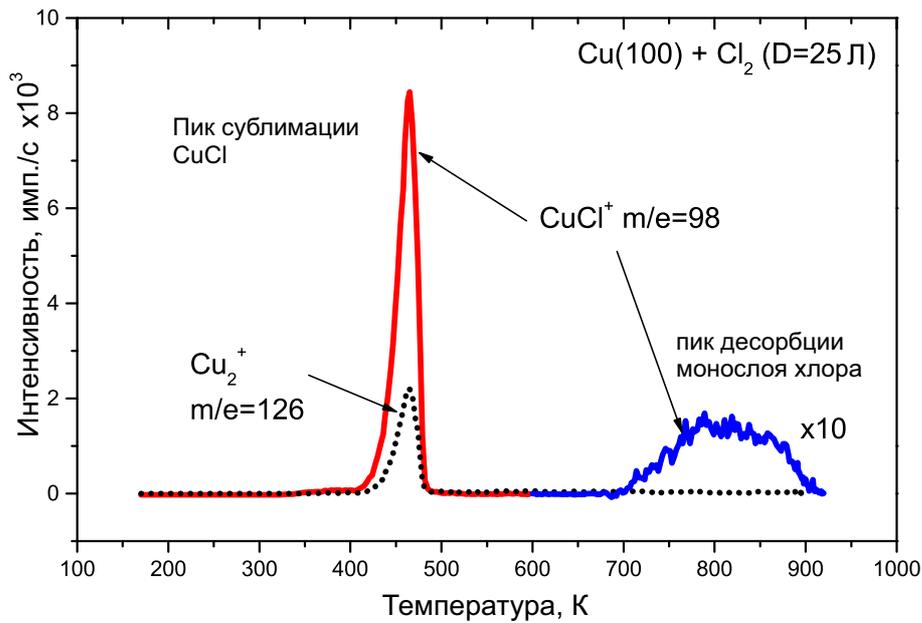


Рисунок 1.3. Спектр термодесорбции, полученный после адсорбции 25 Ленгмюр ($1 \text{ Л} = 10^{-6} \cdot \text{Торр} \cdot \text{с}$) на грань Cu(111) при 160 К. Взято из работы [52].

ходе реакции галогенирования, делает возможным получить зависимости концентрации отдельных химических компонентов. На Рисунке 1.4б в качестве примера представлены концентрационные зависимости для хемосорбированного хлора и хлорида меди, показанные как функции экспозиции молекулярного хлора на поверхность Cu(100) при 160 К. Согласно Рисунку 1.4б адсорбция хлора приводит к быстрому росту хемосорбированной фазы. Рост хлорида меди начинается только после насыщения хемосорбированного покрытия. Дальнейшая экспозиция хлора приводит к постепенному уменьшению доли хемосорбированного состояния и росту фазы хлорида меди. Наконец, когда толщина пленки хлорида становится больше чем глубина выхода оже-электронов Cl $L_{2,3} VV$, сигнал хлорида меди насыщается, а сигнал от хемосорбированного хлора полностью пропадает.

Галогены на металлах оказались удобными модельными системами для изучения двумерных фазовых переходов (2D), так как формируют множество двумерных фаз в процессе адсорбции [10, 51]. Такое многообразие структур возникает в результате конкуренции между взаимодействиями галоген-галоген и галоген-подложка, при этом последнее стремится «навязать» адсорбированному слою симметрию и периодичность подложки. Наиболее часто встречающимся является

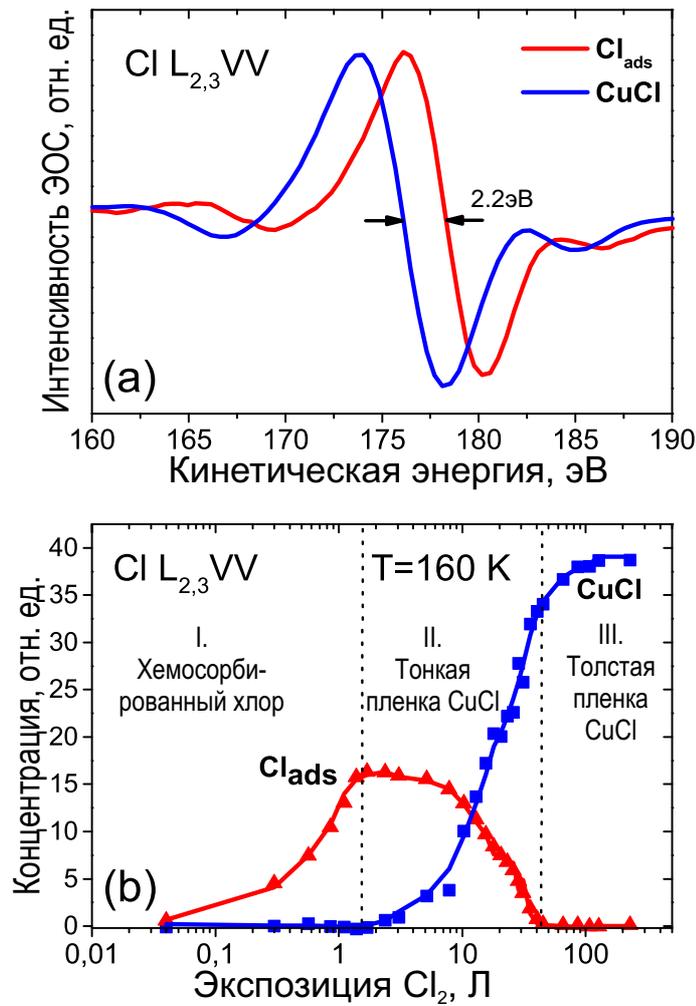


Рисунок 1.4. (а) Профили оже-линии Cl $L_{2,3}$ VV, записанные для пленки хлорида меди (CuCl) и хемосорбированного хлора (Cl_{ads}); (б) Результаты применения факторного анализа, проведенного для линии хлора $L_{2,3}$ VV. Концентрации компонентов CuCl и Cl_{ads} показаны квадратами и треугольниками, соответственно. Адаптировано из работы [52].

фазовый переход из соразмерной в несоразмерную фазу. Действительно, согласно литературным данным, опубликованным, начиная с 70-х годов прошлого века, галогены на начальной стадии адсорбции часто формируют простую соразмерную фазу, которая при дальнейшей адсорбции сменяется сжатой несоразмерной фазой, имеющей как правило сложную дифракционную картину [10, 51].

Для интерпретации многочисленных дифракционных данных от сжатых структур можно использовать две модели: модель однородного сжатия и модель, подразумевающая формирование антифазных доменов, разделенных доменными стенками (ДС). Однако, в случае галогенов на металлах, большинство авторов, опубли-

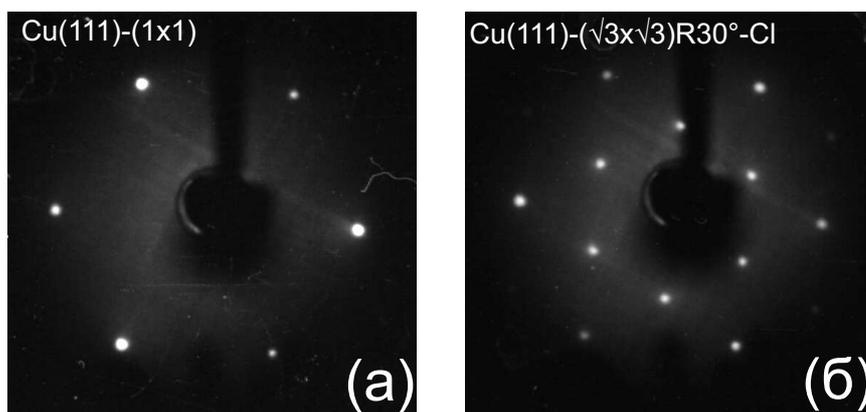


Рисунок 1.5. Картины дифракции медленных электронов для чистой поверхности Cu(111) (а) и в присутствии адсорбированного хлора со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (б). Адаптировано из работы [52].

ликовавших свои работы в 1970-1990-х годах предпочитали использовать модель однородного сжатия, отмечая, что следствием модели антифазных доменов неизбежно должно было стать наличие необоснованно малых расстояний между атомами галогена в доменных стенках [10].

1.7.2. Адсорбция галогенов на грани (111) г.ц.к. металлов

1. Структуры $(n\sqrt{3} \times n\sqrt{3})R30^\circ$. На грани (111) г.ц.к. металлов почти все галогены формируют соразмерную структуру $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ при степени покрытия 0.33 МС (см. Рисунок 1.5а,б для случая Cl/Cu(111)). Дальнейшее увеличение степени покрытия приводит к расщеплению пятен $\sqrt{3}$ и появлению характерной дифракционной картины, содержащей треугольники из 6 пятен на месте пятен $\sqrt{3}$ (Рисунок 1.6а) [52]. Похожие картины ДМЭ наблюдались для множества других систем галоген/металл: Br/Cu(111) [60], I/Ag(111) [59], I/Au(111) [63], Cl/Ag(111) [58], Cl/Ni(111) [64], Br/Ag(111) [62] (Рисунок 1.6).

Данные дифракционные картины объяснялись в литературе формированием несоразмерных однородно сжатых одноосных $(p \times \sqrt{3})$ или гексагональных $(n\sqrt{3} \times n\sqrt{3})R30^\circ$ решеток. Обычно структурные модели конструировались с использованием диаметра Ван-дер-Ваальса как естественного предела для упаковки атомов галогена на металлической поверхности [10].

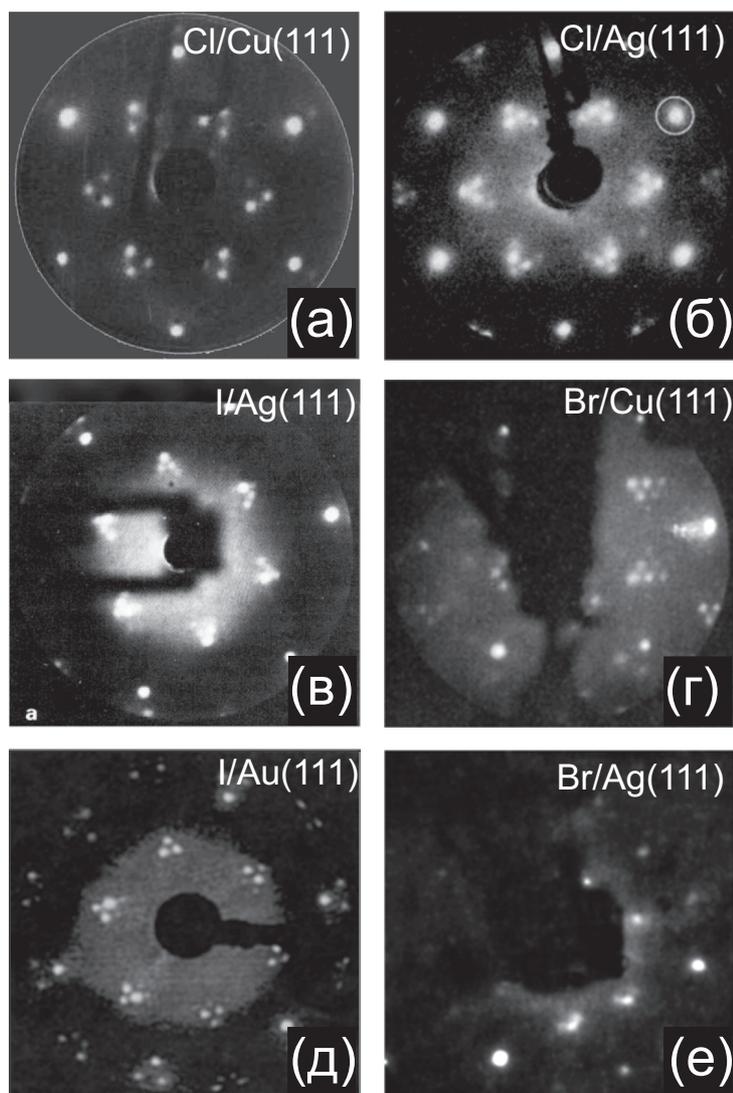


Рисунок 1.6. Картины ДМЭ типа «треугольники из 6 пятен», наблюдавшиеся для ряда систем: (а) Cl/Cu(111) [57], (б) Cl/Ag(111) [58], (в) I/Ag(111) [59], (г) Br/Cu(111) [60], (д) I/Au(111) [61], (е) Br/Ag(111) [62].

Следует также отметить, что картины дифракции, характерные для адсорбции галогенов на грани (111) г.ц.к. металлов (Рисунки 1.5 и 1.6), практически идентичны картинам дифракции, наблюдавшимся в случае адсорбции благородных газов на поверхность графита [7, 70, 71] или Pt(111) [27] и доказательно объясненными в рамках модели доменных стенок. Однако, данное соответствие дифракционных картин не принималось во внимание в течение многих лет, так как все авторы предпочитали модель однородного сжатия.

Первым исследованием в прямом пространстве структур, формируемых галогенами на поверхности металлов, стала СТМ- работа *Мотай и др.* [72], в которой

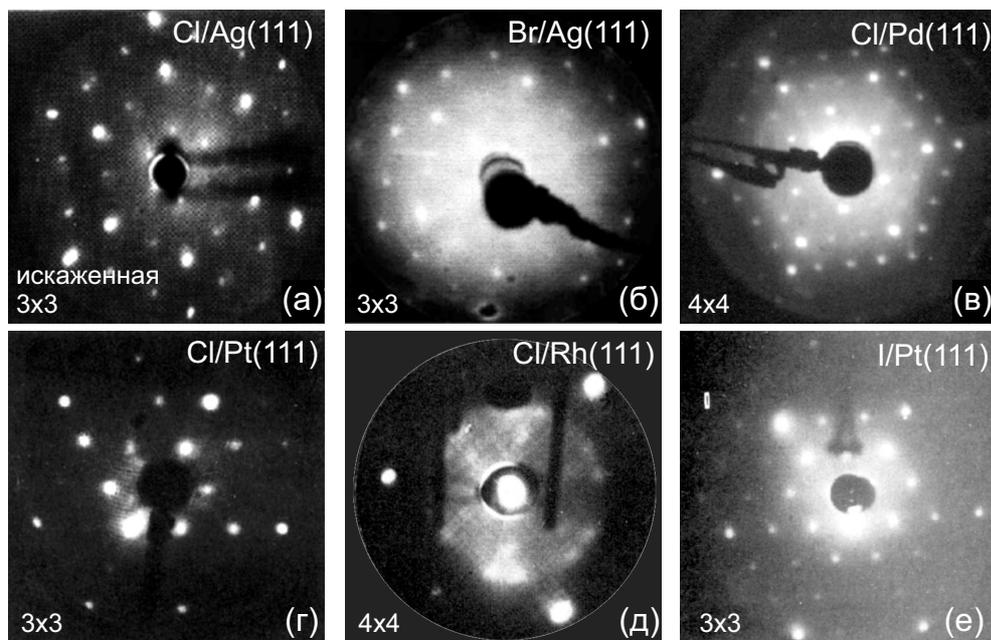


Рисунок 1.7. Картины ДМЭ типа « $n \times n$ », наблюдавшиеся в системах: (а) Cl/Ag(111) [65], (б) Br/Ag(111) [62], (в) Cl/Pd(111) [66], (г) Cl/Pt(111) [67], (д) Cl/Rh(111) [68], (е) I/Pt(111) [69].

модель однородного сжатия была подтверждена на примере системы Cl/Cu(111). Однако, позднее Хуанг и др. [38], также используя СТМ, наблюдали формирование доменных стенок в слое йода хемосорбированного на поверхности Au(111).

2. Структуры « $n \times n$ ». Для ряда систем (Cl/Ag(111) [57, 58, 65, 73–76], Br/Ag(111) [62, 77], Cl/Pd(111) [78], Cl/Pt(111) [67, 79, 80], Br/Pt(111) [81], I/Pt(111) [69, 82, 83], Cl/Rh(111) [68]) в области покрытий, близких к насыщению, наблюдались дифракционные картины, обозначаемые как « $n \times n$ » (Рисунок 1.7). Данные картины дифракции связывались с формированием на поверхности сжатых гексагональных решеток галогенов, не развернутых относительно решетки подложки. В частности, для системы Cl/Ag(111) наблюдаемая картина ДМЭ описывалась или как искаженная 3×3 [65, 74] или 10×10 [57]. Для системы Br/Ag(111) [77] наблюдается дифракционная картина 3×3 . Хотя авторами также были представлены СТМ-данные, подтверждающие модель однородного сжатия, их качество недостаточно, чтобы однозначно интерпретировать данную структуру. Следует отметить, что структура 3×3 также наблюдалась на СТМ изображениях для галогенов, адсорбированных на поверхности Pt(111) [82, 83].

В случае йода адсорбированного на поверхности Ag(111) и Au(111) в области покрытий близких к насыщению на дифракционных картинах наблюдались «розеточные» структуры, которые были объяснены формированием однородно сжатой гексагональной решеткой йода, развернутой на небольшой угол ($\approx 3^\circ$) по отношению к решетке подложки. Данная модель была подтверждена в СТМ-исследовании [38], в котором наблюдалась сверхструктура типа Муара, развернутая относительно подложки.

1.7.3. Адсорбция галогенов на грани (100) г.ц.к. металлов

В данном разделе представлено описание структурных фаз, формируемых галогенами на грани (100) г.ц.к. металлов. В Таблице 1.1 представлены места адсорбции отдельных атомов галогенов для различных систем Hal/Me(100). Видно, что на грани (100) предпочтительным местом адсорбции галогенов является положение в ямке между четырьмя атомами металла (положение hollow - H). Исключениями являются платина и золото, для которых на примере систем Cl/Au(100) [88] и Br/Au(100) [86] было установлено, что местом адсорбции являются мостиковые положения (bridge-B).

Почти для всех случаев адсорбции в положения между четырьмя атома-

Таблица 1.1. Предпочтительные адсорбционные положения атомов галогенов на гранях (100) г.ц.к. металлов: в ямке между четырьмя атомами (hollow-H) и мостиковом положении (bridge-B).

	Cl	Br	I
Ag	H [84, 85]	H [86]	H [87]
Au	B [88]	B [86]	-
Cu	H [89]	H [90]	H [91]
Ni	H	H [92]	H [93]
Pd	H [94]	H	H
Pt	-	B ? [95]	B ? [96]

ми металла дифракционные картины показывали формирование единственной структуры $c(2 \times 2)$ в результате адсорбции. Такое поведение характерно для следующих систем: Cl,Br/Cu(100) [89, 97], Cl,Br,I/Ag(100) [59, 89], Cl,Br/Ni(100) [98, 99], Cl,I/Pd(100) [100, 101]. СТМ-измерения, выполненные для систем Cl/Cu(100) [102] и Br/Cu(100) [97], подтвердили отсутствие сжатия адсорбированной фазы галогена.

Особый сценарий реализуется, когда большой атом галогена адсорбирован на металле с наименьшей постоянной решетки. Действительно, для двух систем I/Cu(100) и I/Ni(100) постоянные решетки адсорбата в структуре $c(2 \times 2)$ (3.61 \AA для Cu и 3.52 \AA для Ni) оказываются меньше, чем наименьшее возможное расстояние I-I ($4.0-4.3 \text{ \AA}$), для оценки которого обычно используется диаметр Ван-дер-Ваальса [103]. Следовательно для двух указанных систем формирование стабильной фазы $c(2 \times 2)$ -I невозможно. Как следствие возможно ожидать, что в данных случаях возможно формирование более разреженной упорядоченной фазы на начальной стадии адсорбции и сжатие решетки через серию несоизмерных фаз при дальнейшей адсорбции. В частности, система I/Ni(100) была подробно изучена в работах *Джонса и Вудруффа* [10, 104] методом дифракции медленных электронов. Авторы зафиксировали постепенное одноосное сжатие решетки йода в ходе адсорбции и связали данный эффект с движением атомов йода вдоль атомных борозд на поверхности Ni(100) [104].

Адсорбция галогенов на грани Au(100) и Pt(100) на первой стадии приводит к снятию исходной реконструкции поверхности [10, 51]. Формирование и эволюция поверхностных фаз на данных поверхностях, по-видимому, связана со спецификой энергетического ландшафта (см. Таблицу 1.1). Действительно, принимая во внимание, что на гранях Au(100) и Pt(100) мостиковые положения являются более предпочтительными для адсорбции по сравнению с положениями в ямке или над атомом металла, можно отметить, что движение атомов галогенов в направлении $\langle 100 \rangle$ должно происходить намного легче, чем движение вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Именно данное обстоятельство делает возможным формирование серии

Таблица 1.2. Предпочтительные адсорбционные положения атомов галогенов на гранях (110) г.ц.к. металлов: в ямке между четырьмя атомами (hollow–H), коротком мостиковом положении (short bridge–SB) и длинном мостиковом положении (long bridge–LB).

	Cl	Br	I
Ag	SB [106]	SB [107]	H [87]
Au	-	-	-
Cu	SB [108]	SB [109]	H [110]
Ni	SB(H)[111, 112]	-	-
Pd	SB [113]	H (LB)[113, 114]	H [115]
Pt	SB [116]	SB [117]	LB [118]

квазигексагональных структур $c(p\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ при увеличении степени покрытия [10, 51]. Следует также отметить, что моделирование методом Монте-Карло подтвердило, что формирование такого вида структур является следствием адсорбции в мостиковое положение [105].

1.7.4. Адсорбция галогенов на грани (110) г.ц.к. металлов

Построение общей картины в случае адсорбции галогенов на грани (110) г.ц.к. металлов является непростой задачей. В Таблице 1.2 представлены предпочтительные места адсорбции хлора, брома и йода на грани (110) г.ц.к. металлов, определенные в результате экспериментальных или теоретических исследований. Для систем Cl/Cu(110) [108], Br/Cu(110) [119], Cl, Br/Pt(110) [116, 117] и Cl, Br/Ag(110) [106, 107] местом адсорбции галогенов является короткое мостиковое положение. Для системы Cl/Ni(110) короткое мостиковое положение было доказано экспериментально [111], однако недавние теоретические расчеты не подтвердили данный факт [112]. Существуют только три системы, в которых атомы галогенов адсорбированы в ямке между четырьмя атомами меди: I/Cu(110) [110], I/Pd(110) [115] and I/Ag(110) [87].

Место адсорбции атома галогена на грани (110) г.ц.к. металлов оказывается ключевым моментом при формировании упорядоченных структур на поверхности. Действительно, в случае адсорбции йода в ямки на грани Cu(110), Pd(110), Ag(110) наблюдается непрерывное одноосное сжатие решетки $c(2 \times 2)$. В случаях короткого мостикового положения сценарий превращений на поверхности оказывается другим. В этом случае одноосное непрерывное сжатие вдоль направления $\langle 110 \rangle$ невозможно. Следовательно переход из первой соразмерной фазы в более плотную фазу должен проходить через фазовый переход 1-го рода или реконструкцию поверхности.

В ранних работах поверхностные структуры изучались только дифракционными методами [120]. Даже применение СТМ (например для систем Cl/Ni(110) [121], Br/Ni(110) [122]) не привело к однозначному определению поверхностных структур ввиду сложностей в интерпретации СТМ-изображений. Ряд экспериментов для данного класса систем были выполнены в условиях электрохимической ячейки (Br/Au(110) [123], I/Au(110) [124], Br/Cu(110) [125]). Однако, ввиду отсутствия ТФП-вычислений для данных систем, нельзя считать модели, предложенные в данных работах, полностью доказанными.

Наиболее изученной является система Br/Pt(110) [117, 126–140]. В данных исследованиях, выполненных в группе проф. *Бертеля* с использованием экспериментальных и теоретических методов, были расшифрованы атомные структуры многочисленных адсорбционных фаз брома на грани Pt(110), исследованы фазовые переходы между ними.

1.7.5. Реконструкционные фазовые переходы

В течение многих лет считалось, что адсорбция галогенов как правило не вызывает реконструкцию поверхности металлов. Однако существуют СТМ-исследования, в которых показано, что формируемые на поверхности структуры наиболее просто могут быть объяснены реконструкцией поверхности. Действительно,

согласно данным работы [141] при адсорбции брома ($\theta \approx 0.3-0.4$ МС) на грань Cu(100) и последующего нагрева подложки до температуры 370 К, на поверхности образуется система квадратных островков структуры $c(2 \times 2)$, размерами $20 \times 20 \text{ \AA}^2$, разделенных квадратными островками чистой поверхности меди того же размера. Островки $c(2 \times 2)$ и чистой поверхности в такой структуре расположены аналогично черным и белым полям на шахматной доске.

Подобная структура наблюдалась на вицинальной поверхности меди Cu(210), покрытой адсорбированным бромом, однако в этом случае, из-за другой симметрии подложки островки были треугольной формы [142]. В работах [121, 122] изучалась реконструкция поверхности Ni(110) в результате взаимодействия с хлором и бромом. Для обеих систем на СТМ-изображениях были видны димеры размерами 3.5 \AA (Cl/Ni(110)) и 5 \AA (Br/Ni(110)), которые по мнению авторов, являются основными строительными элементами структур $c(2 \times 4)$ и (3×2) , формирующихся на этой поверхности при дальнейшей адсорбции галогена.

Известно, что низко-индексные грани золота (100), (110), (111), и платины (100), (110) [143] реконструированы в отсутствие какого-либо адсорбата. При адсорбции на них небольшого количества галогена (≈ 0.1 МС) наблюдается снятие реконструкции и формирование поверхности со структурой (1×1) . Явление снятия реконструкции поверхности наблюдалось во всех изученных на сегодняшний день системах: Cl, Br, I/Au(100) [144–146], Cl/Pt(100) [147], Cl, Br/Pt(110) [67, 127], Cl, I/Au(111) [63, 148]. Однако механизм снятия реконструкции остается неизученным до сих пор.

Заключение к ГЛАВЕ 1 и постановка задачи

Таким образом, сделан краткий обзор проблем и задач, интересных при изучении фазовых переходов на поверхности твердых тел. Насколько это было возможно, описаны методы и подходы для исследования структурных превращений в адсорбированных слоях.

Следует отметить, что к настоящему времени получена информация об огромном количестве адсорбционных систем и изучены фазовые превращения между ними. В последнее время усилия многих исследований направлены на изучение микроскопической природы движущих сил, ответственных за фазовые переходы. Представляют интерес работы, в которых фазовые переходы объяснялись в рамках перехода Пайерлса (переход в фазу с волнами зарядовой плотности) [149], например в системе Br/Pt(110) [150], в рамках перехода Мотта металл–изолятор (Sn/Ge(111) [151]) и др.

Как уже было отмечено, при низкой температуре можно создавать искусственные системы адсорбированных атомов с большой периодичностью, определяемой непрямым взаимодействием через электроны подложки (Ce/Ag(111) [31, 32]). В таких системах делаются попытки исследования фазовых переходов типа двумерного плавления [32]. В целом, атомная структура субмонослойных пленок, в которых расстояния между адсорбированными атомами велики и упорядоченные структуры еще не сформированы, остается малоизученной. Следует отметить, что число подобных работ до сих пор невелико, хотя именно в этой области покрытий должны наиболее сильно проявляться дальнедействующие не прямые взаимодействия между адатомами. Для проведения подобного рода исследований необходимо использовать низкотемпературную сканирующую туннельную микроскопию.

В заключении отметим, что, несмотря на длительное изучение процессов взаимодействия галогенов с поверхностью металлов, до сегодняшнего дня в этой области физики поверхности остается много неясного. Прежде всего, это связано с трудностями в изучении структуры поверхности и сложностью однозначной интерпретации полученных структурных данных. Для большинства систем галоген/металл отсутствуют исследования с применением комплекса взаимодополняющих экспериментальных методик, а также методов численного моделирования.

Существующее на сегодняшний день представление о реакции галогенирования поверхности металлов, по сути, сводятся к чисто геометрическим представлениям, согласно которым основное различие между отдельными элементами

группы галогенов заключается в разнице их «размеров» (при этом даже не совсем ясно, какую именно величину следует принимать за «размер» атомов галогена), а металлы различаются плотностью упаковки атомов в решетке (и, соответственно, периодом решетки) и симметрией выбранной поверхности (грани кристалла). Ясно, что это весьма упрощенная схема, оставляющая без объяснения большое количество экспериментальных фактов. Для решения различных прикладных задач она оказывается слишком грубой и не позволяет объяснить влияние галогенов на явления, происходящие в различных каталитических реакциях, процессах коррозии и делает невозможным построение технологий атомного масштаба. До настоящего времени остается целый ряд систем, важных с практической точки зрения, в которых не удалось определить точную структуру монослоя.

Среди основных неразрешенных проблем можно выделить следующие:

1) практически полное отсутствие понимания характера и силы взаимодействия между атомами галогена, адсорбированными на поверхность металла;

2) недостаточное знание о структуре поверхности металла, с низкой ($\theta < 0.2 \div 0.4$ МС) степенью покрытия галогеном, а так же о механизме формирования соразмерных решеток галогенов;

3) отсутствие понимания точного механизма сжатия соразмерных решеток в различных системах галоген/металл;

4) неопределенность структуры насыщенного монослоя в различных системах галоген/металл;

5) недостаточное знание о роли реконструкции в формировании структуры монослоя галогена на поверхности металла;

Для ответа на поставленные вопросы требуется дальнейшее систематическое и всестороннее изучение различных систем галоген/металл. При этом необходимо применение комбинации различных экспериментальных методик и численного моделирования для надежного определения атомной структуры и морфологии поверхности.

Материалы данной Главы частично опубликованы в работе [152].

Глава 2

Основные методы исследования

2.1. Экспериментальные методы

2.1.1. Описание сверхвысоковакуумных установок

На Рисунках 2.1 и 2.2 представлены схемы сверхвысоковакуумных (СВВ) установок, в которых были проведены эксперименты, описанные в настоящей диссертационной работе.

Установка 1 (Рисунок 2.1) состоит из аналитической камеры 1, шлюзовой камеры 2 для перезарядки образцов и зондов (игл) для сканирующего туннельного микроскопа (СТМ-игл), СТМ-камеры 3 и камеры подготовки 4. Аналитическая камера оснащена оже-спектрометром 5 с анализатором электронов типа «цилиндрическое зеркало» (Riber OPC-200), квадрупольным масс-спектрометром 6 (Riber RQ-156), сканирующей ионной пушкой 7 (Riber CI-50) и системой напуска газов 8. На базе указанных спектрометров реализованы такие методы анализа поверхности как ЭОС, ТДМС и EELFS [2,3]. В СТМ-камере находится вакуумный модуль СТМ 10 и дифрактометр медленных электронов 9 с трехсеточным анализатором электронов (Vacuum Generators 640 RVL). Аналитическая камера отделена от камеры подготовки и шлюзовой камеры шиберными затворами 17 и оснащена системой откачки, включающей в себя магниторазрядный и титановый сублимационный насосы. СТМ-камера имеет аналогичную систему откачки. Базовое давление в обеих камерах анализа составляет $2 \cdot 10^{-10}$ Торр.

Подготовка образцов осуществляется в аналитической камере 1, содержащей многофункциональный 5-степенной манипулятор 14. На манипуляторе смонтированы системы охлаждения и нагрева, позволяющие варьировать температуру образца в пределах $100 \div 1100$ К. Нагрев образца проводится путем пропускания электрического тока через спираль, помещенную сзади образца. Охлаждение до-

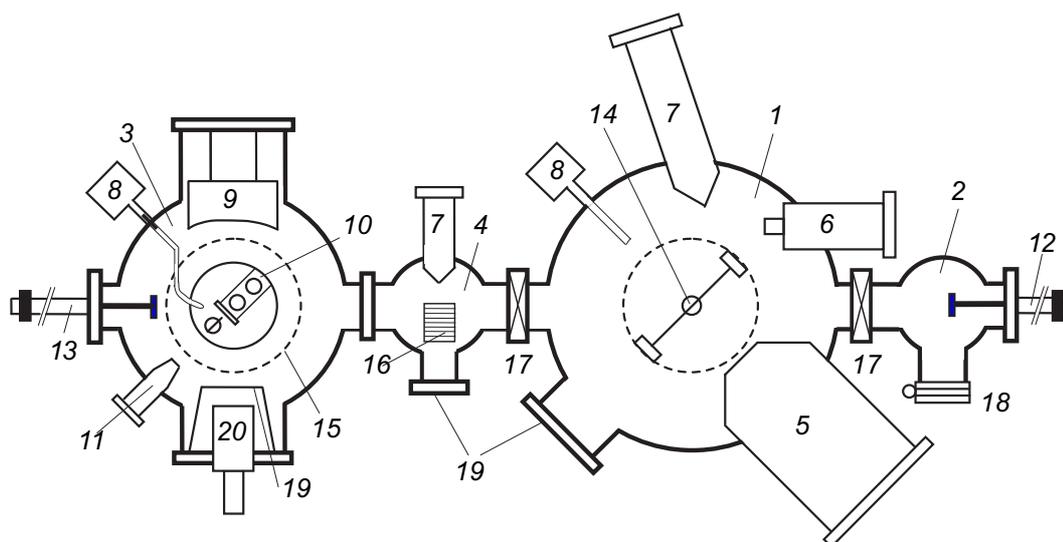


Рисунок 2.1. Схема Установки 1, вид сверху: (1) аналитическая камера, (2) шлюзовая камера, (3) СТМ-камера, (4) камера подготовки, (5) оже-спектрометр, (6) масс-спектрометр, (7) ионные пушки, (8) пьезокерамические натекатели для напуска газа, (9) дифрактометр медленных электронов, (10) вакуумный модуль СТМ (показан только сканер), (11) электронная пушка, (12) магнитный линейный шток шлюзовой камеры, (13) магнитный линейный шток СТМ-камеры, (14) универсальный 5-степенной манипулятор аналитической камеры, (15) универсальный 5-степенной манипулятор СТМ-камеры (расположен над сканером СТМ), (16) подвижная рейка с четырьмя дополнительными прогреваемыми позициями для образцов или игл, (17) шиберные затворы, (18) фланец быстрой загрузки, (19) смотровые окна, (20) оптический микроскоп.

стигается за счет прокачки паров жидкого азота через резервуар, соединенный хладопроводом с держателем образца.

Чистота исходной поверхности, степень покрытия адсорбатом и химический состав поверхности при адсорбции газов определяются методами ЭОС и ТДМС. Напуск молекулярных галогенов проводится непосредственно на поверхность образца через капилляр из нержавеющей стали диаметром 2 мм. В частности, фактор усиления давления хлора у поверхности образца (по сравнению с давлением хлора в камере) может меняться от 250 до 7500 при изменении расстояния от капилляра до поверхности в пределах 22–4 мм. Определение фактора усиления проводилось путем сравнения начальных участков адсорбционной кривой, полученных при адсорбции газа из объема камеры и из эффузионного пучка. Давление газа в пучке над поверхностью образца может меняться от 10^{-9} до 10^{-6} Торр. Парциальное

давление хлора (йода) в объеме вакуумной камеры при проведении эксперимента обычно не превышает 10^{-9} Торр. Для напуска газа используются пьезокерамические натекатели СНА-1. Управление натекателем (т.е. давлением газа в пучке) осуществляется компьютером по сигналу обратной связи с масс-спектрометра, показывающего парциальное давление молекулярного галогена в объеме вакуумной камеры. Давление молекулярного галогена в потоке поддерживается на постоянном уровне с точностью не хуже 10 %. Относительная погрешность определения дозы напуска не хуже 1 %.

На Рисунке 2.2 представлена схема Установки 2, в которой были проведены все исследования при пониженных температурах подложки. Данная установка состоит из трех основных камер. В камере А расположен низкотемпературный СТМ (LT Omicron), позволяющий производить структурные и спектроскопические исследования поверхности в температурном диапазоне 5-77 К и при температуре 300 К. Камера подготовки образцов В содержит 5-степенной манипулятор 2, оснащенный системой нагрева и охлаждения, позволяющей контролировать температуру образца в диапазоне 47-1200 К. Помимо этого камера содержит ионную пушку (Riber), масс-спектрометр (Quad) и, в зависимости от проводимого эксперимента, либо оже-спектрометр с анализатором типа «цилиндрическое зеркало» (Riber OPC-105), либо дифрактометр медленных электронов (AES-LEED Omicron). В том случае, когда в камере В располагался оже-спектрометр, дифрактометр медленных электронов находился в промежуточной камере F. В камере С находится фотоэлектронный спектрометр высокого разрешения с полусферическим анализатором (Scienta SES 200), источниками ультрафиолетового (Specs) и рентгеновского (Specs) излучения. Камера оснащена 5-ступенным манипулятором с возможностью контроля температуры поверхности образца в диапазоне 30÷300 К. Это дает возможность проведения исследований с помощью рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии, а так же фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. Адсорбция хлора производилась в промежуточной камере D. Система напуска хлора аналогична используемой в установке

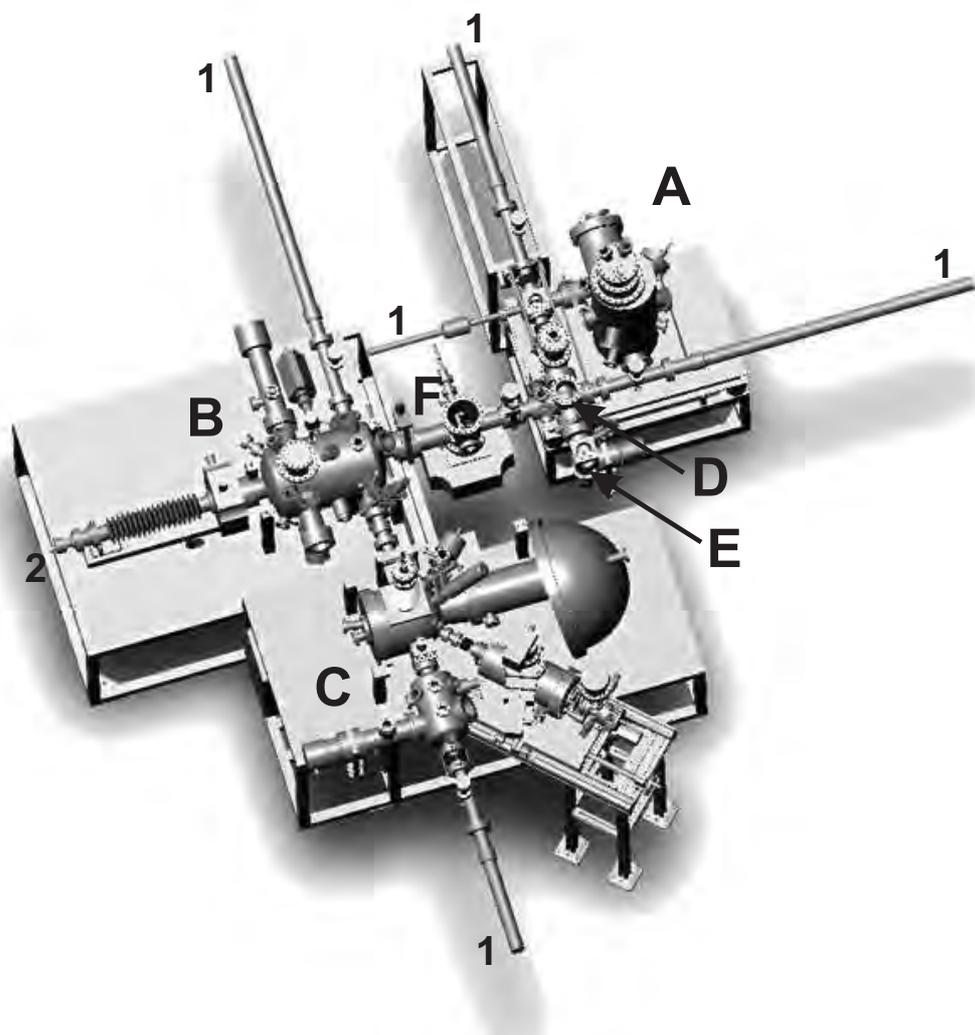


Рисунок 2.2. Схема Установки 2, применявшейся для низкотемпературных исследований адсорбции хлора: (A) камера низкотемпературного СТМ, (B) камера подготовки образцов, (C) камера фотоэлектронной и рентгеновской спектроскопии, (D) камера напуска и адсорбции хлора, (E) шлюзовая камера для загрузки образцов и СТМ-игл, (F) промежуточная камера с модулем ДМЭ, (1) 3-степенной линейный шток, используемый для передачи образцов между камерами, (2) 5-степенной манипулятор.

на Рисунке 2.1 Загрузка образцов и СТМ-игл производилась через шлюзовую камеру E. Откачка камер осуществляется с помощью ионных (камеры A, C и D) и турбомолекулярных (камера B) насосов, дополненных титановыми сублимационными насосами. Базовое давление в камерах составляет $2 \div 5 \cdot 10^{-11}$ Торр.

2.1.2. Используемые образцы

Для экспериментов использовались монокристаллические образцы Cu(111), Cu(100), Cu(110), Ag(111), Ag(100), Ag(110) и Au(111) с точностью ориентации поверхности относительно заявленных граней не хуже 0.5° . Для ряда образцов в качестве предварительной подготовки перед постановкой в СВВ камеру использовалась механическая полировка алмазными порошками (1–10 мкм) и затем электрохимическая или химико-механическая полировка. Образцы, изготовленные фирмой Surface Preparation Laboratory (Голландия), устанавливались непосредственно в СВВ камеру без предварительной полировки.

В сверхвысоком вакууме для удаления поверхностных слоев ионное травление (Ar^+ , 10–20 мин., 1 кэВ). Восстановление атомной структуры поверхности после ионной бомбардировки достигается отжигом при температурах, близких к сублимации подложки (800 К для серебра, 900 К для меди и золота). Для получения атомно-чистой поверхности требуется многократное применение цикла травление—отжиг. Подготовка считается законченной, когда пики основных примесей (O, C, S) исчезают из спектров ЭОС. Дополнительными критериями правильно приготовленной монокристаллической поверхности меди, серебра и золота являются четкие и контрастные ДМЭ-картины (1×1), а также широкие террасы, разделенные одноатомными ступенями, в обзорных СТМ-кадрах ($3000 \times 3000 \text{ \AA}^2$).

2.1.3. Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) был изобретен в начале 1980-х Гердом Биннингом и Генрихом Рорером [153], которые в 1986 году получили за это изобретение Нобелевскую премию по физике.

Блок-схема сканирующего туннельного микроскопа показана на Рисунке 2.3 [153, 154]. В роли сканирующего зонда выступает острая металлическая игла, установленная на электромеханическом или пьезоэлектрическом приводе. При расстоянии между иглой и поверхностью образца менее 10 \AA волновые функции

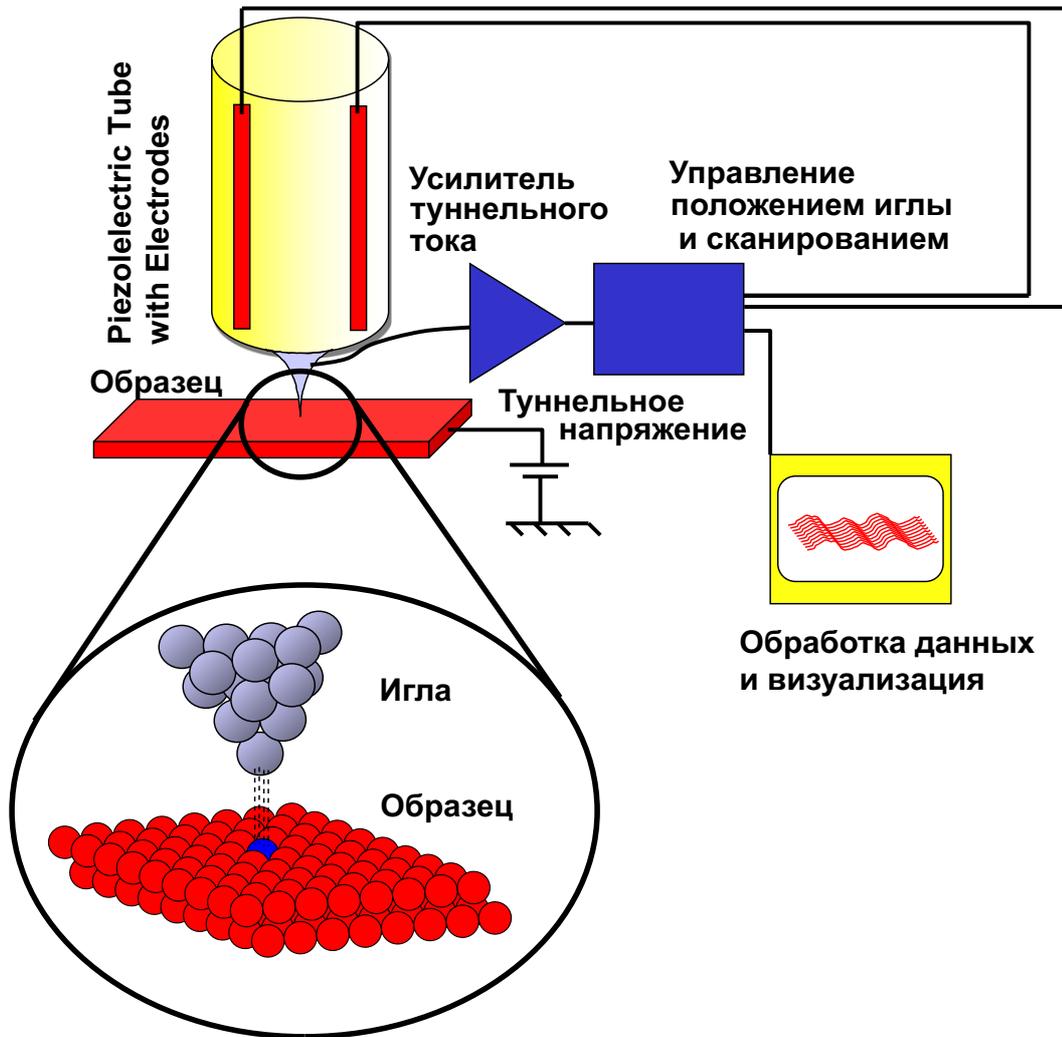


Рисунок 2.3. Блок-схема сканирующего туннельного микроскопа

электронов в наиболее близком к поверхности атоме иглы и волновые функции электронов поверхности образца перекрываются. Если приложить напряжение V (от нескольких мВ до нескольких В) между иглой и образцом, то через промежуток между иглой и поверхностью потечет туннельный ток (доли нА). Энергетическая диаграмма туннельного контакта иглы СТМ и образца, иллюстрирующая ситуацию, когда СТМ зондирует незаполненные состояния поверхности показана на Рисунке 2.4. В упрощенной форме плотность туннельного тока j может быть представлена как [154]:

$$j = \frac{D(V)V}{d} \cdot \exp\left(-A\varphi_B^{1/2}d\right), \quad (2.1)$$

где d – эффективная ширина туннельного промежутка, $D(V)$ – отражает плот-

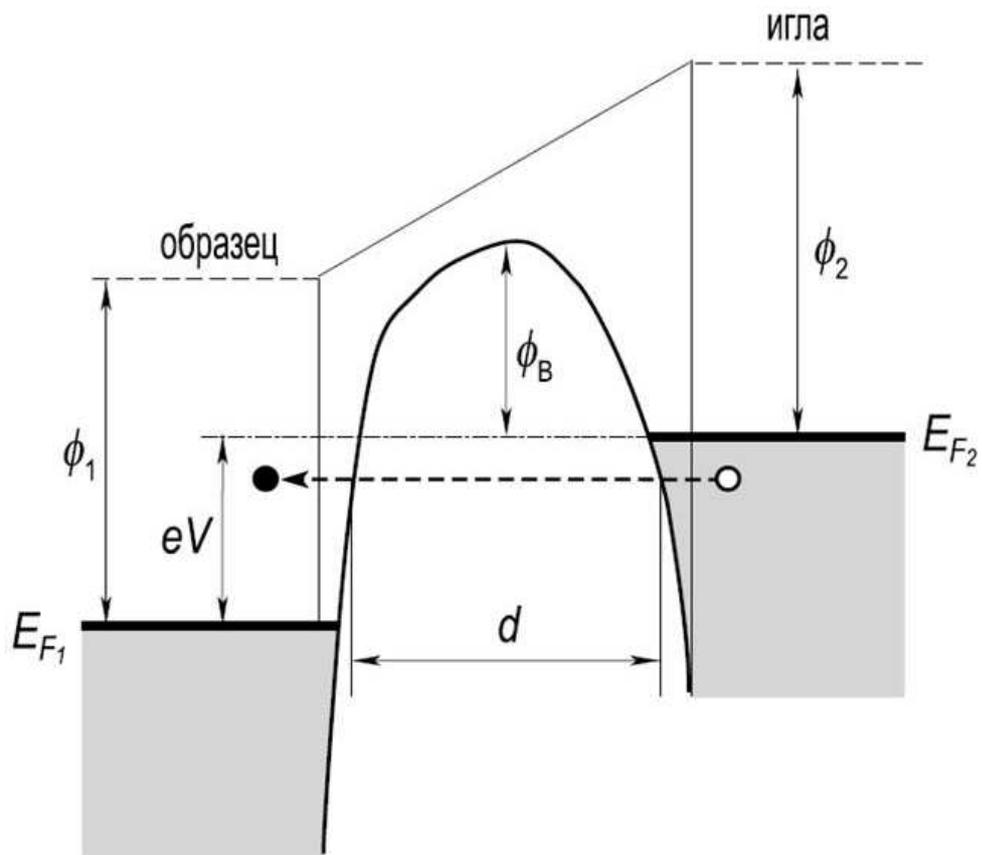


Рисунок 2.4. Энергетическая диаграмма туннельного контакта иглы СТМ и металлического образца. E_{F_1} и E_{F_2} - уровни Ферми поверхности и иглы, 1 и 2 - работы выхода поверхности и иглы, ϕ_B - эффективная высота барьера, d - эффективная ширина туннельного промежутка, V - приложенное напряжение. Рисунок взят из книги Оура К. и др. [154].

ность электронных состояний, A – константа, φ_B – эффективная высота барьера туннельного перехода (Рисунок 2.4).

Высокое разрешение СТМ по вертикали обусловлено экспоненциальной зависимостью туннельного тока от величины промежутка. Изменение промежутка на 1 \AA приводит к изменению тока на порядок величины, т.е. если ток поддерживается постоянным с точностью 2% , то промежуток остается неизменным с точностью 0.01 \AA . Горизонтальное разрешение СТМ определяется тем фактом, что 90% туннельного тока протекает через промежуток между последним атомом иглы и ближайшим к нему атомом поверхности. В СТМ можно различать атомы поверхности, находящиеся на расстоянии $\approx 2 \text{ \AA}$ друг от друга.

Для получения атомного разрешения с помощью СТМ необходимо соблю-

дение двух условий. Во-первых, позиционирование иглы относительно образца должно проводиться с точностью не хуже 0.1 \AA . Для точного позиционирования иглы используется чувствительный пьезоэлектрический привод в комбинации с хорошей виброизоляцией. Во-вторых, игла должна быть атомарно острой, т.е. заканчиваться одним атомом. Подготовка иглы сама по себе является сложным процессом, требующим отдельного изучения [155]. Желательно, чтобы игла заканчивалась одним атомно-острым острием; однако следует отметить, что в действительности на конце иглы может быть не одно, а несколько острий, которые могут конкурировать между собой. Так как вероятность туннелирования экспоненциально падает при увеличении расстояния между иглой и поверхностью (о чем подробнее будет сказано ниже), туннельный ток оказывается очень чувствительным к величине туннельного промежутка [155, 156], так что из нескольких конкурирующих острий основной вклад в туннельный ток будет давать ближайшее к поверхности.

В зависимости от полярности напряжения приложенного к туннельному промежутку можно получить как картину плотности заполненных электронных состояний, так и картину незаполненных состояний. Если потенциал иглы положительный по отношению к потенциалу образца, то электроны преимущественно туннелируют с поверхности на иглу (Рисунок 2.4), в результате при сканировании получается картина заполненных электронных состояний. При отрицательном потенциале иглы, электроны туннелируют из иглы на поверхность, и получается картина незаполненных электронных состояний.

Режим постоянного тока наиболее часто используется для получения СТМ-изображений. В этом режиме игла движется вдоль поверхности при фиксированном напряжении и токе (Рисунок 2.5а). Для поддержания постоянного тока при фиксированном напряжении система слежения постоянно подстраивает вертикальное положение иглы, т.е. игла немного отходит от поверхности при приближении к атому и, наоборот, приближается к поверхности, когда находится между атомами. При формировании изображения записывается высота иглы над поверх-

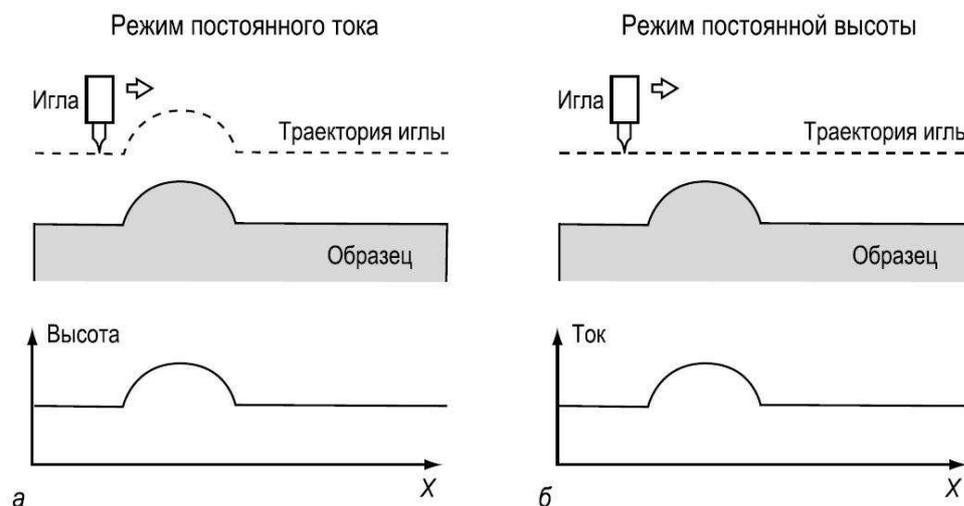


Рисунок 2.5. Схематическая иллюстрация работы СТМ: (а) - режим постоянного тока; (б) - режим постоянной высоты. Рисунок взят из книги Оура К. и др. [154].

ностью в зависимости от положения иглы (x, y) .

В режиме постоянной высоты игла сканирует вдоль поверхности при неизменном положении по оси z и измеряется туннельный ток как функция положения иглы (Рисунок 2.5б). Когда игла находится прямо над атомом, туннельный ток больше, когда игла попадает между атомами, происходит небольшое уменьшение туннельного тока. Двумерный график зависимости туннельного тока от положения иглы (x, y) должен показывать периодические изменения которые совпадают со структурой поверхности.

Обработка СТМ-изображений представленных в данной работе производилось с использованием программных пакетов STM GPI и WSxM [157].

Сканирующая зондовая микроскопия позволяет получать изображения с атомным разрешением различных поверхностных структур. Вместе с тем, интерпретация полученных данных не всегда оказывается простой, так как зачастую заранее не известно, как именно соотносится распределение электронной плотности на поверхности с положением атомов. Во многих системах (прежде всего, металлах и простых адсорбатах на их поверхности) максимумы электронной плотности совпадают с положением атомов. Во всех известных на сегодняшний день работах атомы галогенов, адсорбированные на поверхности металлов, выглядят

на СТМ-изображениях как максимумы. Однако близкий к галогенам по своим химическим свойствам кислород наоборот, обычно выглядит на СТМ-изображениях как минимум на поверхности. Еще более сложная ситуация наблюдается на поверхности полупроводников, где в зависимости от величины и полярности туннельного напряжения, СТМ-изображение поверхности может кардинально изменяться.

В целом, для надежной интерпретации экспериментальных СТМ-картин требуется дополнительная структурная информация, полученная другими методами исследования физики поверхности, а так же сравнение СТМ-данных с результатами численного моделирования распределения электронной плотности по поверхности. Из наиболее часто используемых на практике методик следует назвать расчеты с применением ТФП.

В приближении s -волновых функций электронов и температуры образца 0 К, величина туннельного тока пропорциональна числу электронов, туннелирующих через барьер в промежутке энергий от 0 до приложенного напряжения V :

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(E) \rho_t(E - eV) T(E, eV, z) dE \quad (2.2)$$

где $\rho_s(E)$ – плотность состояний образца, $\rho_t(E - eV)$ – плотность состояний иглы, $T(E, eV, z)$ – прозрачность туннельного барьера [158–161]. Последнюю можно записать как

$$T(E, eV, z) = \exp \left[-z \sqrt{\frac{4m}{\hbar^2} (\phi_t + \phi_s + eV - 2E)} \right] \quad (2.3)$$

Прозрачность барьера экспоненциально уменьшается с увеличением его ширины z . Кроме того, она зависит от работы выхода иглы ϕ_t и образца ϕ_s , а так же от приложенного напряжения V и энергии E .

Дифференцируя выражение для туннельного тока относительно приложенного напряжения V , и считая иглу не обладающей никакими спектральными особенностями, а так же пренебрегая зависимостью прозрачности барьера T от туннель-

ного напряжения, можно получить следующее выражение для дифференциальной проводимости туннельного промежутка:

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_s(eV) T(eV, eV, z) \quad (2.4)$$

Дифференциальная проводимость оказывается пропорциональной плотности электронных состояний образца $\rho_s(eV)$ при энергии eV . Это является важным свойством СТМ, позволяющим использовать его для спектроскопических исследований поверхности – так называемой сканирующей туннельной спектроскопии (СТС). Главным преимуществом данной методики является то, что игла микроскопа используется в качестве локального зонда и дает возможность получения спектроскопической информации о поверхности с высоким (вплоть до атомного) разрешением.

Основным ограничением СТС является необходимость проведения измерений при температурах максимально близких к $T=0$ К, так как с повышением температуры происходит размытие фермиевского распределения электронов вблизи E_F , что сильно снижает энергетическое разрешение методики.

Несмотря на указанные недостатки, связанные со сложностью интерпретации полученных данных, на сегодняшний день СТМ является самой информативной методикой при исследовании структуры поверхности, чем и был обусловлен ее выбор при проведении диссертационного исследования. Использование дополнительных методов исследования, таких как ДМЭ и расчеты с применением ТФП, позволят обойти указанные недостатки СТМ. Часть СТМ-измерений проводилась при пониженных температурах подложки в диапазоне 5–80 К. Это позволяло существенно уменьшить подвижность адсорбированных атомов галогенов и изучить структуры и процессы, остававшиеся ранее неисследованными при комнатной температуре. В работе применялись СТМ-иглы изготовленные путем электрохимического перетравливания из вольфрамовой или платиново-иридиевой проволоки.

2.1.4. Дифракция медленных электронов

Дифракция медленных электронов (ДМЭ) является одной из наиболее широко используемых в СВВ методик для анализа геометрической структуры как чистых поверхностей кристаллов, так и упорядоченных слоев адсорбатов. В отличие от рентгеновских лучей, электроны на поверхности твердого тела имеют малую длину свободного пробега, давая, таким образом, информацию только о нескольких верхних атомных слоях.

Условия упругой дифракции волны электронов на двумерной кристаллической решетке и возникновения дифракционных максимумов можно записать в виде:

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}_{hk}$$

где \mathbf{k} это компонента волнового вектора падающей, а \mathbf{k}' рассеянной волны электронов, параллельные поверхности, \mathbf{G}_{hk} вектор обратной решетки поверхности. Данное равенство можно записать в несколько ином виде, используя индексы Миллера h, k для вектора обратной решетки \mathbf{G}_{hk} :

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^*$$

$\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ - вектора трансляции обратной решетки поверхности кристалла.

Возникающие в результате дифракции электронов максимумы принято обозначать через соответствующие индексы Миллера h, k вектора обратной решетки. Например, зеркально отраженный пучок электронов обозначается как (0,0).

Возможность использования метода ДМЭ в физике поверхности связана с тем, что характерные межатомные расстояния на поверхности кристаллов составляют $2 \div 50 \text{ \AA}$, и для исследований достаточно использовать электроны с де Бройлевской длиной волны $1 \div 2 \text{ \AA}$, т.е. энергией $\lambda \approx 30 \div 200 \text{ эВ}$. Длина свободного пробега в кристалле электронов с такой энергией не превышает нескольких атомных слоев, так что основной вклад в дифракционную картину дают электроны, упруго рассеянные в приповерхностном слое.

Анализ пространственного распределения дифракционных максимумов дает

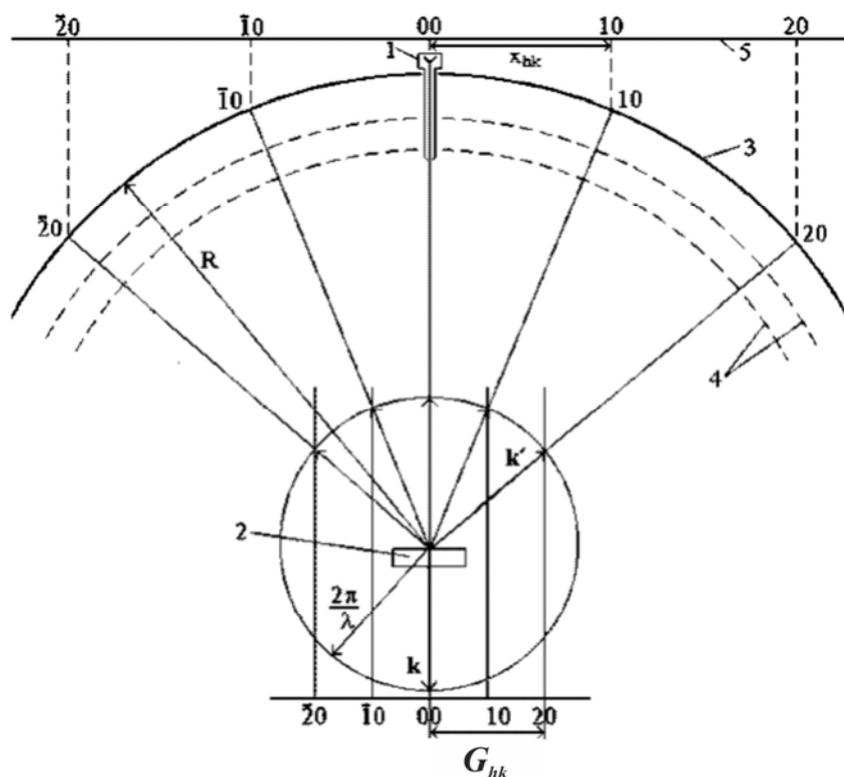


Рисунок 2.6. Схема дифрактометра и построение Эвальда для электронов, дифрагирующих на поверхностной решетке. Цифрами на рисунке обозначены: 1) электронная пушка; 2) образец; 3) полусферический флуоресцирующий экран с центром на поверхности образца в точке падения электронов из пушки 1; 4) система сеток под электрическим напряжением, обеспечивающая выделение упруго рассеянных электронов и их ускорение перед столкновением с экраном 3; 5) плоскость наблюдения.

информацию о симметрии поверхностной структуры и ее периоде. В отличие от исследований структуры твердого тела дифракционными методами, их использование для изучения поверхности является существенно более трудным. Связано это с тем, что на поверхности происходит нарушение периодичности кристаллической решетки в направлении перпендикулярном поверхности, так что невозможно однозначное решение обратной задачи дифракции – определение кристаллической структуры из пространственного распределения дифракционных максимумов. Частично данное ограничение можно обойти, анализируя интенсивность дифракционных пятен, которая несет информацию о расположении атомов внутри элементарной ячейки поверхностной решетки. Для этого снимается зави-

симось интенсивности ряда дифракционных максимумов от энергии падающих электронов. Далее производится расчет аналогичных профилей интенсивности для предполагаемой атомной структуры и сравнение результатов расчета с экспериментальными кривыми. Тем не менее, точность подобного метода не позволяют вполне надежно определять морфологию поверхностных структур без дополнительной информации, полученной другими экспериментальными методиками.

На Рисунке 2.6 показана схема дифрактометра медленных электронов. Прибор состоит из двух главных компонентов: 1) электронная пушка, создающая коллимированный моноэнергетический пучок электронов низких энергий и 2) полусферический флюоресцентный экран с набором четырех сеток для наблюдения дифракционной картины упруго рассеянных электронов.

Электронная пушка состоит из катодной нити с цилиндром Венельта и электростатической линзы. Она способна создавать электроны с кинетической энергией в диапазоне от 10 до 600 эВ, которые движутся и рассеиваются на образце в бесполовом пространстве, поскольку первая сетка дифрактометра и образец заземлены. Вторая и третья сетки, находятся под потенциалом чуть меньше потенциала катода ($V - \Delta V$) и служат для отсека неупруго рассеянных электронов. Четвёртая сетка заземлена и экранирует другие сетки от флуоресцентного экрана, находящегося под потенциалом порядка +5–8 кВ. Таким образом, упруго рассеянные электроны после прохождения замедляющих сеток ускоряются до высокой энергии для возбуждения флуоресценции на экране, где наблюдаются дифракционные пятна, которые представляют собой проекцию обратного пространства.

2.1.5. Электронная оже-спектроскопия

Основой электронной оже-спектроскопии является эффект эмиссии оже-электронов [162, 163] открытый в 1925 г. французским ученым П. Оже.

На Рисунке 2.7 показана схема оже-процесса для атома с полностью заполненными энергетическими уровнями. Первичный электрон с энергией E_p созда-

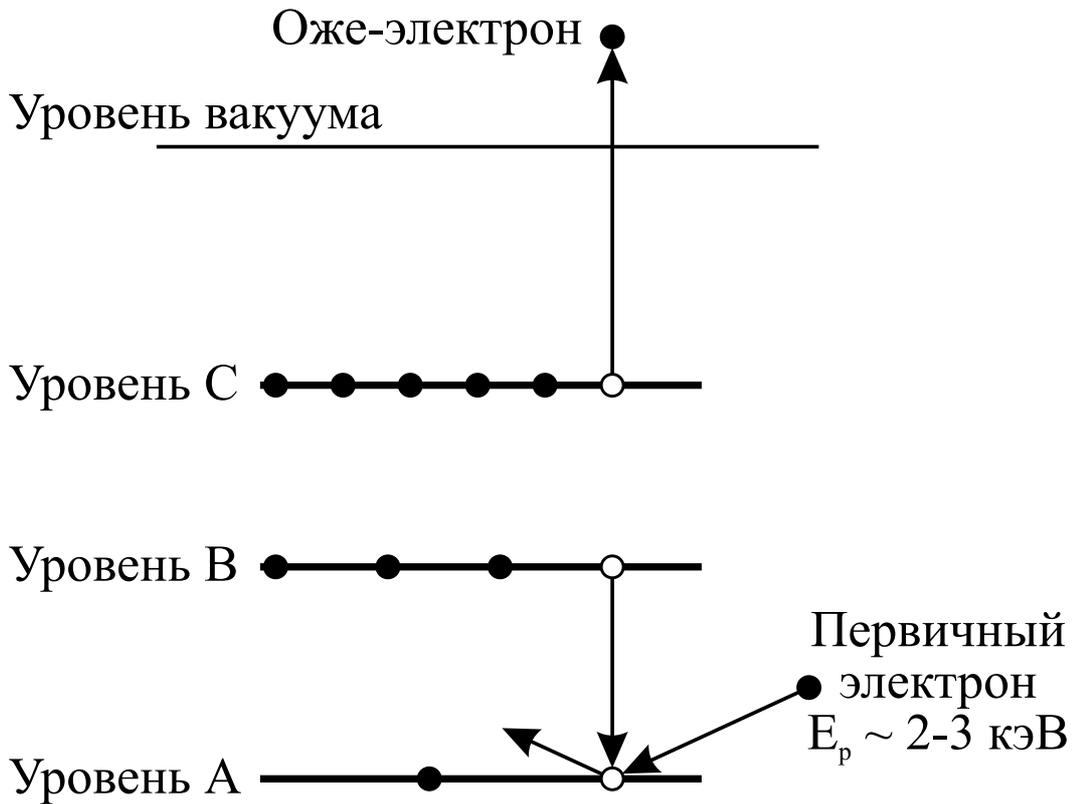


Рисунок 2.7. Схема генерации оже-электрона. Энергия электронов в атоме отсчитывается от уровня Ферми E_F

ет вакансию на уровне А. Образовавшаяся вакансия через время $\tau \sim 10^{-14} \dots 10^{-16}$ с заполняется электроном с уровня В. Избыток энергии $E_A - E_B$ может освободиться в виде характеристического рентгеновского излучения с энергией кванта $\hbar\omega = E_A - E_B$. Оже-процесс является альтернативным излучению фотона, избыточная энергия в этом случае передается третьему электрону, находящемуся на уровне С. Этот электрон испускается и регистрируется как оже-электрон. Его энергию можно приближенно вычислить по формуле:

$$E = E_A - E_B - E_C - \varphi,$$

где φ – работа выхода.

Энергия оже-электрона определяется энергиями связи соответствующих атомных уровней данного элемента. Таким образом, для каждого элемента существует определенный, характерный только для этого элемента, набор энергий оже-электронов. Этот факт служит основой качественного элементного анализа поверх-

ности методом электронной оже-спектроскопии. По характерному набору пиков в энергетическом спектре оже-электронов идентифицируют элементный состав исследуемого вещества. Для идентификации элементов используют атласы оже-спектров [3], в которых приведены оже-спектры чистых элементов и некоторых соединений.

Для оже-процесса необходимо присутствие в атоме, по крайней мере, трех электронов. Поэтому оже-эффект наблюдается у всех элементов, начиная с лития ($Z = 3$). Для элементов, находящихся в начале периодической системы элементов ($Z \leq 14$), наиболее характерны *KLL*-переходы, для элементов с $14 < Z \leq 40$ – переходы *LMM*, а для элементов с $40 < Z \leq 79$ – переходы *MNN*. Вероятность выхода оже-электрона зависит от порядкового номера элемента в периодической системе элементов. Для легких элементов она составляет приблизительно 95%, для элементов с $Z > 70$ – не превышает 10%.

Так как энергия оже-электронов лежит в пределах 100 – 1000 эВ, то длина свободного пробега таких электронов в твердом теле $\sim 5 - 40 \text{ \AA}$ (т.е. несколько атомных слоев) [162]. Регистрация оже-электронов, вылетающих из твердого тела, и обеспечивает высокую поверхностную чувствительность метода.

Обычно экспериментальные оже-спектры представляют в виде первой производной от кривой распределения вторичных электронов по энергии. Это связано с тем, что доля оже-электронов в общем потоке вторичных электронов незначительна и оже-пики проявляются в виде слабых особенностей в интегральном спектре вторичных электронов. Дифференцирование кривой $N(E)$ позволяет избавиться от бесструктурного фона вторичных электронов и точнее определить положение оже-пика. Процедуру дифференцирования можно осуществить как численными методами при компьютерной обработке интегральных оже-спектров, так и с помощью аппаратных приемов, например методом синхронного детектирования.

С помощью оже-спектроскопии можно получить информацию о составе поверхности. Для структурного анализа необходимо использовать другие экспериментальные методики.

2.2. Теоретические методы

2.2.1. Теория функционала плотности

1. Многочастичная задача Основной теоретической проблемой физики твердого тела является нахождение решения многочастичного уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (2.5)$$

где $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ - многочастичная волновая функция, которая зависит от координат всех атомов $\{\mathbf{R}\}$ и координат всех электронов $\{\mathbf{r}\}$.

Гамильтониан системы, состоящей из электронов и ядер можно записать в виде:

$$\hat{H} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_{nucl} + \hat{V}_{nucl-nucl} + \hat{V}_{nucl-el} + \hat{V}_{el-el},$$

где

$$\hat{T}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \text{кинетическая энергия электронов,}$$

$$\hat{T}_{nucl} = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 - \text{кинетическая энергия ядер,}$$

$$\hat{V}_{nucl-nucl} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \text{энергия взаимодействия ядер,}$$

$$\hat{V}_{nucl-el} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} - \text{энергия взаимодействия ядер и электронов,}$$

$$\hat{V}_{el-el} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \text{энергия электрон-электронного взаимодействия.}$$

Электроны обозначены индексами со строчными буквами (i, j), а ядра с зарядом Z_I и массой M_I обозначены индексами с заглавными буквами (I, J). Число электронов в системе равно N .

2. Приближение Борна-Опенгеймера Масса электрона в 10^4 - 10^5 раз меньше, чем масса ядер (за исключением атомов водорода и гелия), поэтому время необходимое для установления стационарного состояния электронов, гораздо меньше, чем для ядер. Т.е. электроны всегда находятся в своём основном состоянии относительно конфигурации атомов. На основании этого можно разделить движение электронной и ядерной подсистем (приближение Борна-Опенгеймера).

Гамильтониан электронной подсистемы можно записать в следующем виде:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int}. \quad (2.6)$$

Для упрощения в дальнейшем мы будем использовать атомные единицы Хартри $\hbar = m_e = e = 4\pi/\varepsilon_0 = 1$.

\hat{T} – оператор кинетической энергии электронов

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2,$$

\hat{V}_{ext} – потенциал, действующий на электроны со стороны ядер

$$\hat{V}_{ext} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|},$$

\hat{V}_{int} – потенциал электрон-электронного взаимодействия

$$\hat{V}_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

Таким образом, стационарное уравнение Шредингера (2.5) для электронной подсистемы преобразуется:

$$\hat{H}(\{\mathbf{R}\}) \Psi(r, \{\mathbf{R}\}) = E \Psi(r, \{\mathbf{R}\}), \quad (2.7)$$

причем координаты ядер $\{\mathbf{R}\}$ входят в это уравнение как параметры.

3. Многочастичные волновые функции Из уравнения Шрёдингера (2.7) можно найти многочастичные волновые функции $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. Однако для больших систем возникает существенная проблема, известная как "*катастрофа Ван Флека*" [164]: использование многочастичных волновых функций $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ для описание системы N электронов неправомерно при $N \geq N_0 \approx 10^3$. Под неправомерностью здесь понимается следующее: Ψ можно вычислить с достаточной точностью и Ψ можно записать в цифровом виде с достаточной точностью.

Рассмотрим в чем состоит проблема с вычисление многочастичной волновой функции с достаточной точностью [164]. Будем считать приближенную волновую функцию $\tilde{\Psi}$ достаточно точной, если

$$\left(\tilde{\Psi}, \Psi\right) \geq 0.5, \quad (2.8)$$

где Ψ – точное решение, число 0.5 выбрано произвольно (оно не повлияет на результат).

Рассмотрим систему из M неперекрывающихся идентичных n -электронных молекул, точные волновые функции которых обозначим как $\psi_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$, а приближенные – $\tilde{\psi}_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$. Допустим, что $\tilde{\psi}_l$ может быть вычислена с некоторой погрешностью

$$\left|\left(\tilde{\psi}_l, \psi_l\right)\right| = 1 - \varepsilon.$$

Таким образом, для системы из M молекул точность вычисления $\tilde{\Psi}$ равна

$$\left(\tilde{\Psi}, \Psi\right) = (1 - \varepsilon)^M \approx \exp(-\varepsilon M). \quad (2.9)$$

При $n = 10$, $\varepsilon = 10^{-2}$ и $M \approx 100$ из (2.9) следует, что $\left(\tilde{\Psi}, \Psi\right) \approx \exp(-1) \approx 0.36$. Согласно критерию (2.8) это является почти приемлемым. Однако если увеличить число молекул в 10 раз, то $\left(\tilde{\Psi}, \Psi\right) \approx \exp(-10) \approx 5 \times 10^{-5}$, что уже становится неприемлемым. Как следует из (2.9) погрешность вычислений экспоненциально возрастает с увеличением числа электронов, что в свою очередь не позволяет точно рассчитывать системы с $N \geq N_0$ методом волновых функций. Маловероятно, что эту трудность удастся преодолеть, т. к. различные физические эффекты (релятивистские и радиационные поправки), незначительные для маленьких систем, возрастают по экспоненте при увеличении размера системы.

При попытке записи Ψ в цифровом виде с достаточной точностью также возникают некоторые проблемы [164]. Предположим, что было получено некоторое решение $\tilde{\Psi}$ уравнения (2.7) для $N = 10^3$, которое необходимо сохранить в памяти компьютера. Для каждой переменной (координаты \mathbf{r}_i) будем использовать сетку из 10 значений, а для сохранения каждого значения волновой функции – 8

байт (тип double). Тогда для того, чтобы сохранить решение $\tilde{\Psi}$ в памяти необходимо $8 \cdot 10^{3N} = 8 \cdot 10^{3000}$ байт памяти. Такой объем памяти является абсолютно нереалистичным.

Таким образом, методы, основанные на использовании многочастичных волновых функций, сталкиваются с «экспоненциальной стенкой»: экспоненциальный рост необходимых ресурсов для решения задачи. Эти проблемы можно преодолеть, если перейти от многочастичных волновых функций, которые зависят от $3N$ переменных, к электронной плотности:

$$n(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (2.10)$$

которая зависит только от 3 переменных.

4. Приближение Томаса-Ферми Прообразом современной теории функционала плотности стало приближение Томаса и Ферми [165, 166]. В первоначальной формулировке приближения Томаса-Ферми кинетическая энергия системы электронов принималась равной кинетической энергии невзаимодействующих электронов в однородном газе с той же электронной плотностью. Это приводит к следующему функционалу энергии во внешнем потенциале V_{ext}

$$E_{TF}[n] = C_1 \int d^3r n(\mathbf{r})^{5/3} + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

где первое слагаемое – локальное приближение кинетической энергии с $C_1 = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$, второе слагаемое – это энергия взаимодействия электронов с внешним потенциалом V_{ext} и последнее слагаемое – электростатическая энергия Хартри. Плотность и энергию основного состояния можно найти минимизируя функционал $E_{TF}[n]$ для любых возможных $n(\mathbf{r})$, которые удовлетворяют условию

$$\int d^3r n(\mathbf{r}) = N \quad (2.11)$$

Минимизируя с учетом методом множителей Лагранжа, можно получить уравнение связывающее плотность и потенциал

$$\frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} n(\mathbf{r})^{2/3} + V(\mathbf{r}) - \mu = 0,$$

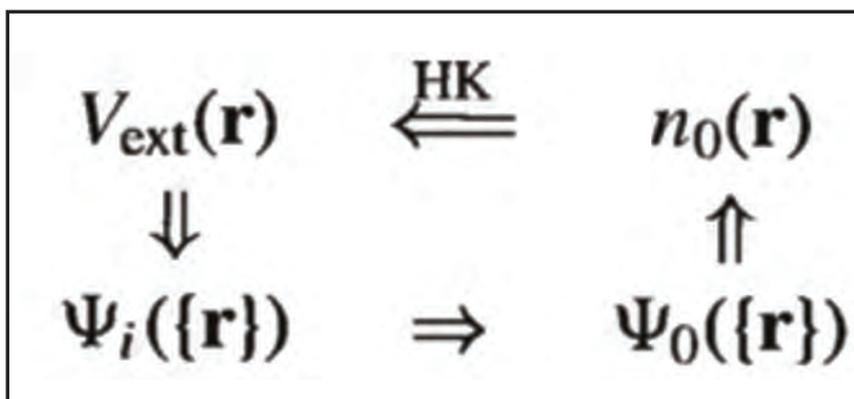


Рисунок 2.8. Схематическое представление теоремы Хохенберга-Кона. Маленькие стрелки обозначают обычное решение уравнения Шредингера, где потенциал $V_{ext}(\mathbf{r})$ определяет все состояния системы $\Psi_i(\{\mathbf{r}\})$, в том числе основное состояние системы $\Psi_0(\{\mathbf{r}\})$ и его плотность $n_0(\mathbf{r})$. Длинная стрелка, отмеченная как «HK», обозначает теорему Хохенберга-Кона, которая замыкает круг.

где $V(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r})$ - общий внешний потенциал, μ - энергия Ферми.

Несомненным плюсом приближения Томаса-Ферми является то, что оно приводит к значительно более простому уравнению с 3 переменными. Однако в то же время приближение Томаса-Ферми является весьма грубым, оно не воспроизводит ни оболочечную структуру атомов, ни образование связей между атомами. Теория функционала плотности (ТФП) не страдает этими недостатками и может использоваться для расчета сложным атомных структур.

5. Теоремы Хоэнберга-Кона Принципиальным шагом в создании ТФП послужили две теоремы Хоэнберга и Кона [167, 168]. Эти теоремы справедливы для системы электронов во внешнем потенциале $V_{ext}(\mathbf{r})$, гамильтониан которой можно записать в форме

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.12)$$

Полную энергию системы частиц можно записать как:

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{int} \rangle + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

Теорема 1. Плотность $n(\mathbf{r})$ основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале $V_{ext}(\mathbf{r})$ однозначно

определяет этот потенциал.

Замечания:

1. Термин "однозначно" здесь означает "с точностью до не представляющей интереса аддитивной постоянной".
2. В случае вырожденного основного состояния теорема относится к плотности $n(\mathbf{r})$ любого основного состояния.

Следствие из теоремы 1. Все свойства системы полностью определяются только плотностью основного состояния $n_0(\mathbf{r})$.

Теорема 2. Можно определить универсальный функционал для энергии $E[n]$, зависящий от $n(\mathbf{r})$. Для любого внешнего потенциала $V_{ext}(\mathbf{r})$, точное значение энергии основного состояния является глобальным минимумом этого функционала. Плотность $n(\mathbf{r})$, которая минимизирует этот функционал, является плотностью основного состояния $n_0(\mathbf{r})$.

Следствие из теоремы 2. Знание функционала $E[n]$ достаточно, чтобы определить энергию и электронную плотность основного состояния. Стоит отметить, что функционал не несет информации о возбужденных состояниях, которые должны определяться другими средствами.

6. Самосогласованные уравнения Кона-Шэма Приближение Кона-Шэма [169] состоит в том, чтобы заменить сложную многочастичную взаимодействующую систему с гамильтонианом (2.6) на другую, более простую вспомогательную систему (систему Кона-Шэма). В этом приближении предполагается, что плотность основного состояния исходной взаимодействующей системы равна плотности некоторой невзаимодействующей системы. Это приводит к системе уравнений для невзаимодействующих электронов, которую гораздо легче решать. В приближении Кона-Шэма функционал энергии основного состояния вспомогательной системы

может быть записан в форме [168]):

$$E_{KS} = T_s [n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{Hartree} [n] + E_{xc} [n], \quad (2.14)$$

где

T_s – кинетическая энергия невзаимодействующих электронов

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla \psi_i|^2, \quad (2.15)$$

ψ_i – одночастичная волновая функция вспомогательной системы,

$n(\mathbf{r})$ – электронная плотность

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.16)$$

$V_{ext}(\mathbf{r})$ – внешний потенциал, обусловленный ядрами и/или внешними полями,

$E_{Hartree} [n]$ – классическое кулоновское взаимодействие электронов (энергия Хартри)

$$E_{Hartree} [n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.17)$$

$E_{xc} [n]$ – обменно-корреляционная энергия, в которую включены все многочастичные эффекты.

Для того чтобы найти плотность основного состояния вспомогательной системы необходимо минимизировать функционал энергии Кона-Шэма (2.14) по отношению к плотности $n(\mathbf{r})$. Соответствующее уравнение Эйлера-Лагранжа имеет вид

$$\delta E_{KS} [n(\mathbf{r})] = \int \delta n(\mathbf{r}) \left\{ V_{KS}(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} T_s [n(\mathbf{r})] - \varepsilon \right\} d\mathbf{r} = 0, \quad (2.18)$$

где

$$V_{KS}(\mathbf{r}) \equiv V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

и

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}.$$

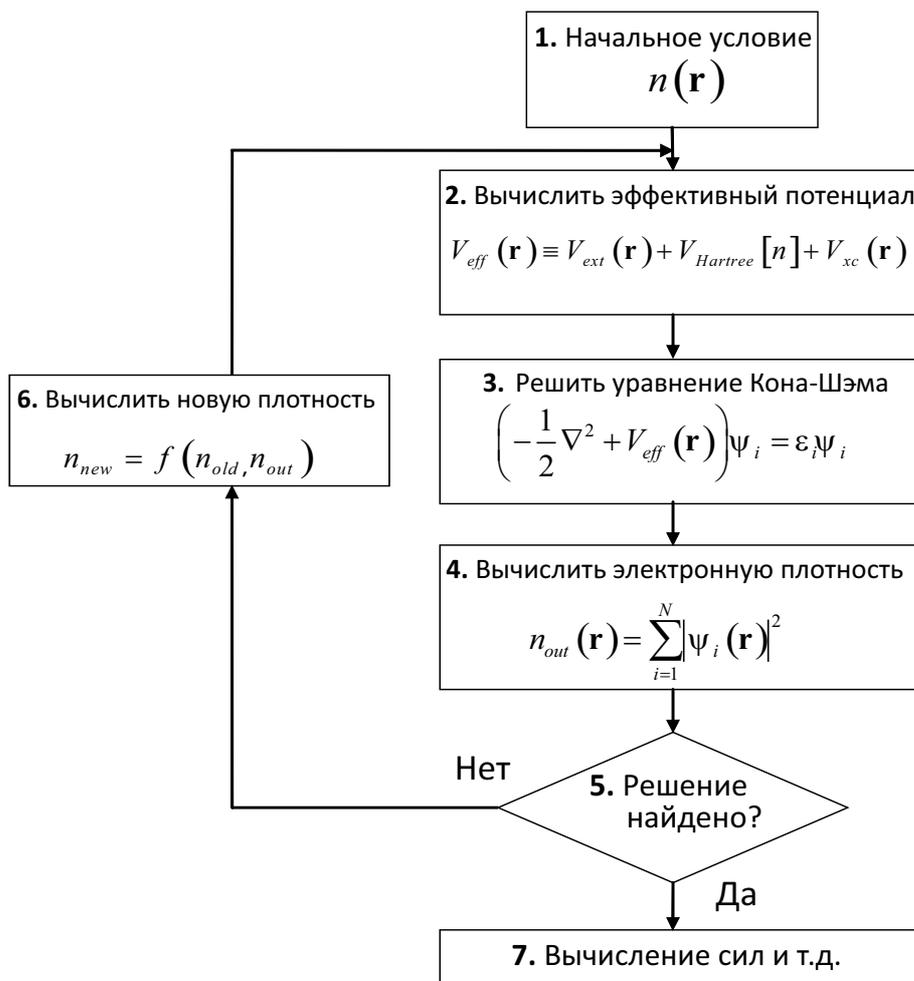


Рисунок 2.9. Схематическое представление самосогласованного цикла для решения уравнений Кона-Шэма.

Решение уравнения (2.18) аналогично решению одночастичного уравнения

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i\right) \psi_i = 0.$$

С учетом (2.16) и (2.19), получаем систему самосогласованных уравнений Кона-Шэма:

$$\begin{cases} \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \\ n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \\ V_{eff}(\mathbf{r}) \equiv V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}[n] + V_{xc}(\mathbf{r}) \end{cases}.$$

На Рисунке 2.9 показана блок-схема цикла для решения самосогласованных уравнений Кона-Шэма. Решение происходит в следующем порядке:

1. Задается начальное приближение для электронной плотности системы (например, суперпозиция электронных плотностей свободных атомов);

2. Вычисляется эффективный потенциал $V_{eff}(\mathbf{r}) \equiv V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}[n] + V_{xc}(\mathbf{r})$;
3. Решается уравнение Кона-Шэма $(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}))\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$;
4. Вычисляется электронная плотность $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ и энергия системы;
5. Если изменение энергии системы между итерациями велико (например, больше 10^{-4} эВ), то значит, решение пока ещё не найдено, то выполняется шаг 6. Если же изменение энергии мало (например, меньше 10^{-4} эВ), то выполняется шаг ~ 7 .
6. Вычисляется новое значение электронной плотности n_{new} . После этого повторяются шаги 2–5. Электронные итерации (шаги 2-5) повторяются до тех пор, пока изменение энергии не станет маленьким (например, меньше 10^{-4} эВ).
7. Полученные значения одночастичных волновых функций ψ_i и электронной плотности $n(\mathbf{r})$ можно использовать для вычисления сил, действующих на ядра и т.д.

7. Обменно-корреляционные функционалы Если знать точный вид обменно-корреляционного функционала, то можно найти электронную плотность для любой системы. Однако до сих пор не известно точного выражения обменно-корреляционной энергии в терминах электронной плотности, что является одной из основных проблем в практическом применении ТФП. Существуют несколько успешных приближений обменно-корреляционного функционала, о которых будет рассказано ниже.

8. Приближение локальной плотности (Local Density Approximation, LDA). Наиболее простым приближением обменно-корреляционной энергии является

приближение локальной плотности [169]. В этом приближении считается, что обменно-корреляционная энергия равна:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

где $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n)$ – обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа с плотностью n . Для однородного газа $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n)$ можно разделить на два слагаемых:

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n) = \varepsilon_x^{\text{hom}}(n) + \varepsilon_c^{\text{hom}}(n).$$

Для обменной энергии $\varepsilon_x^{\text{hom}}(n)$ можно использовать точное выражение:

$$\varepsilon_x^{\text{hom}}(n) = -\frac{3}{2} \left[\frac{3n}{8\pi} \right]^{\frac{1}{3}}.$$

Оценка для корреляционной энергии впервые была получена Е. П. Вигнером [170]:

$$\varepsilon_c(n) = -\frac{0.44}{\left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3} + 7.8},$$

а позднее – Д. М. Сиперли [171, 172], который с помощью метода Монте-Карло вычислил его с точностью около 1 %.

Приближение LDA является точным для однородного электронного газа. Оно может быть также приближенно точным для систем с медленно меняющейся плотностью. Однако такие системы редко встречаются в реальности. Однако, практическое применение LDA показало, что оно дает энергии ионизации атомов, энергии диссоциации молекул и энергии связи твердых тел с неплохой точностью (10-20%), а длины связей и геометрическое строение молекул и твердых тел с точностью порядка 1 %.

9. Обобщенное градиентное приближение (Generalized Gradient Approximation, GGA)

В приближение LDA учитывается только значение электронной плотности в точке $n(r)$ и не учитывает изменение электронной плотности. Реальный же электронный газ является сильно неоднородным. Одним из способов улучшить

приближение LDA является учет не только электронной плотности $n(\mathbf{r})$, но и градиента электронной плотности $\nabla n(\mathbf{r})$:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}.$$

В литературе предложено множество различных форм обменно-корреляционного функционала на основе GGA. Наиболее популярными являются: приближение Беке (B88) [173], приближение Пердью-Вонга (PW91) (построенный из первых принципов) [174], приближение Пердью-Бурке-Эрнзехофа (PBE) (упрощенная версия PW91 с небольшими изменениями) [175]. Обзор различных обменно-корреляционных функционалов может быть найден в [176, 177]. Использование различных форм GGA вместо LDA обычно приводит к уменьшению ошибок в несколько раз при расчетах энергий.

10. Использование плоских волн для базиса В совершенном кристалле ионы расположены в регулярной периодической решетке. Поэтому потенциал создаваемый ионами кристалла является периодическим:

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i) = U(\mathbf{r}), \quad (2.20)$$

где \mathbf{a}_i – вектора решетки. По теореме Блоха волновая функция, являющаяся решением уравнения Шрёдингера с потенциалом (2.20), может быть записана в виде:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}),$$

где $u_k(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i) = u_k(\mathbf{r})$.

Для периодической системы удобно выбрать в качестве базиса для $u_k(\mathbf{r})$ плоские волны. Тогда

$$\psi_{i,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G},i,k} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (2.21)$$

где \mathbf{G} – вектора обратной решетки. В принципе ряд (2.21) содержит бесконечно много слагаемых, однако коэффициент $C_{\mathbf{G},i,k}$ быстро убывает с ростом

$|k + G|$, поэтому для практических целей вычисления можно ограничиться только теми плоскими волнами энергия которых меньше заданного значения E_{cut} :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{cut}.$$

Энергию E_{cut} – называют энергией отсечки (cut-off energy).

Для определения полной электронной плотности системы необходимо выполнить интегрирование по всем возможным значениям \mathbf{k} в зоне Бриллюэна. В расчетах интегрирование заменяется на суммирование по конечному числу К-точек:

$$\int_{BZ} \frac{1}{\Omega_{BZ}} d\mathbf{k} \rightarrow \sum_k \omega_k,$$

где ω_k – вес вектора \mathbf{k} . К-точки выбираются по методу, предложенному *Монкхорстом и Паком* [178]:

$$\mathbf{k} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3,$$

$$m_i = \frac{2j - n_i - 1}{2n_i}, \quad j = 1, 2, \dots, n_i,$$

где \mathbf{b}_i – элементарные вектора обратной решетки, n_i – определяет число К-точек в i -ом направлении. С учетом симметрии решаемой задачи некоторые к-точки могут быть эквивалентными, что может сократить необходимые вычислительные ресурсы.

При использовании плоских волн в качестве базиса для волновых функций, ячейка для расчетов должна быть периодичной по всем трем направлениям. Сама поверхность обладает периодичностью по двум направлениям X и Y. Вдоль оси Z поверхность не периодична. Поэтому для того, чтобы добиться периодичной ячейки вдоль оси Z подложку моделируют пластиной состоящей из нескольких слоев металла и над пластиной добавляют пустой промежуток (Рисунок 2.10). Размер этого промежутка равен расстоянию между соседними гранями пластин и должно быть достаточно большим (порядка 15 Å), чтобы соседние пластины не взаимодействовали друг с другом. Таким образом, ячейка вдоль оси Z состоит из нескольких слоев серебра (пластина), адсорбата и промежутка.

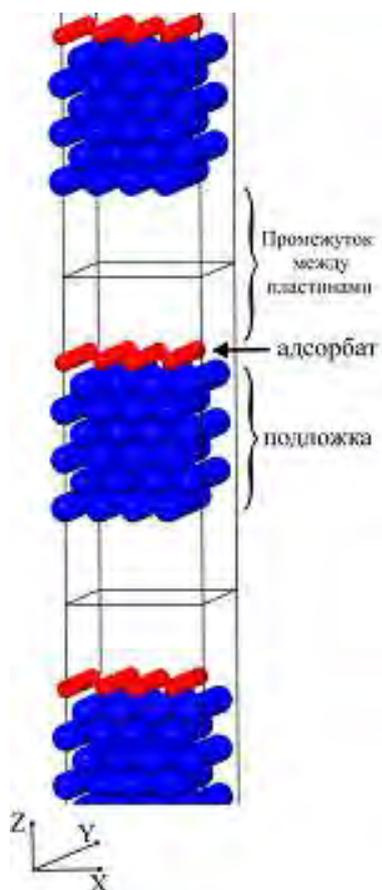


Рисунок 2.10. Схема ячейки для расчетов.

11. Программа VASP Все вычисления из первых принципов представленные в этой работе были выполнены с использованием программы Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP) версий 4.6 и 5.3 [179–182], разработанной в университете Вены. Официальный сайт программы VASP <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp>.

Программа VASP итеративно решает уравнения Кона-Шэма, используя плоские волны в качестве базиса. Основное электронное состояние определяется с помощью схемы Давидсона [182] или с помощью алгоритма RMM-DIIS [182].

В VASP реализованы следующие функционалы обменно-корреляционной энергии: LDA [169], PW91 (Perdew-Wang 91) [174, 183], PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [175], RPBE (revised Perdew-Burke-Ernzerhof) [184]. В VASP существует возможность учитывать взаимодействие Ван-дер-Ваальса. С этой целью, в частности, можно использовать PBE функционал с полуэмпирическими дисперсионными поправками, разработанными Гримми: PBE-D2 [185], PBE-D3 [186].

Взаимодействие между ионами и электронами описывается с помощью ультрамягкого псевдопотенциала Вандербиля (US-PP) [187, 188] или projector-augmented wave (PAW) метода [189]. Это позволяет значительно уменьшить число используемых плоских волн для переходных металлов.

Для определения частичной заселенности могут применять следующие алгоритмы: Ферми сглаживание, сглаживание функциями Гаусса и методом Метфесселя-Пакстона [190].

Оптимизация координат атомов может производиться с помощью: квазиклассического алгоритма Ньютона, метода сопряженных градиентов.

12. Вычисление энергетических параметров Для простого монослоя энергия адсорбции могла вычисляться как по отношению к молекуле галогена, так и по отношению к отдельному атому галогена:

$$E_{ads}^{Hal} = \frac{1}{N_{Hal}} \left(E_{Me/Hal}^{slab} - E_{Me}^{slab} - \frac{1}{2} N_{Hal} E_{Hal_2} \right), \quad (2.22)$$

$$E_{ads}^{Hal_2} = \frac{1}{N_{Hal}} \left(E_{Me/Hal}^{slab} - E_{Me}^{slab} - N_{Hal} E_{Hal} \right), \quad (2.23)$$

где E_{Me}^{slab} и $E_{Me/Hal}^{slab}$ – энергии системы с чистой поверхностью и с поверхностью покрытой N_{Hal} – количество адсорбированных атомов галогена, E_{Hal_2} и E_{Hal} – энергии изолированной молекулы и изолированного атома галогена.

Для сравнения стабильности различных сложных структур вычислялась поверхностная энергия формирования (свободная поверхностная энергия адсорбции) при $T = 0$ К, $p = 0$ по следующей формуле:

$$\gamma = \frac{1}{S} \left[E_{Me/Hal}^{slab} - E_{Me}^{slab} - \Delta N_{Me} \mu_{Me} - N_{Hal} \mu_{Hal} \right], \quad (2.24)$$

где ΔN_{Me} – разница между числом атомов металла в системе с адсорбатом и системе с чистой поверхностью металла, μ_{Me} и μ_{Hal} – химические потенциалы атомов металла и галогена, S – площадь ячейки. μ_{Me} – аппроксимировался как энергия одного атома металла в объемном кристалле, μ_{Hal} – как 1/2 энергии изолированной молекулы галогена ($T = 0$ К, $p = 0$).

Для выделения взаимодействия между двумя атомами, адсорбированными на поверхности вычислялась полная энергия парного взаимодействия ΔE_{pair} :

$$\Delta E_{pair} = E_{S+a+b} - E_{S+a} - E_{S+b} + E_S, \quad (2.25)$$

где E_{S+a+b} - полная энергия пластины с двумя адсорбированными атомами галогена, E_a , E_b - полные энергии пластины с одним атомом галогена, занимающим положение типа a или b ; E_S ; E_S - полная энергия пластины золота без адсорбата.

2.2.2. Методы расчета СТМ изображений

Для моделирования СТМ-изображений использовалось приближение Терсоффа-Хаманна [158, 159], в рамках которого туннельный ток определяется следующим выражением:

$$I \sim \int_0^{eV} \rho_s(E_F - eV + \varepsilon) \rho_t(E_F + \varepsilon) T(eV, \varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.26)$$

здесь V – приложенное туннельное напряжение, ρ_s , ρ_t – электронные плотности в образце и игле, $T(eV, \varepsilon)$ – коэффициент прохождения. В предположении, что ρ_t и $T(eV, \varepsilon)$ не сильно изменяются при интегрировании (2.26), получаем:

$$I \sim \int_0^{eV} \rho_s(E_F - eV + \varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.27)$$

т.е. туннельный ток пропорционален электронной плотности поверхности образца с энергией в интервале от $E_F - eV$ до E_F .

Одним из основных преимуществ теории Терсоффа-Хаманна является тот факт, что модельное СТМ-изображение может быть получено интегрированием электронной плотности, полученной непосредственно из ТФП вычислений. Моделирование СТМ-изображений происходило по следующей схеме:

1. Электронная плотность интегрировалась от V_s до энергии Ферми, т.е. вычислялся интеграл (2.27).

2. На расстоянии 2-3 Å от поверхности строилась 3D поверхность с постоянным значением интеграла (2.27). В рамках приближения Терсоффа-Хамана это поверхность соответствует экспериментальным СТМ-изображениям, которые записывались в режиме постоянного тока.
3. Т.к. игла в СТМ не являлась точечной, то поверхность полученная на втором шаге сглаживалась функцией Гаусса с $\sigma = 1 - 2 \text{ \AA}$ с помощью программы WSxM.

Заключение к ГЛАВЕ 2

В данной Главе представлено описание экспериментальных и теоретических методик, использованных в работе, приведены схемы экспериментальных установок, описаны использованные образцы, а также указаны способы их подготовки. Описаны экспериментальные (сканирующая туннельная микроскопия, дифракция медленных электронов, электронная оже-спектроскопия) и теоретические (теория функционала плотности) методики.

Для достоверного определения структуры поверхности на каждом этапе адсорбции галогенов наиболее эффективным является комплексное применение сканирующей туннельной микроскопии, дифракции медленных электронов и расчетов в рамках теории функционала плотности.

Глава 3

Фазовые переходы на субмонослойной стадии адсорбции

Считается, что прямое диполь-дипольное взаимодействие (отталкивание) должно играть определяющую роль при формировании атомных структур из атомов галогенов на поверхности металлов ввиду высокой электроотрицательности адсорбированных атомов. Такого рода взаимодействие, в принципе, должно приводить к формированию гексагональных решеток из адсорбированных атомов, период которых уменьшается при увеличении степени покрытия. Однако, в последующих разделах будет продемонстрировано, что решающую роль в формировании субмонослойных структур играют не прямые взаимодействия через подложку.

3.1. Система Cl/Au(111)

3.1.1. Общие сведения об адсорбции хлора на грань Au(111)

Адсорбция хлора на грань (111) золота исследовалась как экспериментально [148, 191–193], так и теоретически [148, 194, 195]. Первым подробным исследованием взаимодействия Cl₂ с поверхностью Au(111) в условиях СВВ стала работа *Спенсера и Ламберта* [191], которые обнаружили два различных химических состояния в спектрах термодесорбции. *Кастанас и Коел* [192], используя ЭОС, ТДС и ДМЭ, исследовали адсорбцию молекулярного хлора на грань Au(111) в широком интервале температур 100-400 К. Они подтвердили наличие двух пиков в термодесорбционных спектрах и обнаружили упорядочение слоя хлора при низких температурах, а также сообщили о наблюдении плотной фазы $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, соответствующей степени покрытия 1.33 МС [192]. *Гао и др.* [148] исследовали структуры, формируемые хлором на поверхности Au(111) методами СТМ, ДМЭ в диапазоне температур 120-750 К. Они установили, что адсорбция хлора приводит

к формированию соразмерной структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, соответствующей степени покрытия 0.33 МС. Также в данной работе теоретически методом ТФП было установлено, что предпочтительным местом адсорбции хлора являются положения типа г.ц.к. [148]. Данный вывод был подтвержден экспериментально методом ДМЭ в работе Желева и др. [193]. При насыщении хлорного покрытия на поверхности формируется сложная структура типа «пчелиных сот» [148].

Несмотря на довольно подробное изучение системы Cl/Au(111), атомная картина фазовых переходов в домонослойной области (< 0.33 МС) остается неясной. В последующих разделах будут представлены новые результаты исследования структур, формируемых хлором при степени покрытия в диапазоне $0.01 < \theta < 0.33$ МС, а также описаны фазовые переходы между ними.

Эксперименты проводились в Установке 2, подробно описанной в ГЛАВЕ 2. Процедура подготовки образца заключалась в циклах травления ионами аргона с энергией 1 кэВ и отжига при температуре 800 К. Молекулярный хлор напускался в камеру через пьезокерамический натекаатель, при этом парциальное давление хлора в камере составляло $10^{-10} - 10^{-9}$ Торр. Экспозиция хлора в диапазоне 0.1–1 мин. приводила к формированию слоя хлора со степенями покрытия $\theta=0.001-0.33$ МС. Адсорбция хлора проводилась при комнатной температуре (300 К), после чего образец помещался в СТМ, где охлаждался до 5 К, 50 К или 77 К. Измерения методом ДМЭ проводились в той же установке в диапазоне температур 50–300 К.

3.1.2. Начальная стадия адсорбции, формирование нанопористой структуры и снятие реконструкции Au(111)

Известно, что чистая поверхность Au(111) реконструирована [196, 197] таким образом, что плотность атомов в верхнем слое превышает плотность атомов в плоскости (111) в объеме на 4 %. В результате формируется структура $(22 \times \sqrt{3})$, в которой атомы золота на поверхности занимают г.ц.к., г.п.у. или мостиковые положения.

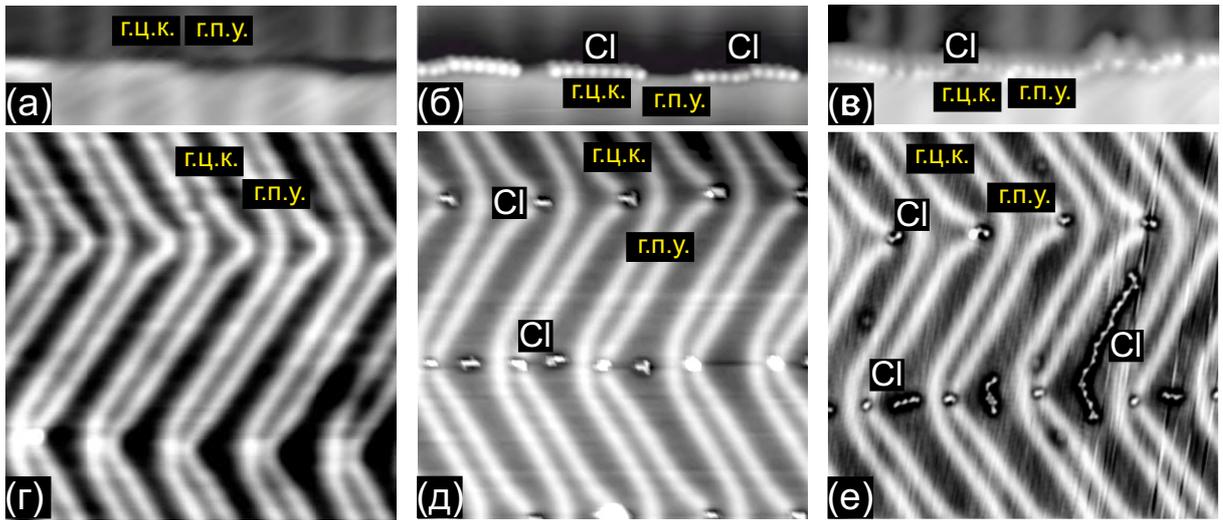


Рисунок 3.1. СТМ-изображения (5 К) поверхности Au(111)-(22×√3) до и после адсорбции небольшой дозы хлора ($\theta < 0.01$ МС). (а) Атомная ступень на чистой поверхности ($180 \times 55 \text{ \AA}^2$, $U_s = -100$ мВ, $I_t = 0.5$ нА); (б) Атомы хлора, адсорбированные на краю атомной ступени в пределах г.ц.к. доменов ($180 \times 55 \text{ \AA}^2$, $U_s = -100$ мВ, $I_t = 0.5$ нА); (в) Атомная ступень, полностью декорированная атомами хлора ($180 \times 55 \text{ \AA}^2$, $U_s = -250$ мВ, $I_t = 1$ нА); (г) Атомная терраса с реконструкцией Au(111)-(22×√3) ($360 \times 360 \text{ \AA}^2$, $U_s = -100$ мВ, $I_t = 0.5$ нА); (д) Атомы хлора, адсорбированные в кинках реконструкции ($360 \times 360 \text{ \AA}^2$, $U_s = -1$ В, $I_t = 1.5$ нА); (е) Зародышеобразование и рост одноатомных цепочек из атомов хлора в г.ц.к. доменах ($360 \times 360 \text{ \AA}^2$, $U_s = -1$ В, $I_t = 1.5$ нА). Экспозиция хлора в (в), (е) была больше, чем в (б), (д).

Типичное СТМ-изображение чистой поверхности Au(111) представлено на Рисунке 3.1а,г. Яркие полосы соответствуют областям с увеличенной плотностью атомов и называются доменными стенками или солитонными линиями. Доменные стенки разделяют соседние домены, в которых атомы занимают г.ц.к. и г.п.у. положения. Периодичность структуры в направлении перпендикулярном доменным стенкам составляет 65 \AA , причем ширина г.ц.к. доменов (40 \AA) превышает ширину г.п.у. доменов (25 \AA). Зигзагообразная форма доменов объясняется вторичной реконструкцией, которая связана с компенсацией дополнительного упругого поверхностного напряжения [197]. Расстояние между коленами реконструкции составляет $\approx 220\text{--}250 \text{ \AA}$.

Адсорбция небольшого количества хлора ($\theta < 0.01$ МС) приводит к декорированию ступеней, причем вначале хлор занимает позиции в пределах г.ц.к.

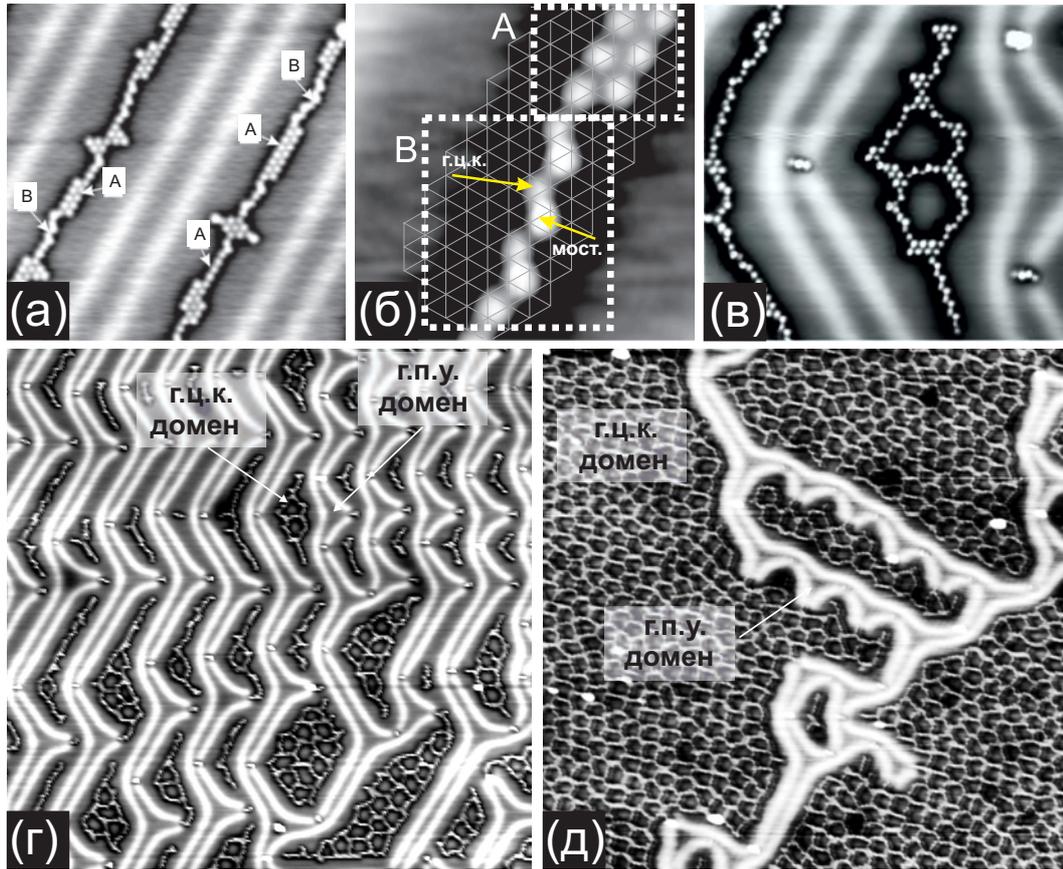


Рисунок 3.2. (а) СТМ-изображение ($230 \times 230 \text{ \AA}^2$, $U_s = -1 \text{ В}$, $I_t = 0.5 \text{ нА}$, 5 К) линейных цепочек из атомов хлора, растущих в г.ц.к. доменах. Указаны два типа упаковки атомов хлора: г.ц.к.-г.ц.к. (А) и г.ц.к.-мостиковое положение (В); (б) СТМ-изображение линейной структуры из (а), показанное с высоким увеличением. На СТМ-изображение нанесена треугольная сетка, соответствующая решетке Au(111)-(1×1); (в) СТМ-изображение ($230 \times 230 \text{ \AA}^2$, $U_s = -1 \text{ В}$, $I_t = 0.5 \text{ нА}$, 5 К), демонстрирующее зародышеобразование нанопор; (г),(д) СТМ-изображения ($1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$, $U_s = -1 \text{ В}$, $I_t = 0.5 \text{ нА}$, 5 К), демонстрирующие снятие реконструкции в ходе адсорбции хлора; (г) $\theta \approx 0.01 \text{ МС}$; (д) $\theta \approx 0.08 \text{ МС}$.

доменов (Рисунок 3.1б). Одновременно хлор адсорбируется в коленах реконструкции вблизи дефектов упаковки в верхнем слое золота. Подобное поведение системы не удивительно, ввиду того, что данные позиции на поверхности Au(111)-(22×√3) обладают повышенной адсорбционной активностью, установленной в работах [198–200]. После заполнения указанных положений атомы хлора заполняют оставшиеся места на краях атомных ступеней (в пределах г.п.у. доменов, см. Рисунок 3.1в). Данные наблюдения хорошо согласуются с результатами проведенных в работе [195] ТФП-вычислений, которые предсказали увеличение

энергии адсорбции хлора вблизи дефектов на поверхности Au(111).

При увеличении степени покрытия атомы хлора начинают заполнять г.ц.к. домены между кинками реконструкции (Рисунок 3.1е и Рисунок 3.2). Вначале они формируют линейные цепочки в центрах г.ц.к. доменов. (Рисунок 3.2а). На СТМ-изображениях можно выделить два типа атомных конфигураций из атомов хлора. В первом случае атомы упакованы в гексагональную решетку (конфигурация А), во втором случае атомы формируют зигзагообразные цепочки (конфигурация Б). В конфигурации А все атомы хлора занимают эквивалентные г.ц.к. положения с межатомным расстоянием 5.0 \AA , таким же как в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Атомы хлора в конфигурации Б находятся на необычно малых расстояниях друг относительно друга (3.8 \AA и 4.6 \AA). Следует также отметить, что атомы хлора в данной конфигурации неэквивалентны: один занимает положение г.ц.к., а второй – мостиковое положение. Атом хлора, находящийся в мостиковом положении, выглядит на СТМ-кадрах более ярким, чем атом, занимающий г.ц.к.-позицию. Обнаружение необычно малых расстояний указывает на наличие сложного короткодействующего взаимодействия между атомами хлора на поверхности Au(111), которое будет рассмотрено в следующих разделах.

Строго говоря нельзя однозначно утверждать, что атомы хлора адсорбируются исключительно в центр г.ц.к. доменов, так как г.ц.к. домены, содержащие цепочки хлора имеют ширину в полтора раза большую, чем ширина соответствующих доменов на чистой поверхности Au(111)- $(22 \times \sqrt{3})$ (смотри Рисунок 3.2). Следовательно появление цепочек может рассматриваться как первый шаг в сторону разрушения исходной реконструкции поверхности. Ввиду отсутствия теоретических расчетов, указывающих на предпочтительное место адсорбции хлора на реконструированной поверхности золота, можно использовать результаты ТФП-расчетов, выполненных для других электроотрицательных адсорбатов (таких как сера или фтор) на поверхности Au(111)- $(22 \times \sqrt{3})$ [201, 202], которые показали, что предпочтительным местом для адсорбции является центр г.ц.к. домена.

По мере роста покрытия длина атомных цепочек хлора увеличивается до

величины $\approx 200\text{--}250 \text{ \AA}$, приблизительно равной расстоянию между коленами реконструкции. Цепочки из атомов хлора могут изгибаться и формировать замкнутые кольца (Рисунок 3.2в). Первые кольца формируются в коленах реконструкции. Дальнейшее увеличение степени покрытия приводит к формированию нескольких связанных колец внутри г.ц.к. домена (Рисунок 3.2г). Такую структуру можно рассматривать в качестве зародыша новой нанопористой фазы.

Следует также отметить, что хлор распределен по поверхности крайне неравномерно на данной стадии адсорбции. Обширные регионы размером несколько десятков нанометров заняты нанопористой структурой и соответствуют локальной степени покрытия $\theta \approx 0.08\text{--}0.09 \text{ МС}$. На оставшейся части поверхности сохраняется остаточная реконструкция золота, покрытая хлором со степенью покрытия меньше, чем 0.01 МС (Рисунок 3.2г). Следует отметить, что реконструкция в этих областях видоизменена, а доменные стенки имеют необычную форму. При степени покрытия $\theta \approx 0.12 \text{ МС}$ реконструкция золота полностью снимается, а вся поверхность оказывается занятой однородной нанопористой фазой.

Влияние адсорбатов на реконструкцию золота исследовался прежде в ряде СТМ-работ [203–207]. Было установлено, что электроотрицательные адсорбаты (S , O , ClO_4^-) вызывают отрицательное поверхностное напряжение (compressive stress), которое компенсирует положительное поверхностное напряжение (tensile stress), существующее на грани $\text{Au}(111)$. В частности, адсорбция серы полностью снимает реконструкцию [204, 207]. Адсорбция кислорода приводит к исчезновению колен вторичной реконструкции [204]. В электрохимической ячейке было установлено, что адсорбция ионов ClO_4^- на поверхность $\text{Au}(111)\text{--}(22 \times \sqrt{3})$ также приводит к снятию реконструкции [203]. Адсорбция щелочных металлов, как было показано в работе [206] на примере адсорбции натрия на реконструированную поверхность золота, напротив, вызывает положительное поверхностное напряжение, приводящее к модификации доменных стенок и увеличению гофрировки, наблюдаемой на СТМ-изображениях поверхности.

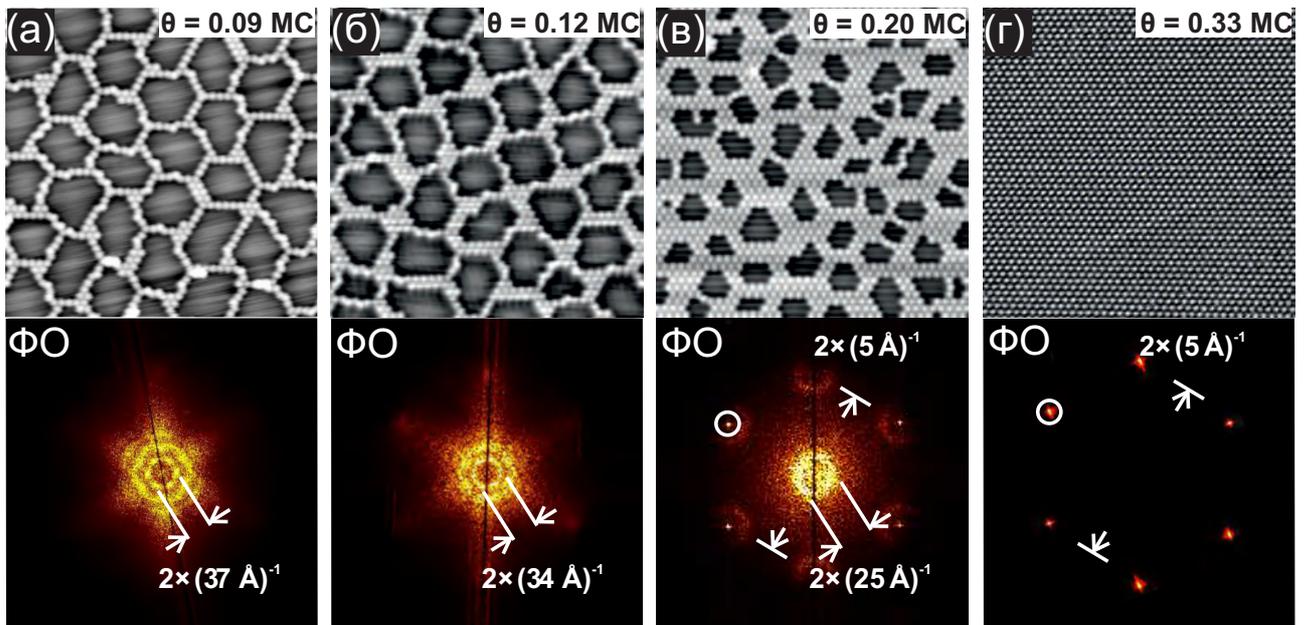


Рисунок 3.3. СТМ-изображения ($200 \times 200 \text{ \AA}^2$, 5 К), демонстрирующие эволюцию нанопористой структуры при увеличении степени покрытия (верхний ряд). В нижнем ряду представлены соответствующие Фурье-образы. (а) $\theta \approx 0.09 \text{ ML}$; (б) 0.12 ML ; (в) 0.2 ML ; (г) 0.33 ML . Положения пятен ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° в обратном пространстве обозначены белыми кругами. Параметры сканирования: (а) $U_s = -1.0 \text{ В}$, $I_t = 0.5 \text{ нА}$; (б) $U_s = -1.0 \text{ В}$, $I_t = 1.0 \text{ нА}$; (в) $U_s = -0.5 \text{ В}$, $I_t = 1.5 \text{ нА}$; (г) $U_s = -1.0 \text{ В}$, $I_t = 1.0 \text{ нА}$.

3.1.3. Трансформация нанопористой структуры при увеличении степени покрытия хлором ($0.09 < \theta < 0.33 \text{ ML}$)

В данном разделе представлены результаты, показывающие как эволюционирует нанопористая структура при дальнейшей адсорбции хлора. На Рисунке 3.3 в верхнем ряду представлены СТМ-изображения, полученные для структур из атомов хлора в диапазоне покрытий $0.09\text{--}0.33 \text{ ML}$. В нижнем ряду на Рисунке 3.3 представлены соответствующие фурье-образы (ФО) СТМ-изображений, которые показывают степень упорядоченности сверхструктуры.

На Рисунке 3.3а показана самоорганизованная нанопористая структура, построенная из одноатомных цепочек. Она соответствует степени покрытия хлора $\approx 0.09 \text{ ML}$. Атомы хлора, образующие каркас структуры, занимают г.ц.к. или мостиковые положения, так же как в одноатомных цепочках, рассмотренных нами ранее. На фурье-образе виден четкий гексагон из 6-ти пятен, соответствующий

упорядоченной сверхструктуре с периодом 37 Å. Для несколько большей степени покрытия атомная структура стенок пор претерпевает изменения (Рисунок 3.3б): они становятся толще, причем атомы в них занимают в основном г.ц.к. положения, формируя локально решетку $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Сверхструктура при этом становится менее упорядоченной, однако, диффузный гексагон из шести пятен остается все еще различимым на фурье-образе. Одновременно период сверхструктуры уменьшается до величины 34 Å. Дальнейшая адсорбция хлора приводит к потере упорядоченности пор (Рисунок 3.3в). По мере увеличения толщины стенок пор на ФО-СТМ проявляются дополнительные пятна, соответствующие периодичности $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (Рисунок 3.3в). Сравнительный анализ положений пятен, соответствующих сверхструктуре и решетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, позволил установить, что ряды, формируемые упорядоченными порами, параллельны направлению $\langle 110 \rangle$ на плотно-упакованной поверхности Au(111)-(1×1). При степени покрытия $\theta = 0.33$ МС все поры исчезают, и на поверхности остается простая соразмерная фаза $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

Следует также отметить, что частичная десорбция хлора из фазы $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ путем нагрева до определенной температуры в диапазоне 450–600 К и последующим охлаждением до 5 К приводит к появлению нанопористых структур, но в обратном порядке. Другими словами фазы хлора полностью обратимы по отношению к процессам адсорбции/десорбции, и определяются только количеством атомов Cl на поверхности.

3.1.4. Температурная стабильность нанопористой структуры

На Рисунке 3.4 представлены СТМ-изображения нанопористой структуры ($\theta=0.11$ МС), полученные при трех различных температурах: 5 К, 55 К и 77 К. Видно, что мобильность атомов хлора резко увеличивается при повышении температуры. Действительно, уже при 55 К получить атомное разрешение оказывается очень трудно, однако, сверхструктура по-прежнему может быть различима на

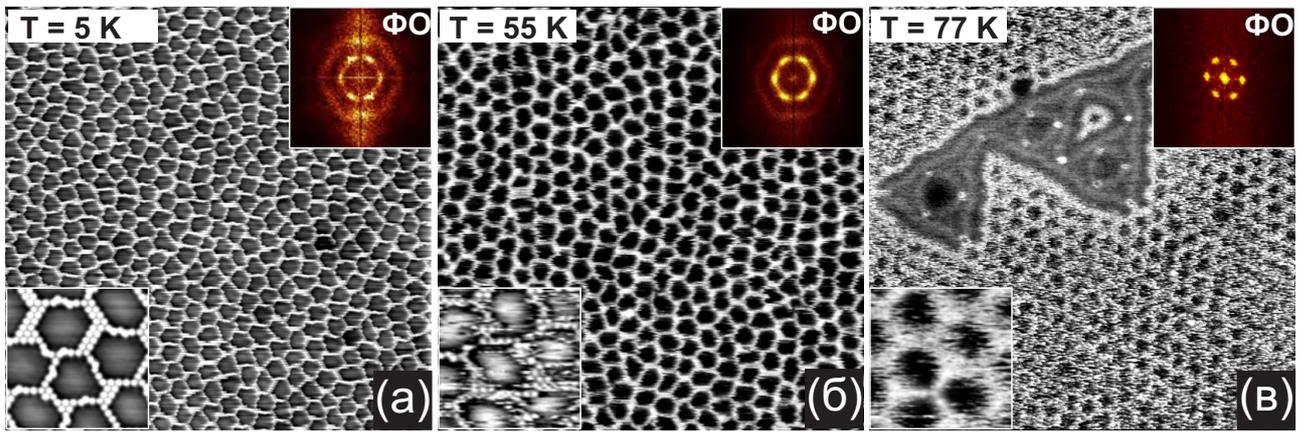


Рисунок 3.4. Панорамные СТМ-изображения ($800 \times 800 \text{ \AA}^2$, $U_s = 2.0 \text{ В}$, $I_t = 0.5 \text{ нА}$) нанопористой структуры ($\theta = 0.11 \text{ МС}$) на поверхности Au(111) при 5 К (а), 55 К (б) и 77 К (в). Соответствующие фурье-образы СТМ-изображений показаны на вставках к каждому кадру. СТМ-изображения атомного масштаба ($90 \times 90 \text{ \AA}^2$) показаны в нижних левых углах кадров.

СТМ-кадрах (Рисунок 3.4б). При повышении температуры до 77 К атомное разрешение пропадает, вероятно, ввиду роста флуктуаций положения атомов хлора. Тем не менее, как видно из СТМ-изображения и его фурье-образа, представленных на Рисунке 3.4в, при данной температуре скелет сверхструктуры сохраняется. Разрушение небольшой части сверхструктуры может быть вызвано влиянием СТМ-иглы.

Исследование эволюции системы при температуре $>77 \text{ К}$ недоступно для СТМ-измерений, в этой связи в этом температурном диапазоне мы использовали дифракцию медленных электронов (Рисунок 3.5). При температуре 45 К (минимально возможная температура ДМЭ-измерений в Установке 2 удается наблюдать гексагон из дополнительных пятен вокруг каждого из основных пятен от подложки Au(111)-(1 \times 1). Дополнительные пятна связаны с нанопористой структурой, которая согласно СТМ-данным, существует при данной температуре. Взаимное расположение пятен от подложки и сверхструктуры подтверждает, что плотноупакованные ряды нанопористой структуры параллельны направлению $\langle 110 \rangle$ подложки. Расстояния между дополнительными пятнами, образующими малые гексагоны, размером примерно в 13 раз меньше, чем расстояния между пятнами подложки. В реальном пространстве такое соотношение соответствует периодич-

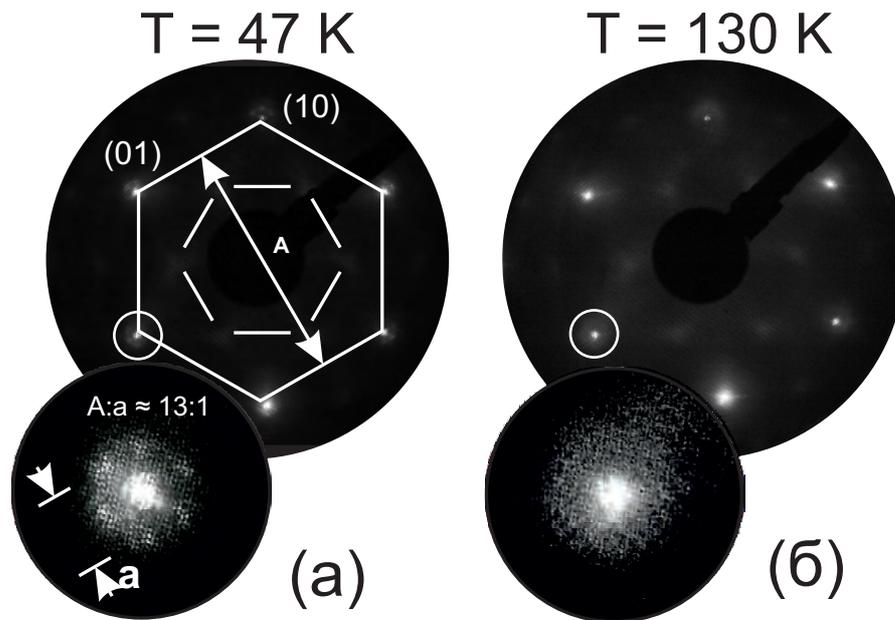


Рисунок 3.5. Картины ДМЭ ($E_0 = 145$ эВ), полученные для хлорированной поверхности Au(111) ($\theta = 0.11$ МС) при температурах подложки 47 К и 130 К. Отчетливо видны пятна первого порядка от подложки. Для картины ДМЭ, полученной при 47 К, вокруг главных пятен, возникают шесть дополнительных пятен (см. увеличенный фрагмент), которые соответствуют нанопористой структуре. Дополнительные пятна исчезают при 120 К.

ности сверхструктуры 37.5 \AA , что совпадает с данными СТМ, полученными при степени покрытия $\theta = 0.10\text{--}0.11$ МС. При увеличении температуры образца пятна от нанопористой структуры становятся более диффузными и полностью исчезают при температуре выше 120 К (Рисунок 3.5). Данное наблюдение позволяет заключить, что разрушение сверхструктуры происходит в диапазоне 110–120 К. Данный переход типа порядок–беспорядок полностью обратим. Следовательно, циклическое повышение температуры до комнатной и последующее охлаждение до 5 К всегда приводит к восстановлению сверхструктуры с данной периодичностью. К сожалению, имеющихся экспериментальных данных недостаточно, чтобы нарисовать график изменения температуры разупорядочения в зависимости от степени покрытия. Однако, температура перехода должна, по-видимому, снижаться ввиду того, что степень упорядочения при 0.09 МС лучше, чем при 0.20 МС (Рисунок 3.3).

Таблица 3.1. Энергии адсорбции отдельных атомов хлора в различных позициях на грани Au(111)-(1×1), вычисленные с использованием элементарной ячейки (6×6).

Функционал	E_{ads} (эВ / атом)		
	г.ц.к.	г.п.у.	мостиковое положение ¹
PBE	-0.950	-0.873	-0.885
PBE-D2	-1.075	-1.014	-1.035

¹ В мостиковом положении не существует локального минимума (атом хлора смещается в положение г.ц.к. в ходе оптимизации координат). Величина энергии адсорбции была получена при фиксированных координатах x и y .

3.1.5. Объяснение наблюдения аномально малых расстояний в одноатомных цепочках хлора

Для объяснения появления аномально малых расстояний были проведены ТФП-вычисления с использованием PAW потенциалов [208] и PBE обменно-корреляционного функционала [175]. Для учета взаимодействия Ван-дер-Ваальса использовался PBE функционал с полуэмпирическими дисперсионными поправками, разработанными *Гримми* [185] (PBE-D2). Энергия отсечки составляла 400 эВ. Для моделирования использовалась пластина, состоящая из шести слоев серебра, три нижних слоя которой были фиксированы, а атомы трех верхних слоев могли релаксировать. Интегрирование зоны Бриллюэна выполнялось с использованием сетки Монкхорста-Пэка (Monkhorst-Pack) [178], соответствующей (3×3×1) сетке в элементарной ячейке (6×6) поверхности Au(111). Вакуумный промежуток между пластинами составлял 15 Å. Энергия адсорбции определялась по формуле (2.22).

В предыдущих ТФП-расчетах, выполненных с использованием ячеек малого размера (($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° [148] и (4×4) [195]) было установлено следующее соотношение между энергиями адсорбции хлора в различные симметричные положения

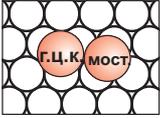
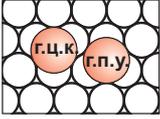
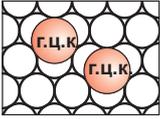
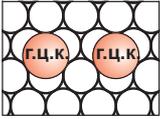
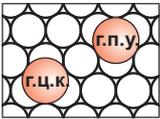
	d, Å		E_{ads} , эВ/атом	
	PBE	PBE-D2	PBE	PBE-D2
(а)	3.77	3.68	 -0.943	-1.091
(б)	4.50	4.41	 нет локального минимума	
(в)	5.05	4.88	 -0.944	-1.079
(г)	5.92	5.77	 -0.904	-1.027
(д)	6.80	6.65	 -0.893	-1.030

Рисунок 3.6. Энергии адсорбции, вычисленные для различных конфигураций из двух атомов хлора на поверхности Au(111)-(1×1). Указанные для каждой из конфигураций межатомные расстояния соответствуют теоретическим значениям для объемного кристалла золота $a_{PBE}=4.157 \text{ \AA}$ и $a_{PBE-D2}=4.078 \text{ \AA}$ (табличная величина 4.0782 \AA [209]).

на поверхности Au(111)-(1×1): $|E_{\text{г.ц.к.}}| > |E_{\text{г.п.у.}}| > |E_{\text{мост.}}| > |E_{\text{над.}}|$.

В наших расчетах, выполненных на ячейке (6×6), соотношения между значениями энергии адсорбции в различные положения оказываются другими (смотри Таблицу 3.1). Положение г.ц.к. является наиболее выгодным по сравнению со всеми другими, однако мостиковое положение более выгодно, чем положение г.п.у. Для вычислений, выполненных с использованием функционала PBE-D2, данный эффект только усиливается. Для ячеек меньшего размера мостиковое положение становится менее выгодным, как и опубликованных ранее работах [148, 195]. Отметим также, что заместительная адсорбция хлора оказывается крайне невыгодной.

На следующем этапе расчетов была определена энергия адсорбции двух атомов хлора в зависимости от расстояний между ними (смотри Рисунок 3.6). Согласно расчетам, выполненным с использованием функционала PBE, конфигу-

рации г.ц.к.-мостиковое положение ($\approx 3.8 \text{ \AA}$) и г.ц.к.-г.ц.к. ($\approx 5.0 \text{ \AA}$) оказываются наиболее выгодными, причем энергии адсорбции для двух случаев практически совпадают. Было также установлено, что для конфигурации г.ц.к.-г.п.у. ($\approx 4.5 \text{ \AA}$) не существует локальный минимум, так как при оптимизации координат она переходит в конфигурацию г.ц.к.-мостиковое положение. Таким образом, результаты вычислений соответствуют наблюдению в СТМ двух сосуществующих конфигураций при низких температурах (5 К).

Одинаковая величина энергии адсорбции для двух атомов хлора, расположенных друг относительно друга на расстояниях $\approx 3.8 \text{ \AA}$ и $\approx 5.0 \text{ \AA}$, вызывает большой интерес, ввиду того, что отдельные атомы хлора предпочитают адсорбцию в г.ц.к., а не в мостиковое положение (Таблица 3.1). Вычисления с использованием функционала PBE-D2 приводят к аналогичному результату, более того, конфигурация г.ц.к.-мостиковое положение ($\approx 3.7 \text{ \AA}$) оказывается даже более энергетически выгодным. Таким образом, теоретические расчеты указывают, что существует специфическое взаимодействие между атомами хлора на малых межатомных расстояниях ($\approx 3.7\text{-}3.8 \text{ \AA}$). Для того, чтобы понять природу такого взаимодействия была вычислена энергия парного взаимодействия (ΔE_{pair}), определяемая по формуле (2.25).

На Рисунке 3.7 синими треугольниками показана зависимость энергии парного взаимодействия, вычисленная с использованием функционала PBE, от расстояния между двумя адсорбированными атомами хлора на грани Au(111). Видно, что на малых расстояниях $\approx 3.8 \text{ \AA}$ (конфигурация г.ц.к.-мостиковое положение) существует заметное притяжение. На расстояниях до $\approx 5.0 \text{ \AA}$ возникает слабое отталкивание между атомами хлора. При больших расстояниях, согласно Рисунку 3.7, отталкивание возрастает. Аналогичная зависимость была получена с использованием функционала PBE-D2 (синие квадраты на Рисунке 3.7).

Хотя притяжение между атомами хлора, обнаруженное для расстояния $\approx 3.7\text{-}3.8 \text{ \AA}$, объясняет близость величин энергий адсорбции для конфигураций (а) и (в) на Рисунке 3.6, его природа не ясна. Действительно, диполь-дипольное

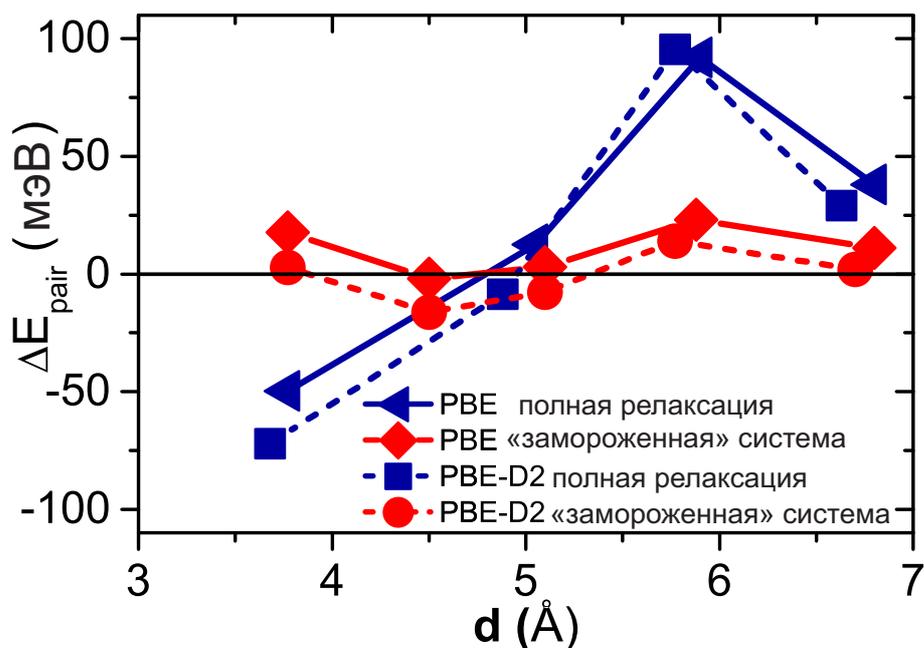


Рисунок 3.7. Зависимости полной энергии парного взаимодействия (синие кривые) и ее электронной части (красные кривые) от межатомного расстояния между атомами хлора на поверхности Au(111)-(1×1). Сплошной и прерывистой линиями показаны результаты расчетов, выполненных с использованием функционалов PBE и PBE-D2, соответственно. Электронная компонента парной энергии взаимодействия была получена при «замораживании» положений атомов золота.

взаимодействие всегда является отталкивающим, а расстояние $\approx 3.7-3.8 \text{ \AA}$ слишком велико (по сравнению с длиной связи в молекуле Cl_2 , равной 1.99 \AA [210]) для того, чтобы учитывать прямое взаимодействие между атомами хлора. Следует отметить, что адсорбция хлора вызывает значительные искажения решетки золота. В частности, согласно данным ТФП-вычислений, представленных на Рисунке 3.8, межатомные расстояния Au–Au значительно увеличиваются при адсорбции хлора, достигая уровня 19 %. В этой связи было сделано предположение, что важным вкладом в энергию парного взаимодействия может являться не прямое взаимодействие через упругую деформацию подложки.

Отделить вклад упругого взаимодействия от электронного возможно в ТФП-расчетах согласно алгоритму, предложенному в работах [211, 212]. Действительно, если провести расчет, «заморозив» атомы золота в положениях, соответствующих чистой поверхности, то ΔE_{pair} будет содержать только электронную составляющую, в то время как упругое взаимодействие будет подавлено. Результаты такого

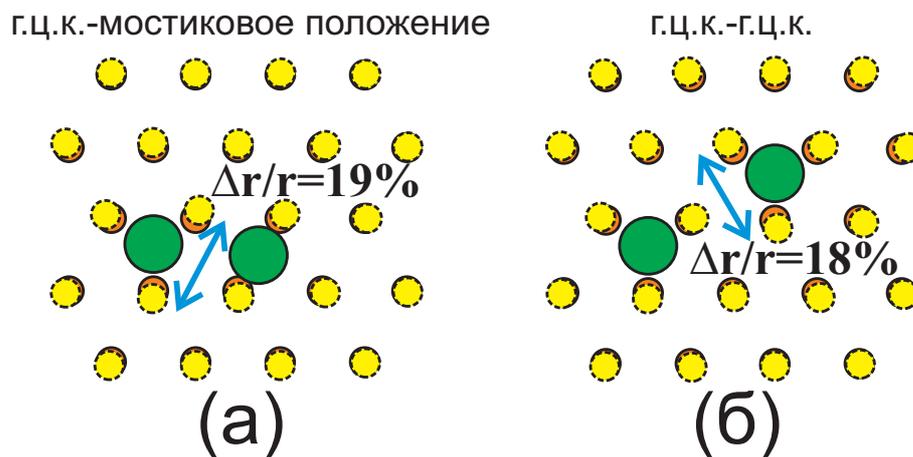


Рисунок 3.8. Модельный рисунок положения атомов для двух конфигураций г.ц.к.–мостиковое положение ($\approx 3.7-3.8 \text{ \AA}$) (а) и г.ц.к.–г.ц.к. ($\approx 4.9-5.0 \text{ \AA}$); (б) Положения атомов верхнего слоя золота до и после оптимизации координат показаны оранжевым и желтым цветом, соответственно. Атомы хлора показаны зелеными шарами. Указана максимальная величина относительной релаксации решетки Au(111)-(1×1) для обеих систем.

расчета показаны на Рисунке 3.7 (красные ромбы). На «замороженной» поверхности межатомное расстояние $\approx 3.8 \text{ \AA}$ не соответствует локальному минимуму: атом из мостикового положения переходит в положение г.п.у. в результате оптимизации координат. Если в расчетах также зафиксировать мостиковое положение одного из атомов хлора, то на расстоянии $\approx 3.8 \text{ \AA}$ появляется небольшое отталкивание. Для расстояния $\approx 5.0 \text{ \AA}$ в случае «замороженной» подложки существенных изменений в энергии парного взаимодействия обнаружено не было. Для расстояний, превышающих 5 \AA отталкивание оказывается в несколько раз меньше, чем для в расчетах с учетом релаксации подложки. Использование функционала PBE-D2 приводит к похожей зависимости E_{pair} от расстояния (красные квадраты на Рисунке 3.7). Таким образом, природа притяжения между атомами хлора на поверхности Au(111), обнаруженного для расстояний $\approx 3.7-3.8 \text{ \AA}$, связана с непрямым взаимодействием через искажение подложки (или непрямым упругим взаимодействием).

На Рисунке 3.9 показаны результаты ТФП-расчетов энергии адсорбции для различных конфигураций из четырех атомов хлора на грани Au(111), которые проясняют роль упругого взаимодействия в формировании цепочечных структур. Расчеты, выполненные с учетом полной релаксации подложки, указывают на

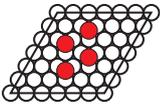
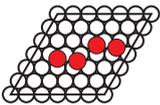
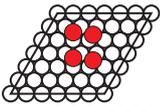
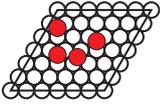
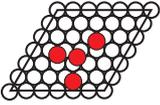
		E_{ads} (эВ/атом)	
		полная релаксация	«замороженная» система
(а)		-1.052	-0.907
(б)		-1.058	-0.909
(в)		-1.071	-0.905
(г)		-1.042	-0.900
(д)		-1.045	-0.904
(е)		-1.045	-0.904

Рисунок 3.9. (а)-(е) Энергии адсорбции для различных конфигураций из четырех атомов хлора на поверхности Au(111), вычисленные с использованием функционала PBE-D2. При учете полной релаксации системы энергии адсорбции для всех конфигураций различны, причем зигзагообразная конфигурация (в) является предпочтительной. Вычисления, выполненные при фиксированных позициях атомов подложки приводит к практически одинаковым величинам энергии для всех рассматриваемых случаев.

то, что конфигурация г.ц.к.-мостиковое положение-г.ц.к.-мостиковое положение, соответствующая межатомным расстояниям ≈ 3.8 и ≈ 4.6 Å, является предпочтительной (Рисунок 3.9в). Компактная структура с геометрией $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (Рисунок 3.9б) и линейная структура –г.ц.к.–г.ц.к.– (Рисунок 3.9а) оказываются лишь немного менее выгодными, чем конфигурация на Рисунке 3.9в. Все остальные конфигурации значительно уступают по энергии трем рассмотренным конфигурациям. Данный результат хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями (Рисунок 3.2). Вычисления, выполненные для случая «замороженной» подложки не обнаруживают ярко выраженных предпочтительных конфигураций из четырех атомов хлора. Таким образом, формирование цепочечных структур также обусловлено наличием непрямого упругого взаимодействия.

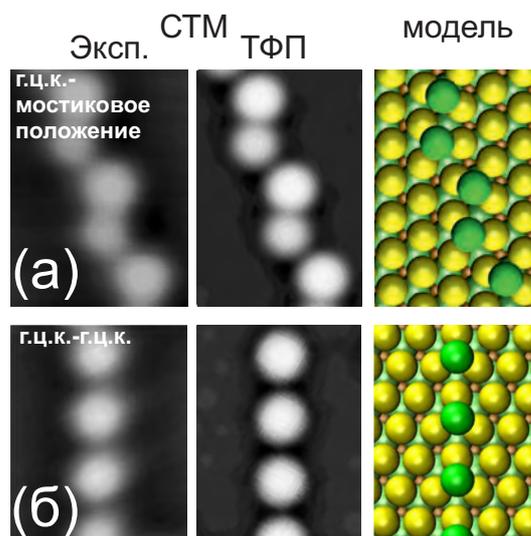


Рисунок 3.10. Теоретические STM-изображения цепочечных структур, построенные по данным ТФП-расчетов в приближении Терсоффа-Хаманна. (а) Цепочка г.ц.к.–мостиковое положение; (б) Цепочка г.ц.к.–г.ц.к.

На Рисунке 3.10 показаны теоретические STM-изображения двух цепочечных структур: –г.ц.к.–г.ц.к.– и –г.ц.к.–мостиковое положение–, построенные в приближении *Терсоффа-Хаманна* [159] (Рисунок 3.10). Согласно теоретическим STM-изображениям, атом хлора в мостиковом положении находится выше атома в положении г.ц.к. на $\approx 0.20 \text{ \AA}$, что согласуется с величинами, измеренными на экспериментальных STM-кадрах ($0.15\text{-}0.20 \text{ \AA}$). Следует отметить, что данное различие в вертикальном положении атомов, измеренное по STM-кадрам, не зависит от напряжения на образце и соответствует реальной разнице в z-координатах атомов, полученной в ТФП-расчетах. Следовательно, в случае системы $\text{Cl}/\text{Au}(111)$ экспериментальные STM-изображения напрямую отражают реальную геометрию адсорбированных атомов.

В заключение, следует отметить важность выбора подходящей элементарной ячейки для проведения ТФП-расчетов. На Рисунке 3.11 показана зависимость парной энергии взаимодействия ΔE_{pair} от размера элементарной ячейки: 4×4 , 5×5 , 6×6 и 7×7 (использовался одинаковый набор k-точек). По графикам видно, что при уменьшении размера элементарной ячейки эффект притяжения на 3.8 \AA исчезает.

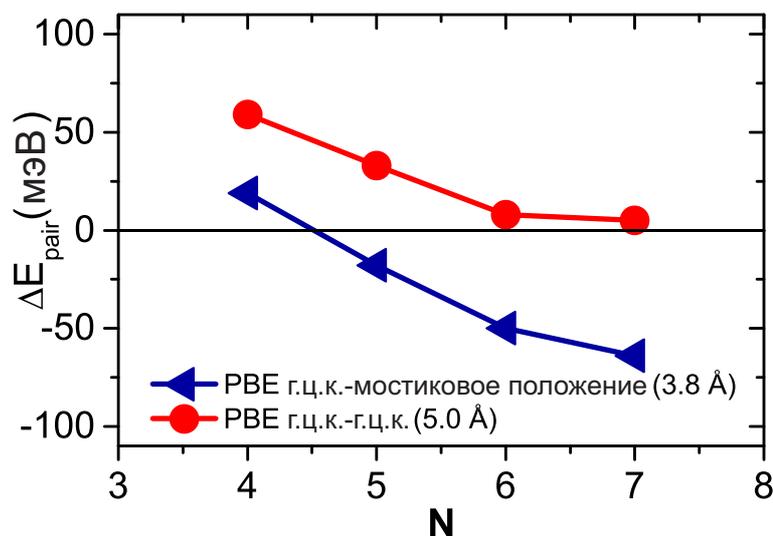


Рисунок 3.11. Зависимости полной энергии парного взаимодействия двух атомов хлора на поверхности Au(111)-(1×1), расположенных на расстояниях 3.8 Å и 5.0 Å, от размера элементарной ячейки (N).

Следовательно, для достижения согласия между ТФП-моделированием и экспериментом, а также корректного учета упругих взаимодействий необходимо использовать элементарные ячейки большого размера $N \times N$ ($N > 5$). Отметим также, что уменьшение толщины пластины, моделирующей подложку, с 6 слоев до 4 не приводит к качественным изменениям в расчетах. Данный результат является ожидаемым и объясняется тем, что релаксация подложки происходит в пределах верхнего слоя атомов, оставляя остальные слои практически невозмущенными.

3.1.6. Движущая сила самоорганизации атомов хлора в нанопористую структуру

Для установления движущей силы самоорганизации атомов хлора в нанопористую структуру были проведены модельные ТФП-вычисления. Использовалась большая элементарная ячейка 12×12 с периодом $\approx 35 \text{ Å}$, который приблизительно соответствует периоду сверхструктуры (37.5 Å), установленному в эксперименте (Рисунок 3.3а). Принимая во внимание, что полное число атомов в одном ТФП-расчете ограничено, подложка моделировалась пластиной из двух атомных слоев золота, нижний слой был зафиксирован, в то время как верхний слой мог релак-

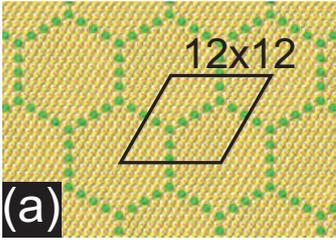
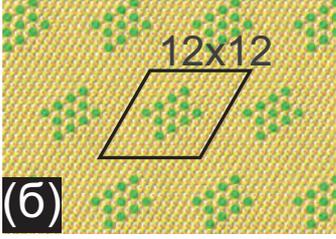
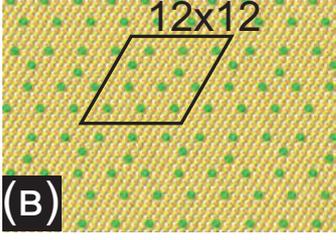
Модели	E_{ads} , эВ/atom	
	полная релаксация	зафиксированная геометрия
 (a)	-0.91	-0.69
 (б)	-0.86	-0.70
 (в)	-0.81	-0.68

Рисунок 3.12. Результаты ТФП-вычислений для трех структурных моделей: (а) нанопористая фаза; (б) компактная фаза; (в) разупорядоченная фаза. Все модели содержат одинаковое количество атомов хлора на элементарную ячейку 12×12 .

сировать. Энергия отсечки составляла 350 эВ. Интегрирование зоны Бриллюэна выполнялось с использованием сетки Монкхорста-Пэка (Monkhorst-Pack) [178], соответствующей $(2 \times 2 \times 1)$ сетке в элементарной ячейке (12×12) поверхности Au(111). Вакуумный промежуток между пластинами составлял 15 Å.

На Рисунке 3.12 показаны результаты ТФП-вычислений для трех моделей. В модели, представленной на Рисунке 3.12а, атомы хлора помещены в положения г.ц.к. таким образом, чтобы они формировали упорядоченную пористую сверхструктуру. Во втором случае такое же число атомов хлора как и в первой модели было собрано в компактный островок $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. В третьей модели, показанной на Рисунке 3.12в, такое же число атомов хлора было приблизительно однородно распределено в пределах элементарной ячейки.

Как видно из Рисунка 3.12 нанопористая структура оказывается самой выгодной в расчетах, где релаксацией верхнего слоя золота была разрешена. Выигрыш

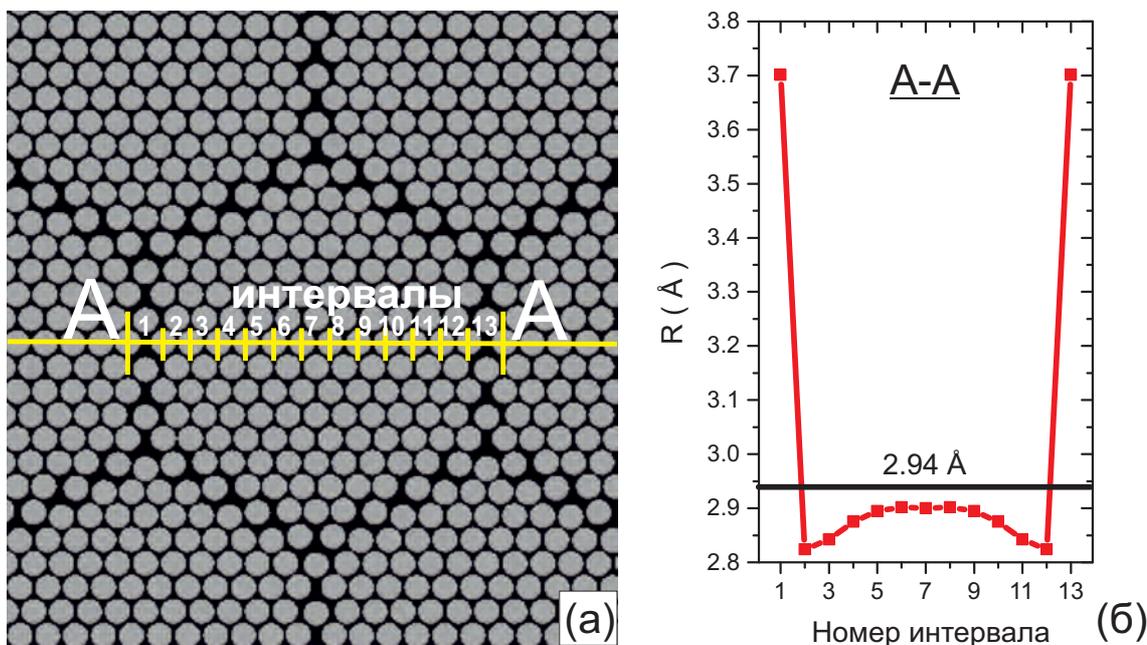


Рисунок 3.13. (а) Релаксация верхнего слоя золота, соответствующая модели нанопористой структуры из Рисунка 3.12а. Атомы золота показаны серым цветом. (б) График, демонстрирующий распределение межатомных расстояний Au–Au по сечению А–А из (а). Горизонтальная черная линия обозначает расстояние Au–Au, полученное по результатам оптимизации решетки Au(111)-(1×1).

в энергии над компактной структурой составляет около 50 мэВ. Хотя данная величина достаточно мала, можно считать, что она достоверна, ввиду того, что в данных расчетах проводится сравнение очень близких систем, для которых систематические ошибки ТФП-вычислений могут не приниматься во внимание [213]. Уровень погрешности в данном случае не превышает 10 мэВ. В частности, различие в энергии адсорбции между г.п.у. и мостиковым положением для системы Cl/Au(111) составляет 10–12 эВ и считается достоверным [148]. В случае расчетов при фиксированной геометрии подложки пористая структура не является самой выгодной (Рисунок 3.12). Данный результат свидетельствует о важной роли далекодействующих упругих взаимодействий при формировании нанопористой структуры.

На Рисунке 3.13а показана структура верхнего слоя Au(111) (без атомов хлора), полученная в результате оптимизации координат в ходе ТФП-расчетов модели нанопористой структуры из Рисунка 3.12а. Видно, что поверхностное напряжение распределено по поверхности неравномерно, в частности, на Рисунке 3.13а отчет-

ливо виден гексагон, в котором межатомные расстояния превышают равновесные значения для чистой поверхности Au(111). На Рисунке 3.13б показана зависимость межатомных расстояний вдоль линии А–А в зависимости от номера пары Au–Au. Видно, что адсорбция хлора в месте адсорбции вызывает значительное увеличение межатомного расстояния Au–Au вплоть до 3.7 Å ($\approx +26\%$ по отношению к величине 2.94 Å, полученной для невозмущенной решетки). В следующей паре атомов межатомное расстояние (2.82 Å) оказывается меньшим, чем в невозмущенной решетке (2.94 Å). По мере приближения к центру поры межатомное расстояние увеличивается до величины 2.9 Å, тем не менее даже в центре поры оставаясь меньшим, чем в невозмущенной решетке (1 × 1) (2.94 Å). Следовательно, поверхностное напряжение оказывается сжимающим под атомами хлора и растягивающим в остальной части поры. Таким образом, адсорбция небольшого количества атомов хлора ($\theta \approx 0.1$ МС) приводит к формированию самосогласованного периодического поля напряжений в верхнем слое подложки.

Поле напряжений может быть модифицировано структурными дефектами, такими как дислокации или ступеньки. На Рисунке 3.14а,б показано влияние дислокации на формирование нанопористой структуры. Дислокация на грани Au(111) может быть создана путем имплантации в подповерхностную область атомов благородных газов. С этой целью в работе была использована стандартная методика подготовки поверхности Au(111), однако температура отжига после травления ионами Ag была снижена с 800 К до 600 К. На Рисунке 3.14а представлено панорамное СТМ-изображение поверхности Au(111) после такого рода подготовки. Помимо атомных террас и ступеней на СТМ-изображении отчетливо видны индуцированные аргоном дефекты, искажающие ход солитонных линий реконструкции. На вставке к Рисунку 3.14а отдельный дефект показан с большим увеличением. Анализ СТМ-изображения позволяет выявить наличие сегмента ступени, ориентированного параллельно направлению $\langle 110 \rangle$. Высота сегмента ступени составляет $\approx 1/3$ от высоты нормальной ступени на грани Au(111). Присутствие такого вида объекта может быть объяснено краевой дислокацией. Внутренняя

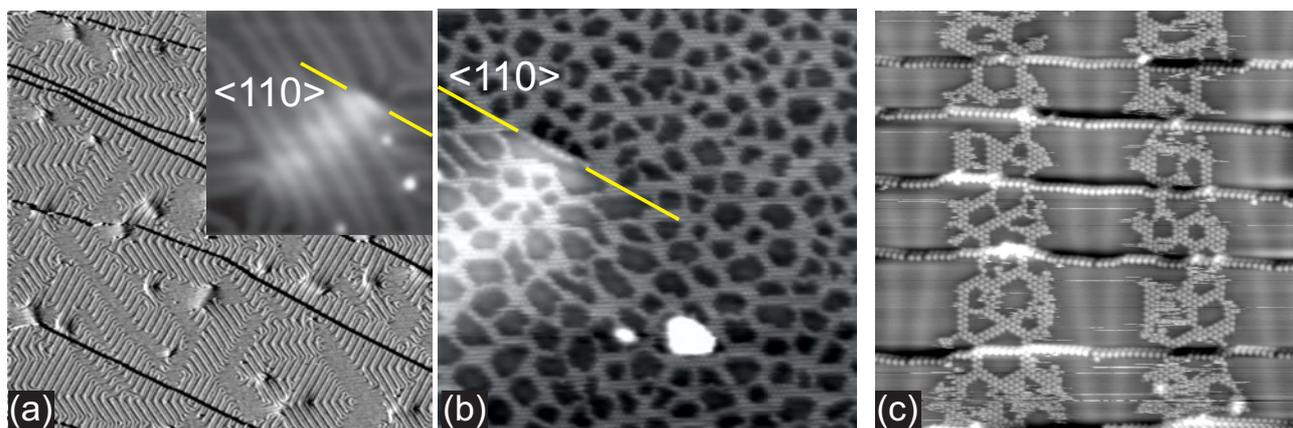


Рисунок 3.14. (а) Чистая поверхность Au(111) (режим производной, $3000 \times 3000 \text{ \AA}^2$, $U_s = -100 \text{ мВ}$, $I_t = 0.5 \text{ нА}$, 5 К) с многочисленными краевыми дислокациями, сформировавшимися в результате подповерхностной имплантации атомов аргона. На вставке показано СТМ-изображение дислокационного сегмента ступени, параллельного направлению подложки $\langle 110 \rangle$; (б) Нанопористая структура ($\theta = 0.13 \text{ МС}$), искаженная присутствием краевой дислокации ($372 \times 372 \text{ \AA}^2$, $U_s = -500 \text{ мВ}$, $I_t = 0.75 \text{ нА}$, 5 К). Сегмент ступени, декорированный атомами хлора, выглядит на СТМ-изображении как линия, параллельная направлению $\langle 110 \rangle$ подложки. (в) СТМ-изображение, демонстрирующее адсорбцию хлора на вицинальную грань Au(23 23 21) ($\theta = 0.06 \text{ МС}$) (атомные ступени горизонтальны и полностью декорированы атомами хлора, $370 \times 370 \text{ \AA}^2$, $U_s = -500 \text{ мВ}$, $I_t = 0.75 \text{ нА}$, 5 К).

часть дефекта упаковки, которая, вероятно, продолжается влево вниз, видна на СТМ-кадрах как светлая полоса. Похожие СТМ-изображения краевых дислокаций на поверхности Au(111) были опубликованы в работе *Энгбейк и др.* [214]. Таким образом, имплантация атомов аргона под поверхность Au(111) вызывает формирование краевых дислокаций.

Из Рисунка 3.14б видно, что нанопористая структура сильно искажена вблизи дислокации. Атомы хлора декорируют сегмент ступени, формируя прямые линии вдоль направления $\langle 110 \rangle$. В непосредственной близости от сегмента ступени размеры пор увеличены, кроме того они вытянуты по направлению к сегменту ступени. Искажение сверхструктуры может быть объяснено модификацией поверхностного напряжения на грани Au(111), вызванное присутствием краевой дислокации. Следует также отметить, что на СТМ-изображении на Рисунке 3.14б присутствует яркий объект, который можно объяснить поверхностным загрязне-

нием. Видно, что такой объект не искажает сверхструктуру. Данное наблюдение согласуется с предыдущими рассуждениями, так как объект адсорбированный сверху на слой хлора не вызывает искажения решетки подложки.

Атомная ступень – это другой тип дефекта, который может приводить к сильным искажениям в поле упругих напряжений на поверхности [215]. На вицинальной поверхности ступени чередуются с узкими террасами одинаковой ширины. В результате упругого взаимодействия между ступенями поверхностное напряжение на террасах оказывается возмущенным по сравнению с террасами на низкоиндексных гранях [216, 217]. В частности, на грани Au(23 23 21), которая состоит из террас {111} шириной 57 Å, разделенных моноатомными ступенями типа <111> [218], возникает реконструкция типа $(22 \times \sqrt{3})$, причем солитонные линии оказываются перпендикулярны ступеням. На Рисунке 3.12с показан результат адсорбции хлора на такую поверхность. Хотя ширина террас достаточна для того, чтобы расположить на них несколько пор с одноатомными стенками и периодом 30–40 Å, характер адсорбции отличается от случая Au(111). Действительно, согласно СТМ-данным, реконструкция не исчезает при данной степени покрытия, что свидетельствует о том, что на вицинальной грани реконструкция более стабильна, чем на низкоиндексной грани Au(111). Возможное объяснение может быть связано с дополнительной релаксацией напряжения на поверхности, что в свою очередь указывает на важность упругих взаимодействий в систем Cl/Au(111).

Следует отметить, что формирование упорядоченных наноструктур в результате адсорбции отмечалось для ряда других систем: Pb/Cu(111) [219, 220], O/Cu(110) [216, 221], N/Cu(100) [222, 223]. Во всех указанных случаях, как и в системе Cl/Au(111) решающую роль играют дальнедействующие упругие взаимодействия.

3.2. Система Cl/Cu(111)

3.2.1. Общие сведения об адсорбции хлора на грань Cu(111)

Адсорбция молекулярного хлора на поверхность Cu(111) исследовалась во множестве работ, начиная с 1970-х годов [53, 72, 104, 224–237]. Было установлено, что на первой стадии адсорбции происходит диссоциация молекулы Cl₂ и формирование монослоя хемосорбированного хлора. При степени покрытия ($\theta = 0.33$ MC) формируется упорядоченная фаза с решеткой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [224, 231, 233]. Дальнейшее увеличение степени покрытия приводит сжатию слоя хлора и будет подробно описано в ГЛАВЕ 4.

Как и в случае Cl/Au(111), для субмонослойной области покрытий хлором ($\theta < 0.33$ MC) на грани Cu(111) полностью отсутствует какая-либо информация. В частности, неизвестно какие атомные конфигурации действительно реализуются при низких степенях покрытий и как происходит фазовый переход упорядочения отдельных адсорбированных атомов в фазу $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Для получения ответов на данные вопросы необходимы низкотемпературные СТМ-исследования, результаты которых описаны в следующем разделе.

Все эксперименты проводились в Установке 2, оснащенной низкотемпературным СТМ Omicron (5 К). Для подготовки образца Cu(111) использовались циклы ионного травления (Ar⁺, 1 кэВ) и отжига до 850 К. Напуск хлора проводился при комнатной температуре подложки с использованием пьезокерамического накателя.

3.2.2. Формирование цепочечных структур из атомов хлора

На Рисунке 3.15 показаны СТМ-изображения (5 К), записанные с атомных разрешением, соответствующие степени покрытий хлором поверхности Cu(111) 0.03 MC. Согласно СТМ-данным на Рисунке 3.15а атомы хлора стремятся сформировать линейные цепочки при низкой степени покрытия. Межатомные расстояния в пределах цепочек оказываются короче, чем в фазе $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

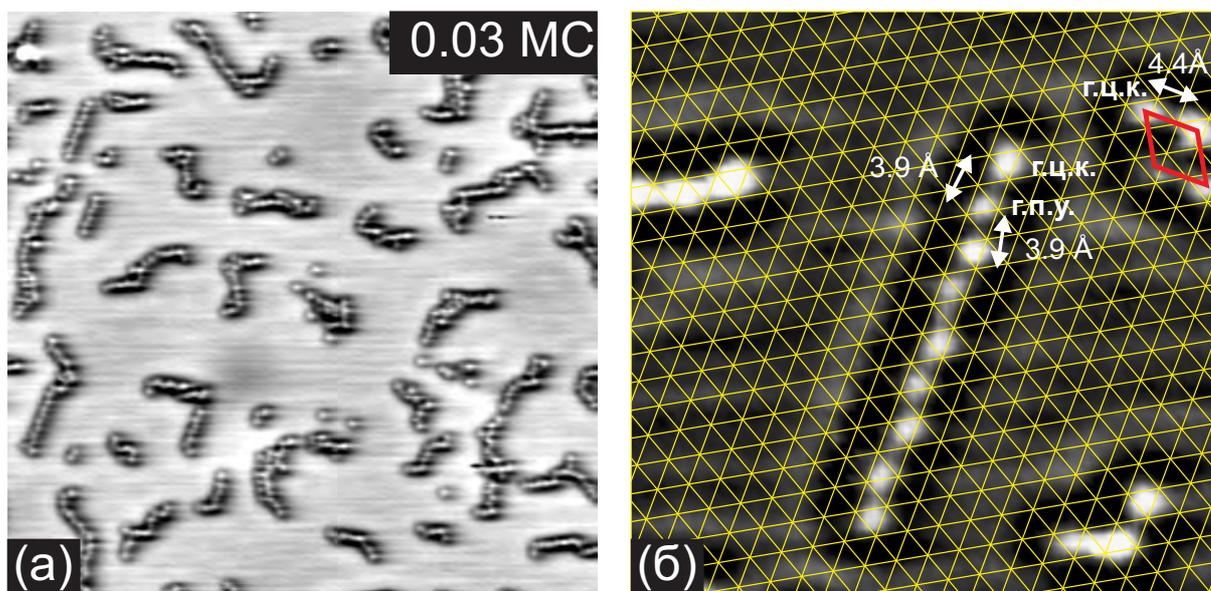


Рисунок 3.15. (а) СТМ-изображение ($330 \times 330 \text{ \AA}^2$; $I_t=1 \text{ нА}$; $U_s=780 \text{ мВ}$, $T=5 \text{ К}$) хлорированной поверхности Cu(111) при степени покрытия 0.03 MC; (б) Увеличенный фрагмент СТМ-изображения из (а), на которое нанесена треугольная сетка, узлы которой соответствуют положениям атомов подложки.

На Рисунке 3.15б представлено СТМ-изображение отдельной цепочки, полученное с высоким разрешением. На СТМ-изображение была нанесена сетка, узлы которой соответствуют положениям атомов в верхней плоскости Cu(111). Сетка расположена на СТМ-изображении таким образом, чтобы все атомы хлора попали в положения в ямках между тремя атомами подложки. Согласно Рисунку 3.15б атомы хлора в цепочке поочередно занимают положения типа г.ц.к. или г.п.у. Ближайшее межатомное расстояние в цепочке хлора равно 3.9 \AA (Рисунок 3.15б). Одновременно с наличием цепочек на СТМ-изображениях можно наблюдать маленькие островки компактной структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (правый верхний угол СТМ-изображения на Рисунке 3.15б). Идентификация мест адсорбции г.ц.к. и г.п.у. проводилась на основании установленного во многих работах [104, 228–230, 234–236] факта, что атомы хлора в фазе $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ занимают положения типа г.ц.к., находясь на расстоянии 4.4 \AA друг относительно друга.

3.2.3. Формирование неупорядоченной нанопористой структуры и ее трансформация при увеличении степени покрытия хлором ($0.09 < \theta < 0.33$ МС)

На Рисунке 3.16 показаны СТМ-изображения (5 К) хлорированной поверхности Cu(111), полученные для различных степеней покрытия в диапазоне 0.03–0.33 МС. По мере роста покрытия количество цепочек из атомов хлора и их длина постепенно увеличиваются (Рисунки 3.16а,б). При дальнейшей адсорбции хлора цепочки замыкаются, формируя петли или нанопоры (Рисунки 3.16в). Согласно Рисунку 3.16в стенки нанопор состоят из одноатомных цепочек хлора или узких двумерных полос со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Из Рисунка 3.16в видно, что, в отличие от системы Cl/Au(111), нанопоры имеют различную форму и не упорядочены. Дальнейшее увеличение атомов хлора на поверхности приводит к утолщению стенок, имеющих локальную решетку $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, и уменьшению размеров нанопор (Рисунок 3.16г,д). Следует отметить, что средняя периодичность структуры также уменьшается. Данный процесс завершается при степени покрытия 0.33 МС, когда на поверхности формируется однородная фаза $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (Рисунок 3.16е). При низкой концентрации цепочек (например как на Рисунке 3.15) на СТМ-кадрах можно увидеть картины стоячих электронных волн, сформировавшихся в результате рассеяния на цепочках. При более высокой степени покрытия наблюдается эффект конфинмента электронов в нанопорах, проявляющегося в осцилляции электронной плотности в центре нанопоры в зависимости от напряжения на образце. В частности, яркие пятна в порах на Рисунках 3.16г,д объясняются данным эффектом.

Появление упорядоченных сверхструктур на гранях (111) благородных металлов часто связано с непрямыми электронными взаимодействиями через поверхностные состояния [238]. Периодичность структур в этом случае определяется половиной фермиевской длины волны (в случае Cu(111) λ_F равна 12.7 Å) или кратной ей величиной. Однако в случае нанопористой структуры в системе

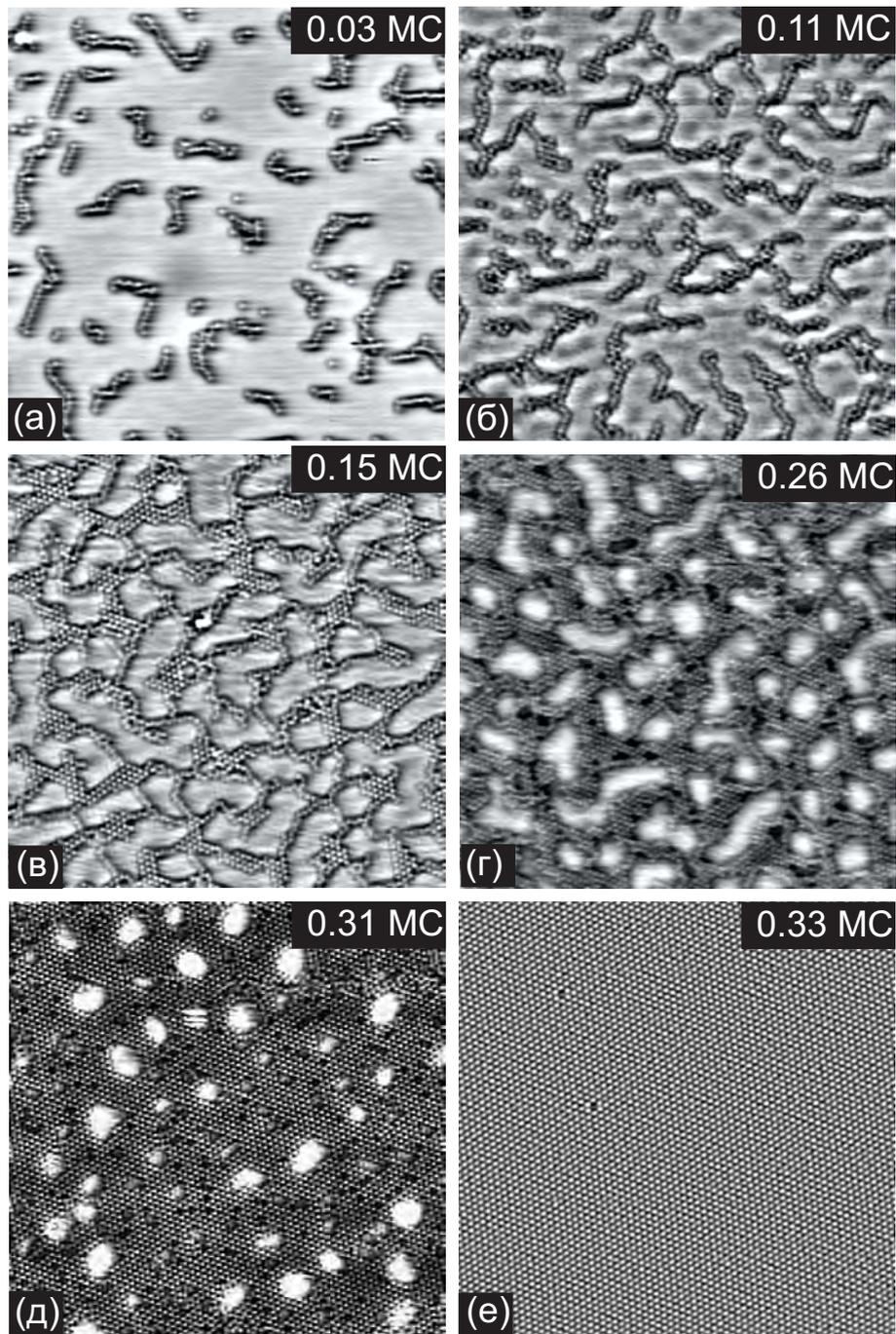


Рисунок 3.16. СТМ-изображения ($330 \times 330 \text{ \AA}^2$; $I_t=1 \text{ нА}$; $U_s=780 \text{ мВ}$, $T=5 \text{ К}$) хлорированной поверхности $\text{Cu}(111)$. (а) формирование цепочек из атомов хлора; (б), (в) формирование нанопористой структуры; (в)-(е) зародышеобразование и рост фазы $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Покрытие определялось по СТМ-изображениям. Использовалась обработка СТМ-изображений, позволявшая усилить контраст на атомных структурах.

$\text{Cl}/\text{Cu}(111)$ слишком большая дисперсия в периодичности ($\approx 25\text{-}70 \text{ \AA}$) и размере нанопор ($\approx 15\text{-}100 \text{ \AA}$) не позволяют сколько нибудь достоверно судить о роли поверхностных электронов.

Таблица 3.2. Энергии адсорбции отдельного атома хлора в различных позициях на грани Cu(111), вычисленные с использованием элементарной ячейки (6×6).

Функционал	E_{ads} (эВ / атом)		
	г.ц.к.	г.п.у.	мостиковое положение
PBE	-1.803	-1.790	-1.721
PBE-D2	-1.955	-1.947	-1.865

3.2.4. Объяснение наблюдения аномально малых расстояний в одноатомных цепочках хлора

Для объяснения появления аномально малых расстояний были проведены ТФП-вычисления с использованием PAW потенциалов [208] и PBE обменно-корреляционного функционала [175]. Для учета взаимодействия ван дер Ваальса использовался PBE функционал с полуэмпирическими дисперсионными поправками, разработанными *Гримми* [185] (PBE-D2). Энергия отсечки составляла 400 эВ. Для моделирования использовалась пластина, состоящая из шести слоев меди, три нижних слоя которой были фиксированы, а атомы трех верхних слоев могли релаксировать. Интегрирование зоны Бриллюэна выполнялось с использованием сетки Монкхорста-Пэка (Monkhorst-Pack) [178], соответствующей (3×3×1) сетке в элементарной ячейке (6×6) поверхности Cu(111). Вакуумный промежуток между пластинами составлял 15 Å. Энергия адсорбции определялась по формуле (2.22).

В Таблице 3.2 собраны результаты ТФП-расчетов энергии адсорбции (E_{ads}) единичного атома хлора в различные положения на грани Cu(111), выполненные с использованием функционалов PBE и PBE-D2. Согласно вычислениям различие в энергии адсорбции в положениях г.ц.к. и г.п.у. составляет ≈ 10 мэВ. Данная величина согласуется с результатами, полученными ранее в работах [234, 236]. Принимая во внимание, что преимущество г.ц.к. положения над г.п.у. доказано

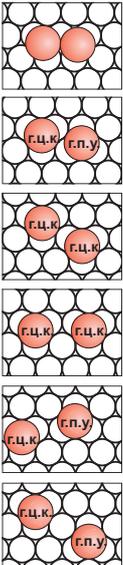
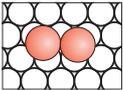
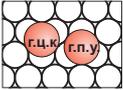
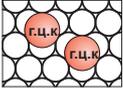
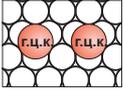
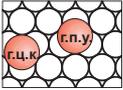
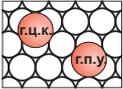
	d, Å			E_{ads} , эВ/атом	
	PBE	PBE-D2		PBE	PBE-D2
(а)	3.50	3.44		-1.724	-1.887
(б)	3.94	3.84		-1.804	-1.970
(в)	4.43	4.33		-1.805	-1.965
(г)	5.14	5.04		-1.793	-1.950
(д)	5.26	5.26		-1.789	-1.947
(е)	5.94	5.85		-1.795	-1.954

Рисунок 3.17. Энергии адсорбции, вычисленные для различных конфигураций из двух атомов хлора на поверхности Cu(111). Указанные для каждой из конфигураций межатомные расстояния соответствуют теоретическим значениям для объемного кристалла меди $a_{\text{PBE}}=3.635 \text{ \AA}$ и $a_{\text{PBE-D2}}=3.572 \text{ \AA}$ (табличная величина 3.6149 \AA [209]).

теоретически [234, 236] и экспериментально [228–230], в качестве ошибки в вычислении энергии была принята величина 5 мэВ.

На Рисунке 3.17 представлены результаты ТФП-расчетов, выполненных для двух атомов хлора, помещенных в положения г.ц.к. или г.п.у. на различных расстояниях друг от друга на поверхности Cu(111). По результатам вычислений, выполненных с использованием функционала PBE, конфигурации г.ц.к.-г.п.у. ($\approx 3.9 \text{ \AA}$) и конфигурация г.ц.к.-г.ц.к. ($\approx 4.4 \text{ \AA}$) оказались энергетически выгодными (Рисунок 3.17б,в). Однако близость энергий адсорбции (в пределах 5 мэВ) для двух указанных конфигураций не является очевидной, так как минимум энергии адсорбции для одиночного атома соответствует позиции г.ц.к. (Таблица 3.2). Вычисления с использованием функционала PBE-D2 приводят к аналогичному результату. Таким образом, полученные результаты указывают на существование специфического взаимодействия между атомами хлора, проявляющегося при малых ($\approx 3.8\text{-}3.9 \text{ \AA}$) расстояниях.

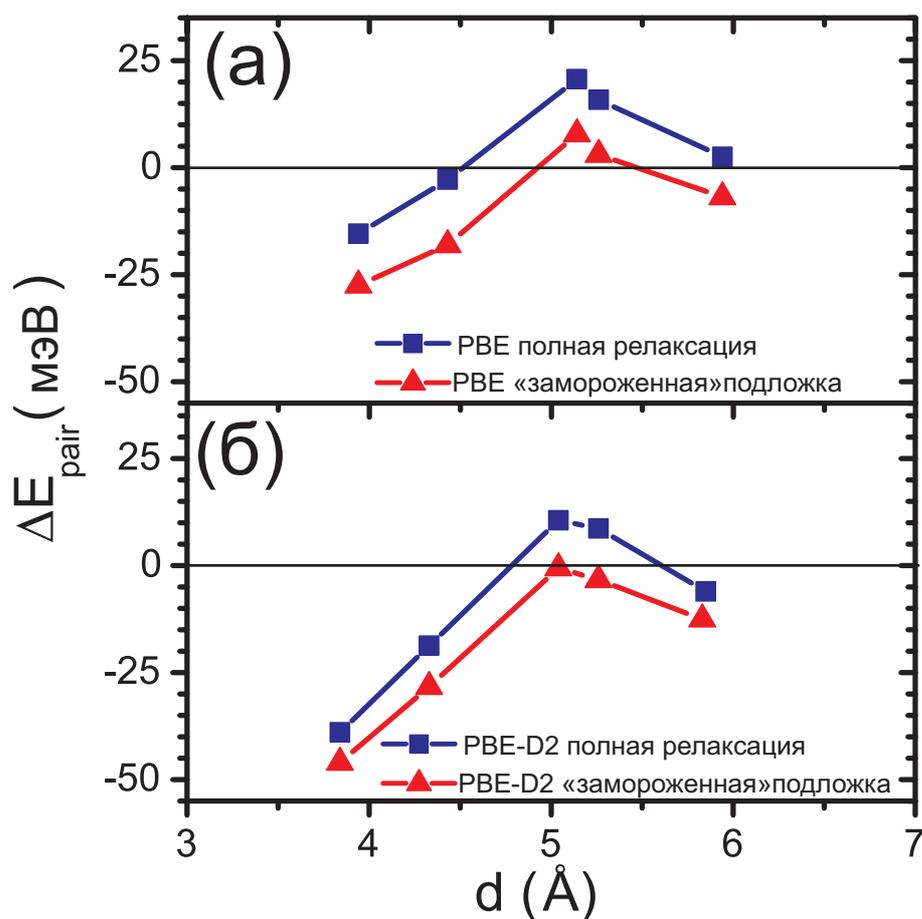


Рисунок 3.18. Зависимости полной энергии парного взаимодействия (синие квадраты) и ее электронной части (красные треугольники) от межатомного расстояния между атомами хлора на поверхности Cu(111). Показаны результаты расчетов, выполненных с использованием функционалов PBE (а) и PBE-D2 (б). Электронная компонента парной энергии взаимодействия была получена при «замораживании» положений атомов золота.

Для установления природы такого взаимодействия, была вычислена полная энергия парного взаимодействия ΔE_{pair} , определяемая по формуле (2.25). На Рисунке 3.18а показана зависимость полной энергии парного взаимодействия от расстояния между двумя атомами хлора, вычисленная с использованием функционала PBE (синие квадраты). Согласно графику для расстояния $\approx 3.9 \text{ \AA}$ (конфигурация г.ц.к.–г.п.у.) присутствует заметное притяжение. При увеличении расстояния до 4.4 \AA (конфигурация г.ц.к.–г.ц.к.) притяжение существенно уменьшается. При больших межатомных расстояниях существенным оказывается отталкивание (Рисунок 3.18).

Притяжение, обнаруженное для расстояния $\approx 3.8\text{-}3.9 \text{ \AA}$, объясняет близость

величин энергии адсорбции для конфигураций (б) и (в) на Рисунке 3.17, однако его природа не ясна. Действительно, межатомное расстояние 3.9 \AA , наблюдаемое в цепочках хлора, слишком велико для прямого взаимодействия между атомами, так как энергия связи в молекуле Cl_2 составляет 1.99 \AA [210]). Диполь-дипольное взаимодействие между адсорбированными атомами всегда отталкивающее.

Вычисления, выполненные с использованием функционалов PBE и PBE-D2, свидетельствуют о том, что силы Ван-дер-Ваальса могут оказывать влияние на взаимодействие атомов хлора на поверхности $\text{Cu}(111)$. Согласно Рисунку 3.18, учет взаимодействия Ван-дер-Ваальса ведет к понижению энергии парного взаимодействия на расстояниях 3.9 \AA и 4.4 \AA . Более того учет данного взаимодействия приводит к тому, что энергетическая выгода конфигурации г.ц.к.–г.п.у. (3.9 \AA) над конфигурацией г.ц.к.–г.ц.к. (4.4 \AA) увеличивается на ≈ 20 мэВ. Данный результат согласуется с короткодействующим характером сил Ван-дер-Ваальса. Однако, притяжение на расстоянии 3.9 \AA воспроизводится в ТФП-расчетах и без учета сил Ван-дер-Ваальса, следовательно атомы хлора дополнительно взаимодействуют через подложку.

Как и в случае адсорбции хлора на поверхность $\text{Au}(111)$, в непрямом взаимодействии через подложку можно выделить две части: электронную и упругую. Отделить вклад упругого взаимодействия от электронного возможно, если провести расчет, «заморозив» атомы золота в положениях, соответствующих чистой поверхности, то ΔE_{pair} будет содержать только электронную составляющую, в то время как упругое взаимодействие будет подавлено.

Оказалось, что «замораживание» положений атомов подложки ведет к вертикальному сдвигу кривой ΔE_{pair} (синие квадраты на Рисунке 3.18а,б). Систематический сдвиг означает, что вклад упругого взаимодействия заключается в отталкивании между атомами хлора и не зависит от расстояния между атомами. Величина энергии упругого взаимодействия составляет 7–10 мэВ для вычислений с использованием функционала PBE-D2 и 12–15 мэВ для функционала PBE. Такие низкие величины, полученные для упругой составляющей парной энергии взаимо-

Таблица 3.3. Заряды на двух атомах хлора, адсорбированных на грани Cu(111), находящихся на расстоянии 3.9 Å и 4.4 Å друг относительно друга. Вычисления выполнялись с использованием Бейдеровского анализа [239] как с учетом полной релаксации подложки, так и в случае её «замораживания».

	PBE		PBE-D2	
	Полная релаксация	«Замороженная» подложка	Полная релаксация	«Замороженная» подложка
3.9 Å	0.53, 0.53	0.52, 0.52	0.53, 0.53	0.51, 0.51
4.4 Å	0.54, 0.54	0.53, 0.53	0.53, 0.53	0.52, 0.52

действия, могут быть объяснены относительно слабой (не больше 5%) релаксацией межатомных расстояний Cu–Cu, индуцированной адсорбцией хлора. Данный результат существенно отличает систему Cl/Cu(111) от системы Cl/Au(111), для которой релаксация верхнего слоя атомов подложки составила $\approx 20\%$ (смотри предыдущий раздел).

В Таблице 3.3 показано распределение зарядов на атомах хлора и меди, полученное при использовании Бейдеровского анализа [239], для случаев полной релаксации и «замороженной» подложки для конфигураций г.ц.к.–г.ц.к. (≈ 4.4 Å) и г.ц.к.–г.п.у. (≈ 3.9 Å). Видно, что «замораживание» подложки приводит небольшому уменьшению заряда на $0.01 \bar{e}$, что в свою очередь ведет к уменьшению диполь-дипольного отталкивания. Данный эффект может быть ответственным за сдвиг ΔE_{pair} на Рисунке 3.18.

На Рисунке 3.19 показана плотность электронных состояний (PDOS) на атомах хлора и атомах меди, связанных с атомами хлора, для случая парной адсорбции на поверхность Cu(111). Были рассмотрены две основные конфигурации: г.ц.к.–г.ц.к. (4.4 Å) и г.ц.к.–г.п.у. (3.9 Å). В обоих случаях кривые PDOS оказываются близкими к кривым, полученным в работе [236] для поверхности Cu(111) с низких заполнения атомами хлора. Видимое пересечение состояний хлора и меди

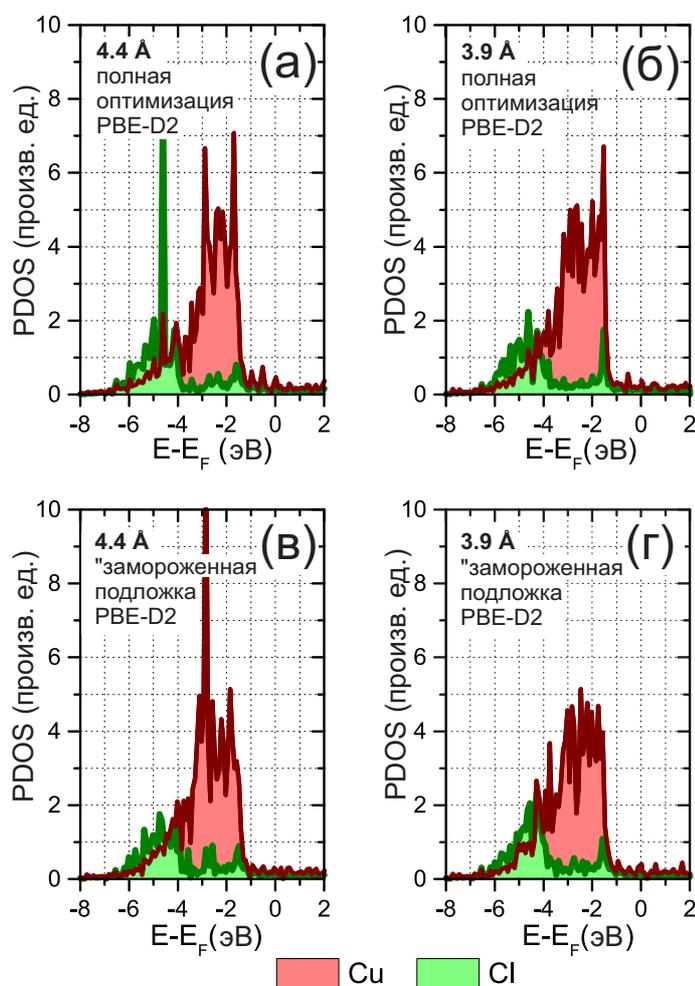


Рисунок 3.19. Кривые локальной частичной плотности электронных состояний (PDOS), вычисленные для двух атомов хлора на грани Cu(111), разделенных расстоянием 4.4 Å (конфигурация г.ц.к.–г.ц.к.) (а) and 3.9 Å (конфигурация г.ц.к.–г.п.у.) (б). На графиках (в) и (г) показаны PDOS–кривые для обеих конфигураций, вычисленные при «замороженной» подложке.

означает, что связь хлор–медь не является полностью ионной, но также является до некоторой степени ковалентной. Вычисления, выполненные для «замороженной» подложки, не показали существенных изменений в кривых PDOS (Рисунки 3.19в,г) в сравнение с полностью релаксированной системой (Рисунки 3.19а,б). Данное наблюдение согласуется с данными из Рисунка 3.18, указывающими на преобладание электронных взаимодействий на упругими в системе Cl/Cu(111).

3.2.5. Объяснение формирования цепочечных структур

В данном разделе рассмотрен процесс формирования одномерных цепочек и 2D локальных островков из атомов хлора на поверхности Cu(111). На Рисунке 3.20

		ΔE_{ads} (эВ/атом)		ΔE_4 (мэВ)	
		полная релаксация	«замороженная» система	полная релаксация	«замороженная» система
(а)		-1.975	-1.917	-81	-135
(б)		-1.975	-1.920	-80	-146
(в)		-1.983	-1.905	-128	-177
(г)		-1.975	-1.925	-96	-154
(д)		-1.960	-1.904	-28	-72

Рисунок 3.20. (а)-(г) Энергии адсорбции для различных конфигураций из четырех атомов хлора на поверхности Cu(111), вычисленные с использованием функционала PBE-D2. (а) цепочка г.ц.к.–г.ц.к.–г.ц.к.–г.ц.к.; (б) компактная структура г.ц.к.–г.ц.к.–г.ц.к.–г.ц.к.; (в) цепочка г.ц.к.–г.п.у.–г.ц.к.–г.п.у.; (г) компактная структура г.ц.к.–г.п.у.–г.ц.к.–г.п.у.; (д) разупорядоченная структура г.ц.к.–г.ц.к.–г.ц.к.–г.п.у., в которой атомы хлора распределены по всей элементарной ячейке.

показаны результаты вычислений энергий адсорбции четырех атомов хлора, формирующих различные конфигурации на поверхности Cu(111): два вида цепочек, два вида компактных структур и разупорядоченная фаза.

На Рисунке 3.20а показана цепочка, в которой атомы хлора занимают только положения г.ц.к., а на Рисунке 3.20в – цепочка, в которой атомы хлора поочередно занимают положения г.ц.к. и г.п.у. В случае компактной структуры, представленной на Рисунке 3.20б, все атомы занимают положения г.ц.к., формируя элементарную ячейку $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. В другой компактной геометрии, показанной на Рисунке 3.20г, два атома хлора находятся в положениях г.ц.к., а другие два – в г.п.у. В разупорядоченной (некомпактной) фазе три атома находятся в положении г.ц.к., а один в г.п.у. Также как и в предыдущих случаях, расчеты выполнялись как при разрешенной релаксации подложки, так и при «замороженных» положениях атомов меди. Использовался функционал PBE-D2.

Согласно Рисунку 3.20 конфигурация (в) является наиболее выгодной (с уче-

том заявленной ошибки ≈ 5 мэВ). Следует отметить, что выигрыш по энергии у конфигурации (в) над конфигурациями (а), (б) и (г) достаточно мал (8 мэВ), однако, для разупорядоченной фазы (д) разница в энергии существенно выше (20 мэВ). Эти результаты согласуются с экспериментальными СТМ-кадрами, на которых видно, что предпочтительной конфигурацией на начальной стадии адсорбции является цепочка г.ц.к.-г.п.у. (Рисунок 3.15). Более того, абсолютные значения энергий адсорбции (1.975–1.983 эВ), указанные на Рисунке 3.20а-г превышают значения энергии адсорбции как для одиночного атома хлора на грани Cu(111) (1.955 эВ, Таблица 3.2), так и для четырех атомов, распределенных в пределах элементарной ячейки (1.960 эВ, Рисунок 3.20д). Следовательно, согласно ТФП-расчетам, существование изолированных атомов хлора на поверхности Cu(111) оказывается не выгодным. Действительно, даже на начальной стадии адсорбции наблюдения отдельных атомов хлора достаточно редки (Рисунок 3.15).

По аналогии с парной адсорбцией, можно определить энергию взаимодействия четырех атомов хлора:

$$\Delta E_4 = E_{S+a+b+c+d} - E_{S+a} - E_{S+b} - E_{S+c} - E_{S+d} + 3 \times E_S, \quad (3.1)$$

где $E_{S+a+b+c+d}$ - полная энергия пластины меди с четырьмя адсорбированными атомами хлора в положениях a , b , c и d ; E_{S+a} , E_{S+b} , E_{S+c} , E_{S+d} - полные энергии пластины меди с одним атомом хлора, занимающим положение типа a , b , c , d ; E_S - полная энергия пластины меди без адсорбата.

Как и случае парной адсорбции между четырьмя атомами возникает притяжение, причем наиболее выгодной является цепочка г.ц.к.-г.п.у.-г.ц.к.-г.п.у. (Рисунок 3.20). «Замораживание» подложки, как и в случае парной адсорбции (Рисунок 3.18), ведет к усилению притяжения. Как уже было отмечено выше, данный эффект может быть объяснен более низким зарядом атома хлора в «замороженной» системе и, следовательно, ослаблением диполь-дипольного отталкивания.

3.3. Система Cl/Ag(111)

3.3.1. Общие сведения об адсорбции хлора на грань Ag(111)

Адсорбция хлора на грань Ag(111) исследовалась во многих работах, начиная с 70-х годов прошлого века [58, 65, 73–76, 224, 240]. В течение долгого времени основными методами исследования структуры были интегральные методы [58, 65, 73–76, 224, 240]. Однако, интерпретация сложных картин дифракции, получаемых при комнатной температуре, была неоднозначна, что приводило к возникновению различных структурных моделей. В работе [58] было установлено, что если проводить адсорбцию при температуре ниже 195 К, то на начальной стадии адсорбции формируется фаза $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, соответствующая степени покрытия 0.33 МС. Субмонослойные покрытия ($\theta < 0.33$ МС) оставались неизученными, что обусловлено прежде всего отсутствием дифракционных картин в этой области покрытий.

В данном разделе представлены исследования данной области покрытий с использованием низкотемпературного сканирующего туннельного микроскопа, начиная от адсорбции отдельных атомов до формирования упорядоченной фазы $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

Все эксперименты проводились в Установке 2, оснащенной низкотемпературным СТМ Omicron (5 К). Для подготовки образца Ag(111) использовались циклы ионного травления (Ar^+ , 1 кэВ) и отжига до 800 К. Напуск хлора проводился при комнатной температуре подложки с использованием пьезокерамического натекаателя.

3.3.2. Формирование цепочечных структур

На Рисунке 3.21 представлено СТМ-изображение поверхности Ag(111) после адсорбции небольшого количества хлора при 300 К. Атомы хлора выглядят на СТМ-изображениях как яркие точки, окруженные темным кольцом. Согласно Рисунку 3.21 атомы хлора на начальной стадии адсорбции декорируют края атомных

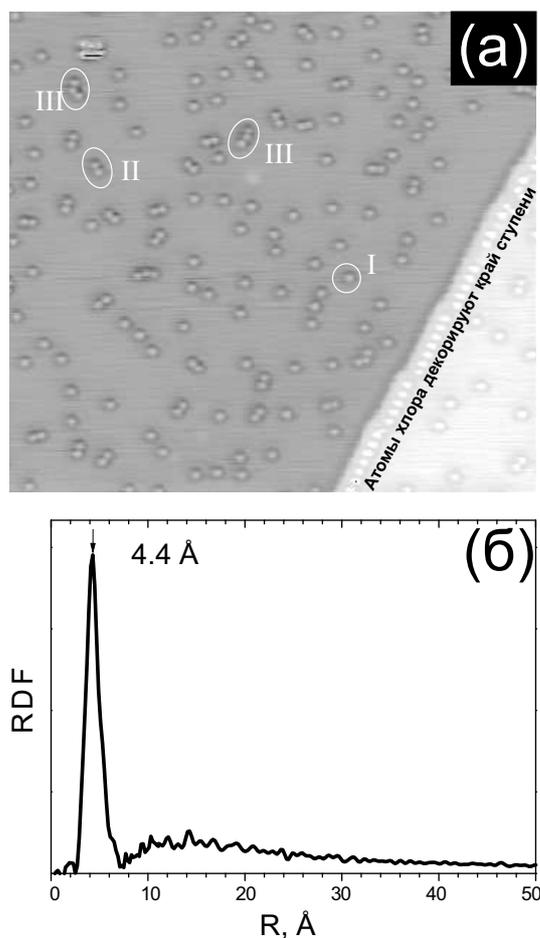


Рисунок 3.21. (а) СТМ-изображение ($277 \times 275 \text{ \AA}^2$; $I_t = 1 \text{ нА}$; $U_s = -780 \text{ мВ}$, $T = 5 \text{ К}$) поверхности $\text{Ag}(111)$ при степени покрытия хлором $\approx 0.02 \text{ МС}$. Видны атомы, декорирующие край одноатомной ступени. (I) – одиночные атомы хлора, (II) – димеры хлора, (III) – цепочки из трех атомов хлора; (б) Функция радиального распределения (RDF), полученная в результате анализа серии СТМ-изображений, соответствующих степени покрытия 0.02 МС .

ступеней. Данный эффект подтверждается ТФП-расчетами, выполненными в работе [241], которые предсказывают, что адсорбция на край ступени энергетически более выгодна, чем адсорбция на террасе.

Пространственное распределение атомов хлора на грани $\text{Ag}(111)$ оказывается неоднородным. На Рисунке 3.21а показана функция радиального распределения, вычисленная по серии из СТМ-кадров, соответствующих той же степени покрытия, что и СТМ-изображение на Рисунке 3.21. На графике отчетливо видны узкий пик для расстояния 4.4 \AA и широкий пик в диапазоне $10\text{--}15 \text{ \AA}$. Как видно из СТМ-изображения на Рисунке 3.21, величина 4.4 \AA соответствует межатомным расстояниям в парах (II) и тримерах (III). Следует отметить, что за пределами

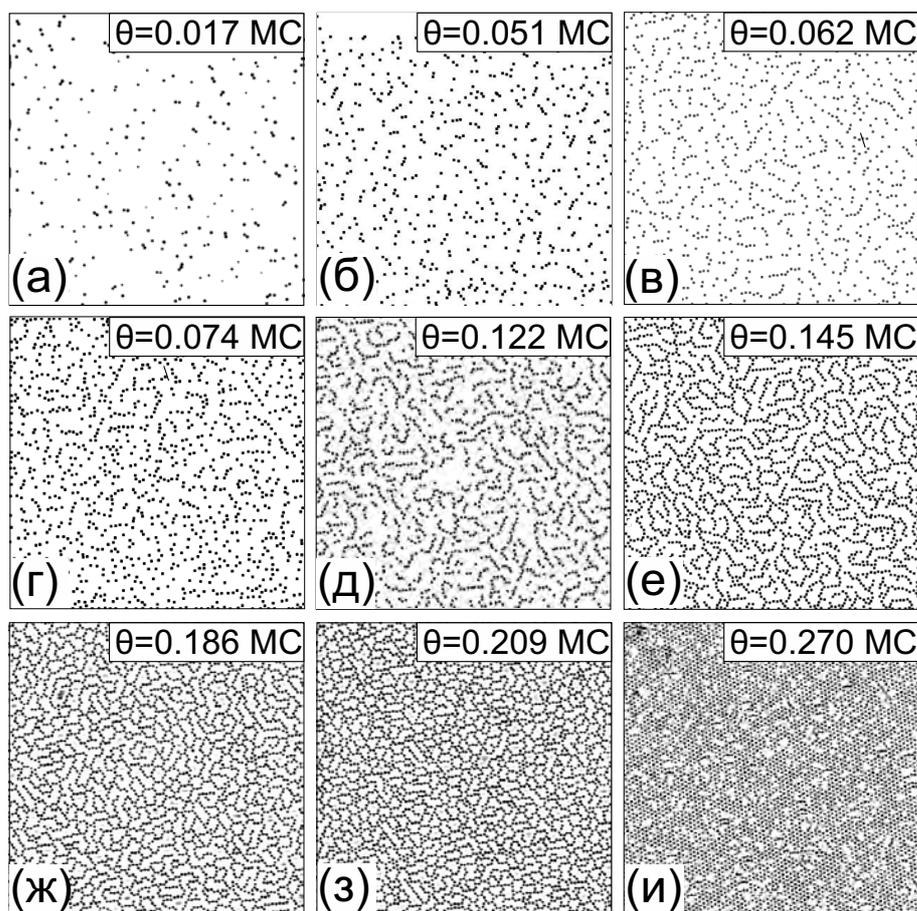


Рисунок 3.22. Специально обработанные СТМ-изображения ($330 \times 330 \text{ \AA}^2$; $I_t=1 \text{ нА}$; $U_s=780 \text{ мВ}$, $T=5 \text{ К}$), демонстрирующие формирование линейных цепочек из атомов хлора (а-е), а так-же зародышеобразование соразмерной двумерной фазы $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (ж-и).

величины 4.4 \AA атомы хлора избегают приближаться друг к другу на расстояния меньше, чем $8\text{--}10 \text{ \AA}$.

Аналогичное распределение атомов хлора на поверхности $\text{Ag}(111)$ может быть получено в результате частичной десорбции хлора из насыщенного монослоя при нагреве до $800\text{--}850 \text{ К}$. Таким образом, можно утверждать, что наблюдаемые при низких температурах структуры из атомов хлора соответствуют равновесной адсорбции, а не стабилизированы по кинетике.

При более высоких степенях покрытия атомы хлора проявляют тенденцию к формированию цепочечных структур. На Рисунке 3.22 показана серия из СТМ-изображений хлорированной поверхности $\text{Ag}(111)$, соответствующая последовательному увеличению степени покрытия в диапазоне $0.03\text{--}0.31 \text{ MC}$. Контраст на СТМ-изображениях был подобран таким образом, чтобы выделить положение

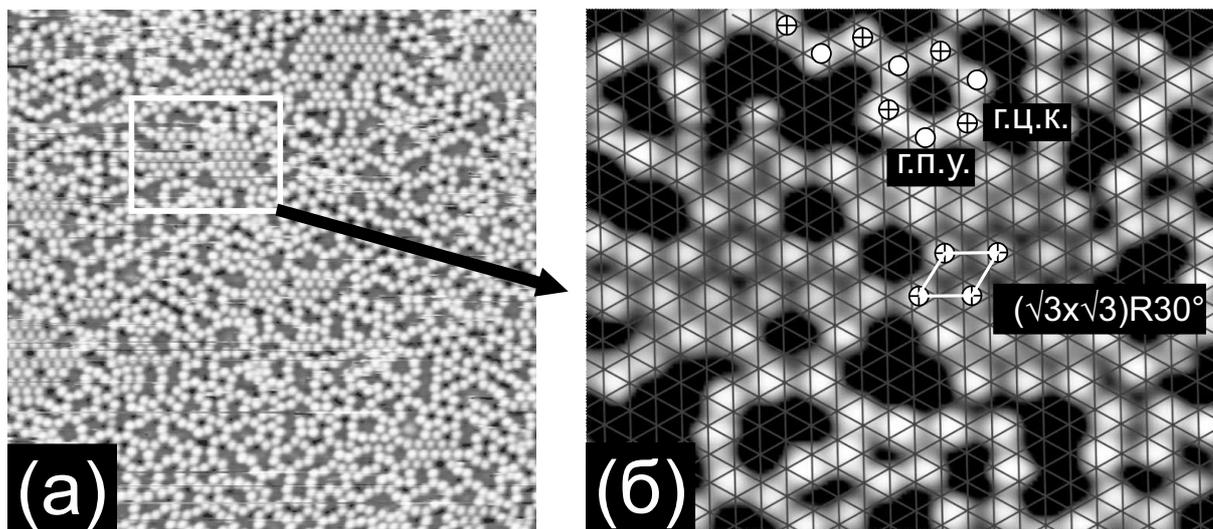


Рисунок 3.23. (а) СТМ-изображение ($250 \times 330 \text{ \AA}^2$, $I_t = 1 \text{ нА}$, $U_s = -500 \text{ мВ}$, $T = 5 \text{ К}$) поверхности $\text{Ag}(111)$, соответствующее степени покрытия хлором 0.26 МС ; (б) фрагмент СТМ-изображения из (а), на которое нанесена сетка, соответствующая решетке подложки $\text{Ag}(111)$. Показаны места адсорбции атомов хлора в островке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (г.ц.к.) и цепочке (г.ц.к.–г.п.у.).

каждого из атомов хлора. Видно, что по мере увеличения степени покрытия в диапазоне $\theta \approx 0.06\text{--}0.145 \text{ МС}$ длина и плотность цепочек из атомов хлора возрастает, при этом атомы хлора избегают формирования островков двумерных структур. Действительно, согласно Рисунку 3.22 маленькие островки со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ начинают формироваться только при $\theta \approx 0.2 \text{ МС}$. На Рисунках 3.22в-е отчетливо проявляется характерное расстояние между соседними цепочками, равное $10\text{--}15 \text{ \AA}$. Отметим, что данные величины согласуются с широким пиком на функции радиального распределения, показанной на Рисунке 3.21б.

3.3.3. Формирование фазы $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$

На Рисунке 3.23а показано СТМ-изображение хлорированной поверхности $\text{Ag}(111)$, соответствующей степени покрытия 0.24 МС . При данной степени покрытия на поверхности сосуществуют как области со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, так и области с цепочками. На Рисунке 3.23б показан увеличенный фрагмент СТМ-изображения, на который нанесена треугольная сетка, узлы которой соответствуют положениям атомов в решетке $\text{Ag}(111)$. Совмещение сетки с СТМ-изображением

было сделано таким образом, чтобы все атомы из доменов $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ оказались в положениях типа г.ц.к., которые, согласно ТФП-расчетам $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ являются предпочтительными для адсорбции атомов хлора на террасе Ag(111). В результате оказалось, что в цепочках половина атомов занимает положения г.ц.к., а другая половина – положения г.п.у. Точное расстояние между г.ц.к. и г.п.у. позициями для грани Ag(111) составляет 4.41 Å (если принять параметр решетки объемного кристалла серебра как 4.09 Å [209]), что согласуется с межатомными расстояниями в цепочках, измеренными на экспериментальных СТМ-кадрах на Рисунках 3.21 и 3.23.

3.3.4. Объяснение наблюдения anomalно малых расстояний в одноатомных цепочках хлора

Таким образом, для системы Cl/Ag(111) экспериментально зафиксированы anomalно малые расстояния Cl–Cl, равные 4.4 Å (в сравнении с величиной 5.0 Å, характерной для расстояний г.ц.к.–г.ц.к. в фазе $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$), а также тенденция к формированию цепочечных структур. Оба факта указывают на специфический характер взаимодействия между атомами хлора на поверхности Ag(111), и/или, возможно, на локальную реконструкцию подложки.

Для объяснения появления anomalно малых расстояний были проведены ТФП-вычисления с использованием PAW потенциалов [208] и PBE обменно-корреляционного функционала [175]. Энергия отсечки составляла 400 эВ. Для моделирования поверхности Ag(111) использовалась пластина, состоящая из четырех слоев серебра, два нижних слоя которой были фиксированы, а атомы двух верхних слоев могли релаксировать. Интегрирование зоны Бриллюэна выполнялось с использованием сетки Монкхорста-Пэка (Monkhorst-Pack) [178], соответствующей $(3 \times 3 \times 1)$ сетке в элементарной ячейке $(6 \times 3\sqrt{3})$ поверхности Ag(111). Вакуумный промежуток между пластинами составлял 15 Å. Энергия адсорбции определялась по формуле (2.22).

Таблица 3.4. Энергии адсорбции атома хлора на поверхности Ag(111).

Положение	E_{ads} (эВ/атом)
г.ц.к.	-1.581
г.п.у.	-1.571

Ранее в работах [241–245] на основании ТФП-расчетов были определены значения энергии адсорбции атомов хлора, занимающих различные симметричные положения на поверхности Ag(111). Было установлено, что адсорбция в положение г.ц.к. является наиболее выгодным по сравнению с адсорбцией в положения г.п.у., мостиковое и над атомом. Следует отметить, что величины энергии адсорбции в положения г.ц.к. и г.п.у. очень близки. Отметим, что большинство выполненных ранее расчетов проводились с использованием ячейки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, что соответствует плотному 2D слою хлора. В данной работе использовалась ячейка большего размера $6 \times 3\sqrt{3}$, что позволило более адекватно описывать адсорбцию хлора при низкой степени покрытия. Согласно данным, представленным в Таблице 3.4, разница в энергии адсорбции для положений г.ц.к. и г.п.у. составляет 10 мэВ.

На Рисунке 3.24 показаны конфигурации из двух атомов хлора, адсорбированных на поверхности Ag(111) в положения г.ц.к. и/или г.п.у., соответствующие различным межатомным расстояниям. Видно, что конфигурации г.ц.к.–г.п.у. (4.47 \AA) (б) и г.ц.к.–г.ц.к. (5.10 \AA) (в) являются энергетически выгодными. Однако, одинаковая величина энергии адсорбции для обеих конфигураций представляет интерес, так как лучшая энергия адсорбции для одного атома хлора соответствует положению г.ц.к. (Таблица 3.4).

На следующем этапе была вычислена полная энергия парного взаимодействия ΔE_{pair} , определяемая по формуле (2.25). На Рисунке 3.25а показана двумерная карта парных взаимодействий между атомами хлора на поверхности Ag(111). Центральный атом помещен в положение г.ц.к. и обозначен черным цветом. Раз-

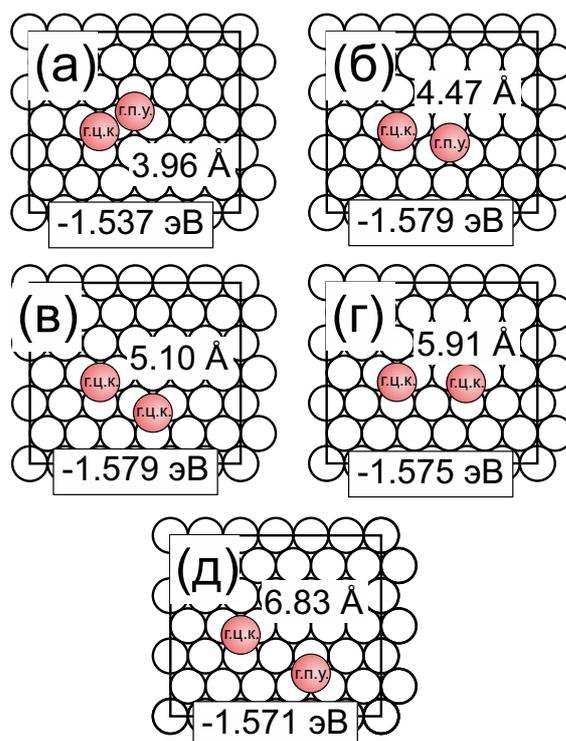


Рисунок 3.24. Энергии адсорбции, вычисленные для различных конфигураций из двух атомов хлора на поверхности $\text{Ag}(111)$. Указанные для каждой из конфигураций межатомные расстояния соответствуют теоретическим значениям для объемного кристалла золота $a_0=4.17 \text{ \AA}$ (табличная величина 4.09 \AA [209]).

личным значениям энергии взаимодействия соответствуют различные цвета кругов, обозначающих возможные положения второго атома (г.ц.к. и г.п.у.). На Рисунке 3.25б построена зависимость ΔE_{pair} от межатомного расстояния $\text{Cl}-\text{Cl}$.

Для расстояний, меньших чем 4.47 \AA , характерно сильное отталкивание. Согласно Рисунку 3.25 вокруг центрального атома существует кольцо притяжения с радиусом $\approx 4.47 \text{ \AA}$. За пределами кольца притяжения находится область отталкивания, соответствующая расстояниям $\geq 5 \text{ \AA}$. На Рисунке 3.25б этой области соответствует барьер для расстояний $5-8 \text{ \AA}$. Данный интервал соответствует провалу в функции радиального распределения атомов, полученную в результате анализа СТМ-изображений (Рисунок 3.21б). Слабое притяжение, обнаруженное для расстояния 4.47 \AA , позволяет объяснить одинаковые значения энергии адсорбции для расстояний $\text{Cl}-\text{Cl}$, равных 4.47 \AA и 5.10 \AA (см. Рисунок 3.24б,в), несмотря на разницу в энергии адсорбции отдельного атома хлора в положениях г.ц.к. и г.п.у.

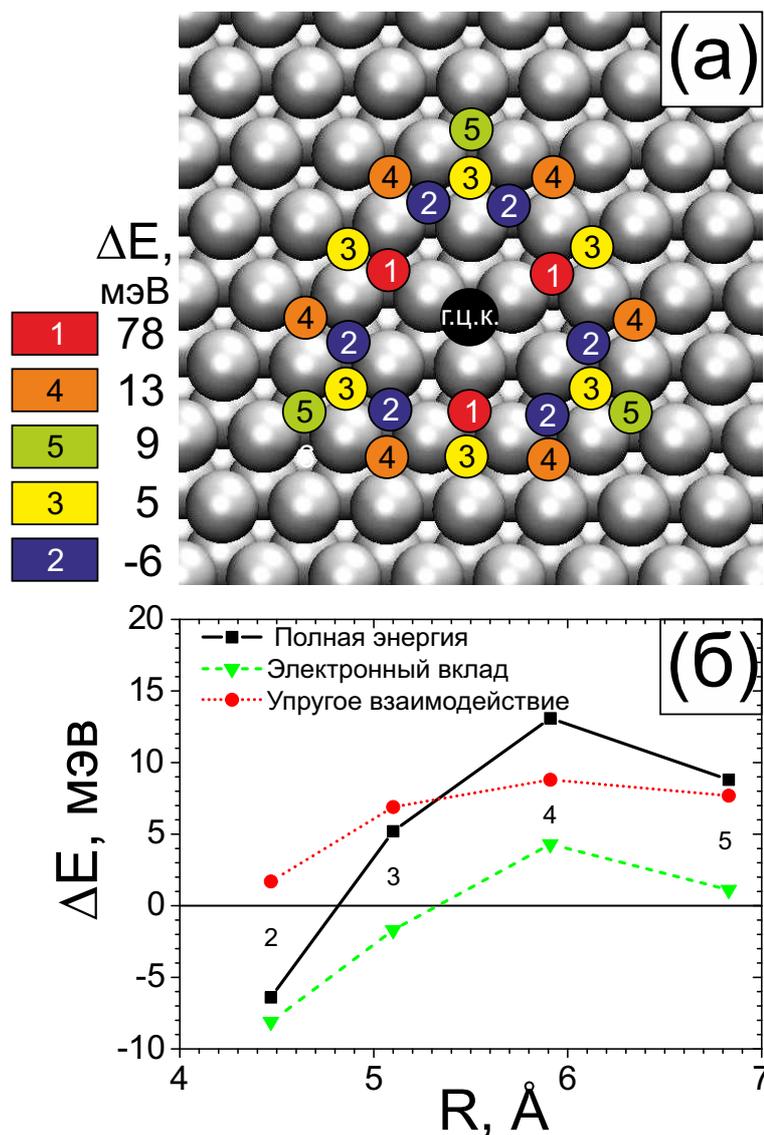


Рисунок 3.25. (а) Двумерная карта парной энергии взаимодействия (ΔE_{pair}) вокруг атома хлора (черный круг), адсорбированного в положение г.ц.к. на грани Ag(111); (б) Зависимости полной энергии парного взаимодействия (сплошная черная линия) и ее электронной части (зеленая прерывистая линия) от межатомного расстояния между атомами хлора на поверхности Ag(111). Вклад от упругого взаимодействия (линия из красных точек) вычислялась как разность между полной энергией парного взаимодействия и её электронной составляющей. Числа в (б) соответствуют местам адсорбции, указанных в (а).

(Таблица 3.4).

Модуляция в энергии парного взаимодействия может быть связана с непрямыми взаимодействиями через подложку, в которых часто выделяют упругую и электронные составляющие [212]. Отделить вклад упругого взаимодействия от электронного возможно, используя ТФП-расчеты. Для этого необходимо прове-

Таблица 3.5. Энергии парного взаимодействия между двумя атомами хлора на поверхности Ag(111), вычисленные для конфигураций г.ц.к.–г.п.у. (4.47 Å) и г.ц.к.–г.ц.к. (5.10 Å) on Ag(111) при учете полной релаксации подложки, а также в случае её «замороживания» .

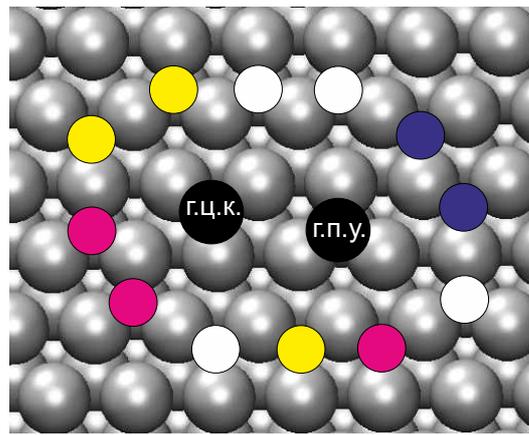
Положения	ΔE_{pair} , мЭВ	
	Атомы подложки	
	полная релаксация	«замороженная» подложка
г.ц.к.–г.п.у. (4.47 Å)	-7	-8
г.ц.к.–г.ц.к. (5.10 Å)	4	-2

сти вычисления, «заморозив» атомы золота в положениях, соответствующих чистой поверхности, то ΔE_{pair} будет содержать только электронную составляющую, в то время как упругое взаимодействие будет подавлено. На Рисунке 3.25б и в Таблице 3.5 показаны результаты такого вида расчетов.

Следует отметить, что упругая составляющая для всех рассмотренных расстояний Cl–Cl, приводит к отталкиванию (см. Рисунок 3.25б). Похожая тенденция наблюдалась в теоретических исследованиях латерального взаимодействия между двумя адсорбированными в системах Cu/Cu(111) and Al/Al(111) [211]. Как было установлено для данных систем, вклад упругой составляющей незначителен в полное взаимодействие между атомами [211] для всех исследованных межатомных расстояний. В случае Cl/Ag(111) упругое взаимодействие достаточно существенно для расстояний, превышающих 5.10 Å, приводя к изменению характера полного взаимодействия с притяжения на отталкивание. В тоже время вклад упругого взаимодействия для расстояния 4.47 Å очень мал, что позволяет говорить только об электронной составляющей в не прямое взаимодействие между атомами хлора.

3.3.5. Объяснение формирования цепочечных структур

Для рассмотрения процесса формирования цепочек была выбрана пара атомов хлора в конфигурации г.ц.к.–г.п.у. (4.47 Å), после чего вычислялась энергия адсорбция третьего атома хлора в различные положения вокруг исходной пары.



E_{ads} , эВ	
(а)	(б)
	-1.565 -1.553
	-1.574 -1.571
	-1.575 -1.578
	-1.583 -1.585

Рисунок 3.26. Двумерная карта, показывающая энергию адсорбции третьего атома хлора, помещенного в различные положения вокруг пары г.ц.к.–г.п.у. на грани Ag(111). Столбец (а) соответствует полностью релаксированной системе, а столбец (б) – «замороженной» подложке.

Третий атом помещался на расстояния 4.47 и 5.10 Å от одного из атомов пары. На Рисунке 3.26 графически показаны энергии адсорбции третьего атома хлора в зависимости от его положения относительно пары атомов г.ц.к.–г.п.у. Из Рисунка 3.26 видно, что цепочечная конфигурация с межатомными расстояниями 4.47 Å более выгодная, чем компактная конфигурация, а также чем цепочка с большим межатомным расстоянием. «Замораживание» подложки не приводит к заметным отличиям. Следовательно можно заключить, что цепочечная конфигурация может быть связана с непрямым электронным взаимодействием.

Заключение к ГЛАВЕ 3

1. Таким образом, адсорбция хлора на поверхность Au(111) и последующее охлаждение до 110 К приводит к формированию специфических атомных структур при низкой степени покрытия. Вначале атомы хлора формируют одноатомные цепочки в г.ц.к. доменах реконструированной поверхности Au(111), причем межатомное расстояние в цепочках оказывается аномально малым и составляет 3.8 Å. При степени покрытия ≈ 0.12 МС реконструкция, характерная для чистой грани Au(111), исчезает, оставляя на поверхности квазигексагональную нанопористую структуру из атомов хлора с периодом ≈ 35 Å. При увеличении степени покрытия наблюдается уменьшение среднего периода нанопористой структуры и её постепенное превращение в простую соразмерную структуру $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ при 0.33 МС. На основании теоретических и экспериментальных исследований было установлено, что в системе Cl/Au(111) определяющую роль в формировании поверхностных структур играет не прямое упругое взаимодействие через искажение решетки подложки. Данное взаимодействие ответственно за проявление аномально-малых расстояний, за формирование цепочек, а также за формирование упорядоченной нанопористой структуры.

2. Таким образом, установлено, что на субмонослойной стадии адсорбции хлора на грань Cu(111) преобладает тенденция к формированию цепочечных структур. В одноатомных цепочках атомы хлора поочередно занимают г.ц.к.–г.п.у. позиции, находясь на расстоянии друг от друга 3.9 Å. Данная величина существенно меньше, чем (4.4 Å) в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. На основании ТФП-моделирования установлено, что за аномально короткими Cl–Cl межатомными расстояниями в цепочках ответственно не прямое взаимодействие через электронную подсистему подложки.

3. Таким образом, атомы хлора, адсорбированные на поверхности Ag (111), при субмонослойных покрытиях (< 0.33 МС) формируют квазиодномерные цепочки. Экспериментально установлено, что межатомные расстояния Cl–Cl в це-

почках ($\approx 4.4 \text{ \AA}$) меньше, чем в более плотной фазе $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, наблюдаемой при покрытии 0.33 МС. На основании ТФП-моделирования, можно предположить, что важную роль в формировании подобных цепочечных структур могут играть не прямые взаимодействия через подложку - Ag(111).

Следует также отметить, что согласно ТФП-расчетам энергия адсорбции для конфигураций г.ц.к.–г.п.у. и г.ц.к.–г.ц.к. совпадает (см. Рисунок 3.24). Однако, на начальной стадии адсорбции вплоть до степени покрытия ≈ 0.2 МС в эксперименте не наблюдается сосуществование данных конфигураций (в отличие от систем Cl/Au(111), Cl/Cu(111)). В этой связи для системы Cl/Ag(111) нельзя исключать другой механизм формирования цепочек с короткими расстояниями, связанный, например, с локальной реконструкцией поверхности. Основанием для такого рода рассуждений являются результаты расчетов энергии адсорбции атомов хлора вблизи вакансии и на ступени, приведенные в работе [241]. Согласно данному расчету адсорбция хлора вблизи таких дефектов более выгодна, чем на террасе. Данный подход может быть применен для объяснения возникновения пар атомов, разделенных расстоянием $\approx 4.4 \text{ \AA}$. Действительно, если в модели на Рисунке 3.24б удалить один атом серебра между атомами хлора, то в результате один атом хлора останется в положении г.ц.к.-вблизи вакансии, а другой будет занимать положение, похожее на положение на краю атомной ступени [241]. Для того, чтобы данная модель имела право на существование необходимо объяснить происхождение вакансий на поверхности Ag(111). Прямой расчет по удалению атома серебра показывает, что для этого требуется энергия ≈ 1.6 эВ [241, 242, 246]. Однако, как следует из работы [246] в присутствии хлора данная величина может быть снижена до 0.16 эВ. В этом свете, предложенный подход не кажется нереалистичным.

Результаты данной главы опубликованы в работах [109, 247–250].

Глава 4

Фазовые переходы типа «соразмерная-несоразмерная фаза»

4.1. Введение

В 1970-80х годах было опубликовано большое количество теоретических статей, посвященных фазовым переходам типа «соразмерная-несоразмерная фаза» (С-Н) в двумерных системах [2–4]. Согласно теории, переход из соразмерной в несоразмерную фазу происходит через формирование доменных стенок (ДС) [1].

Впервые экспериментально существование доменных стенок было продемонстрировано дифракционными методами, проведенных для адсорбции благородных газов на поверхности графита [7, 70, 71] и металлов [27]. Позднее, доменные стенки были обнаружены во многих других физсорбированных и хемосорбированных слоях [36, 38, 251, 252]. Изобретение сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) открыло возможность исследовать структуру поверхности в реальном пространстве на атомном уровне. Начиная с 1990-х годов, СТМ начал применяться для структурных исследований физсорбированных монослоев [253, 254], однако, число статей с новыми деталями переходов из соразмерной в несоразмерную фазу остается небольшим [36, 251, 252], в результате чего, механизм перехода на атомном уровне оставался практически неисследованным.

В данной ГЛАВЕ представлены результаты на атомном уровне фазовых переходов типа «соразмерная-несоразмерная фаза» (С-Н) в монослоях галогенов (Cl, I), адсорбированных на различные монокристаллические грани г.ц.к. металлов (Ag, Cu), выполненные с использованием сканирующей туннельной микроскопии. Следует также отметить, что в отличие от случая физсорбированных газов, фазовые переходы в слоях галогенов на поверхности металлов могут быть изучены методами ДМЭ, СТМ и при комнатной температуре образца.

4.2. Монослои галогенов на грани (111) г.ц.к. металлов

4.2.1. Система Cl/Ag(111)

4.2.1.1. Введение в систему Cl/Ag(111)

В данном разделе представлены результаты исследования структурных фазовых переходов типа «соразмерная-несоразмерная фаза» в монослое хлора, адсорбированном на поверхность Ag(111).

Все эксперименты были проведены в многокамерной установке (Установка 2, ГЛАВА 2), имевшей в своем составе низкотемпературный СТМ (Omicron LT STM, 5–77 К) и дифрактометр медленных электронов. Адсорбция молекулярного хлора проводилась через капилляр, расположенный перед поверхностью образца. Для подготовки образца Ag(111) использовались циклы ионного травления (Ar^+ , 1 кэВ) и отжига до температуры 800 К. Температура образца при адсорбции варьировалась в диапазоне 130-300 К.

На Рисунке 4.1 представлена серия дифракционных картин, полученная в ходе последовательной адсорбции Cl_2 на поверхность Ag(111) при 300 К. Первая картина ДМЭ, формируемая на начальной стадии, соответствует «диффузной» картине ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, наблюдавшейся ранее во многих работах [57, 58, 65, 73, 74, 240] (Рисунок 4.1б). Дальнейшая адсорбция хлора приводит к формированию «сложной» дифракционной картины, состоящей из множества пятен, вокруг положений (3×3) [57, 58, 65, 73, 74, 240] (Рисунки 4.1в,г). Как будет показано в следующей ГЛАВЕ, такая картина ДМЭ обусловлена формированием небольших антифазных доменов с локальной реконструкцией (3×3) [255, 256].

На Рисунке 4.2 представлена серия ДМЭ изображений, полученная при адсорбции хлора на поверхность Ag(111) при температуре 130 К. На начальной стадии адсорбции формируется четкая картина дифракции ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° (Рисунок 4.2б). Увеличение покрытия хлором приводит к уширению и последующему расщеплению пятен $\sqrt{3}$ в треугольники из 6 пятен, в соответствии с ранее опубли-

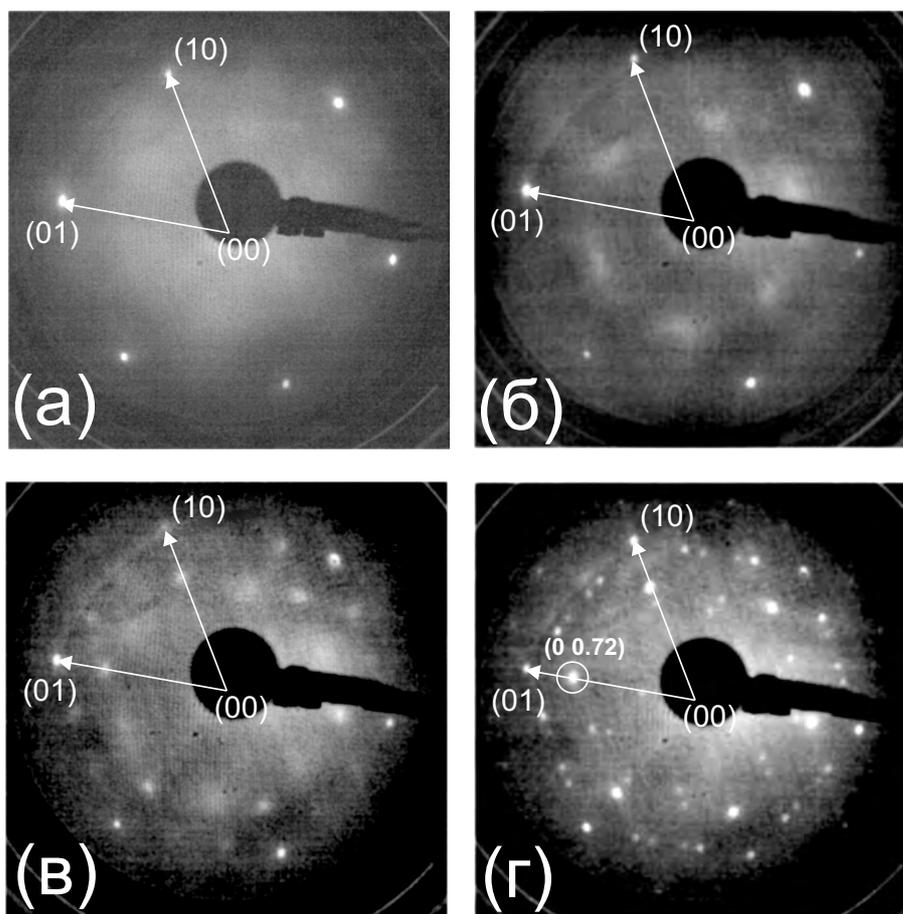


Рисунок 4.1. Картины дифракции медленных электронов ($E_0 = 90$ эВ), полученные в ходе постепенной (ступенчатой) адсорбции Cl_2 на грань (111) серебра при 300 К. Обозначены вектора обратной решетки $\text{Ag}(111)$. (а) чистая поверхность $\text{Ag}(111)-(1 \times 1)$; (б) «диффузная» картина $\text{Ag}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$; (в) проявление «сложной» картины (расщепленная 3×3) при покрытиях близких к насыщению; (г) отчетливая «сложная» картина (расщепленная 3×3), соответствующая насыщенному монослойному покрытию хлора.

ликованными данными *Шард и др.* [58] (Рисунок 4.2в).

При некоторой критической степени покрытия (см. Рисунок 4.2г) на ДМЭ картине появляются пятна, соответствующие положениям 0.72 в обратной решетке $\text{Ag}(111)$. Дальнейшая экспозиция Cl_2 приводит к уменьшению интенсивности пятен, образующих треугольники, и проявление пятен от «сложной» картины, соответствующей реконструкции (3×3) (Рисунки 4.2д,е).

Следует отметить, что нагрев хлорированной поверхности $\text{Ag}(111)$ со 130 К до 300 К приводит к разупорядочиванию слоя адсорбата. При этом, если исходная поверхность демонстрировала картину ДМЭ $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, то нагрев приводил

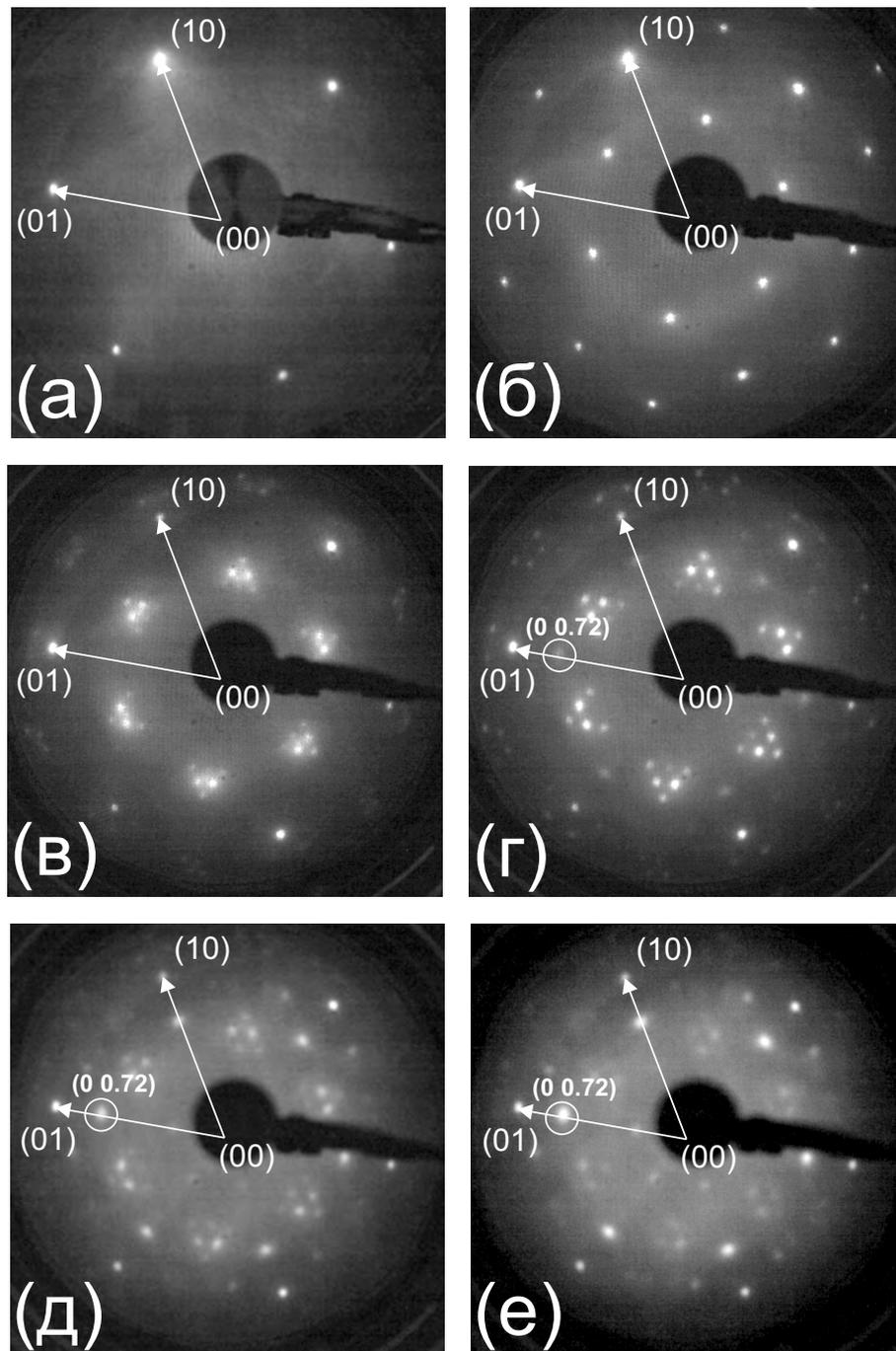


Рисунок 4.2. Картины дифракции медленных электронов ($E_0 = 90$ эВ), полученные в ходе постепенной (ступенчатой) адсорбции Cl_2 на грань (111) серебра при 130 К. Показаны вектора обратной решетки $\text{Ag}(111)$. (а) чистая поверхность $\text{Ag}(111)-(1 \times 1)$; (б) отчетливая картина $\text{Ag}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$; (в) картина с треугольниками из шести пятен; (г)-(д) сосуществование картины с треугольниками и «сложной» картины (расщепленная (3×3)); (е) резкая «сложная» картина (расщепленная (3×3)), соответствующая насыщенному монослойному покрытию хлора.

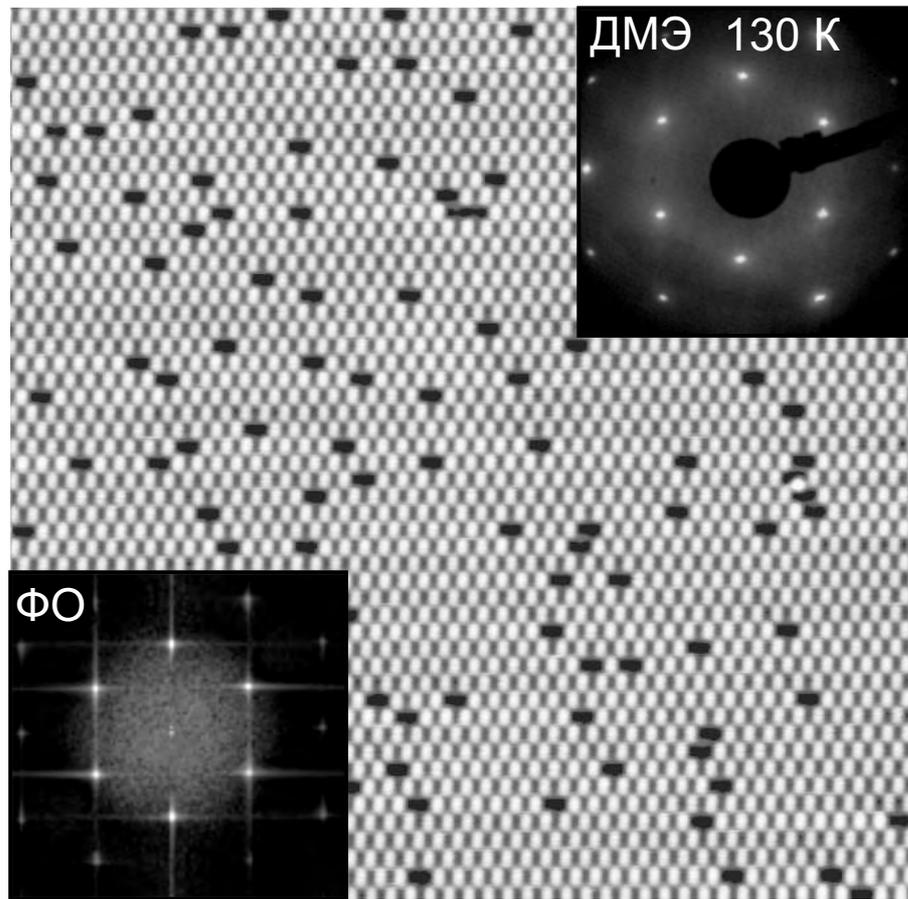


Рисунок 4.3. СТМ-изображение ($250 \times 250 \text{ \AA}^2$, $I_t = 1 \text{ нА}$, $U_s = -500 \text{ мВ}$, $T = 5 \text{ К}$) фазы $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, полученное для степени покрытия $\theta \approx 0.32 \text{ МС}$. Фурье-образ и картина дифракции представлены в левом нижнем и правом верхнем углу, соответственно.

к полному исчезновению пятен адсорбата. Если исходной структуре соответствовала картина ДМЭ, содержащая треугольники из 6 пятен, то нагрев приводил к формированию слабой «диффузной» картины $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Заметим, что в обоих случаях переход является обратимым. Принимая во внимание, что упорядочение слоя хлора на поверхности $\text{Ag}(111)$ происходит при низких температурах ($< 195 \text{ К}$) [58], дальнейшая адсорбция хлора проводилась при температуре 130 К . Это позволило отслеживать структуру поверхности с использованием ДМЭ перед проведением СТМ - измерений.

4.2.1.2. Локальное сжатие решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$

На Рисунке 4.3 представлено СТМ-изображение (5 К) хлорированной поверхности серебра, соответствующее картине ДМЭ $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. На изоб-

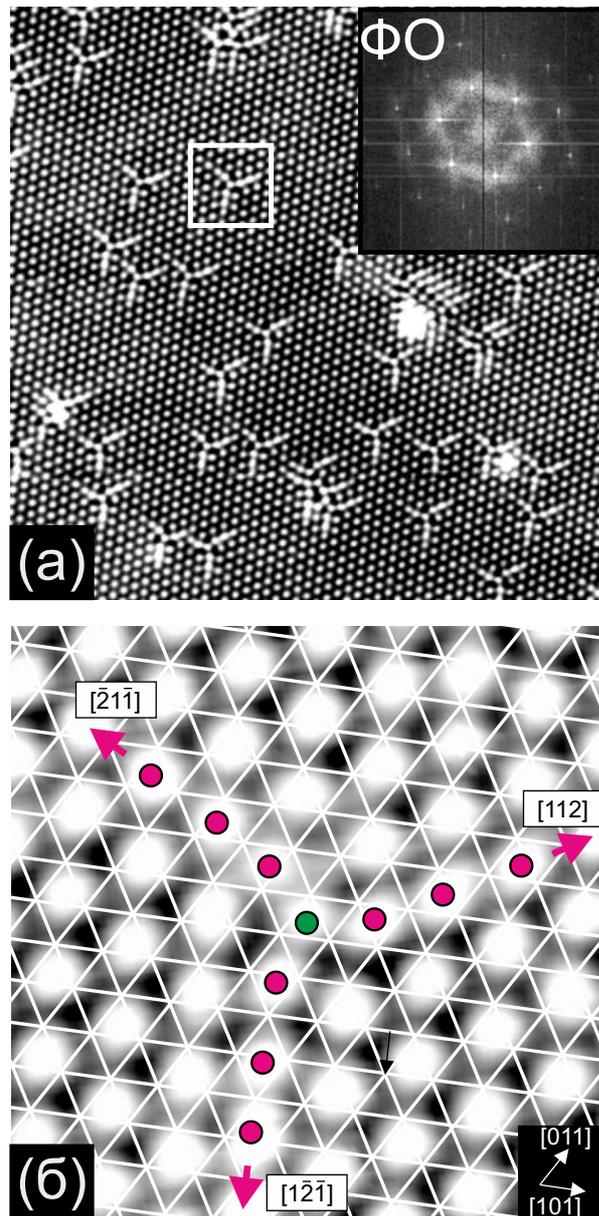


Рисунок 4.4. (а) СТМ-изображение ($330 \times 330 \text{ \AA}^2$, $I_t = 2.8 \text{ нА}$, $U_s = -60 \text{ мВ}$, $T = 5 \text{ К}$), полученное для степени покрытия хлором $\theta \approx 0.34 \text{ МС}$. На вставке приведен фурье-образ. (б) СТМ-изображение с высоким разрешением решетки хлора с наложенной сеткой, узлы которой соответствуют решетке $\text{Ag}(111)$. Дефект внедрения в решетку $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-Cl}$ (дополнительный атом хлора) показан зеленым кружком, а атомы, формирующие краудион показаны фиолетовыми кружками.

ражении отчетливо видна гексагональная атомная структура с периодом около 5 \AA , что позволяет ее интерпретировать как простую соразмерную решетку хлора $\text{Ag}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-Cl}$ с одним атомом хлора на элементарную ячейку и степенью покрытия 0.33 МС (монослой). Темные впадины в атомной решетке на Рисунке 4.3 могут быть интерпретированы как отсутствие атома хлора. Согласно

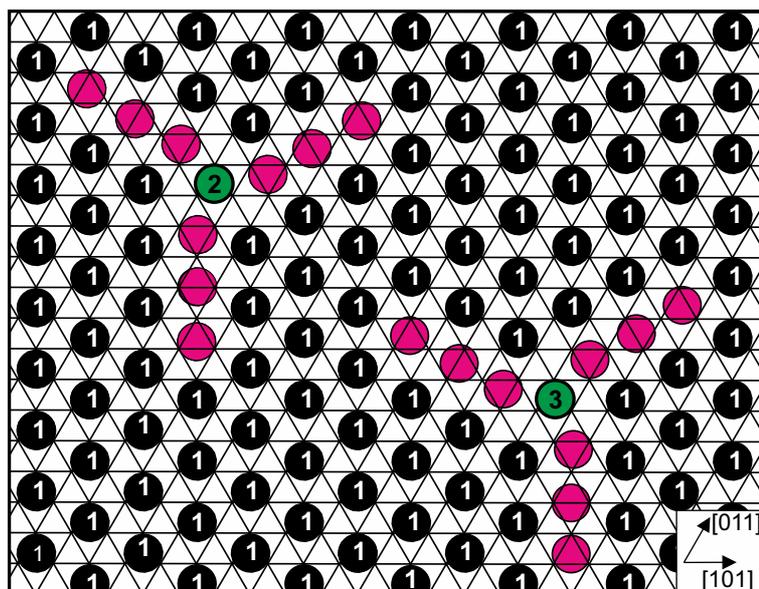


Рисунок 4.5. Модельный рисунок, доказывающий существование двух типов двумерных краудионов в решетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-Cl}$, отличающихся хиральностью. Решетка $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ сформирована атомами «1». В центрах краудионов атомы хлора (показаны зеленым цветом) принадлежат к двум другим подрешеткам $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$: «2» и «3». Атомы, показанные фиолетовыми кружками, смещены из симметричных положений и формируют лучи краудионов, видимые на СТМ-кадрах.

но ТФП-вычислениям [241], атомы хлора в решетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ занимают на поверхности серебра (111) в положения с симметрией третьего порядка: г.ц.к. или г.п.у. - позиции. В межатомное расстояние Cl–Cl в решетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (5.0 Å) оказывается заметно выше диаметра Ван-дер-Ваальса хлора (3.6 Å), что свидетельствует о возможности сжатия монослоя хлора при дальнейшем увеличении степени покрытия. Механизм сжатия и представляет собой фундаментальный интерес.

На Рисунке 4.4а представлено СТМ-изображение, записанное с атомным разрешением, соответствующее степени покрытия 0.34 МС. Хотя на дифракционной картине и фурье-образе СТМ-изображения пятна в положениях $\sqrt{3}$ остаются четкими, в реальном пространстве на СТМ-изображении появляются новые объекты, похожие на звезды с тремя лучами, параллельными направлениям $\langle 112 \rangle$. В обратном пространстве наличие массива таких объектов приводит к появлению диффузного гексагона на фурье-образе (см. вставку к Рисунку 4.4а).

На Рисунке 4.4б показано увеличенное изображение трех-лучевого объекта,

на которое нанесена сетка, соответствующая решетке серебра (1×1). Наложение сетки делалось таким образом, чтобы атомы хлора вокруг объекта оказались в ямке между тремя атомами серебра с симметрией 3-го порядка. Как видно из Рисунка 4.4, в центре объекта находится дополнительный атом хлора. Этот атом может рассматриваться как дефект внедрения в соразмерной решетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, который может рассматриваться как первый этап локального сжатия монослоя хлора. В направлении лучей межатомные расстояния между атомами хлора несколько уменьшаются, что и приводит к визуальному эффекту типа «звезды». Решетка хлора вокруг дефекта остается соразмерной подложке и не разбивается на отдельные домены.

Таким образом, в работе обнаружен новый объект, который может быть охарактеризован как двумерный (2D) поверхностный краудион. Краудионы исследовались в объемных материалах начиная с 1950-х годов [257, 258]. Существование поверхностных одномерных (1D) краудионов было продемонстрировано сравнительно недавно при исследовании механизма диффузии адатомов на напряженных поверхностях Cu(100) и Pt(100) [259, 260]. В данной работе показано, что система Cl/Ag(111) является уникальной системой, для которой экспериментально доказано существование 2D поверхностного краудиона.

Хотя дополнительный атом в центре краудиона на Рисунке 4.4б занимает положения между тремя атомами серебра, также как и окружающие краудион атомы в решетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, однако он принадлежит к другой подрешетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (обозначенной как «2» на Рисунке 4.5). Следовательно должен существовать и другой тип краудиона, в котором центральный атом принадлежит к подрешетке «3». На Рисунке 4.5 показаны оба типа краудионов, отличающихся хиральностью. Размер краудиона определяется по смещению положений атомов, вызванного дополнительно внедренным атомом. Как следует из Рисунка 4.4б, возмущение затухает на расстоянии от трех до четырех межатомных расстояний, что позволяет оценить размер краудиона как 30 \AA .

4.2.1.3. Формирование доменных стенок

Дальнейшее увеличение степени покрытия хлором ($\theta > 0.34 \text{ ML}$) приводит к расщеплению пятен $\sqrt{3}$ на картинах ДМЭ и формированию треугольников из 6-ти пятен (см. Рисунки 4.2в,г). На СТМ-изображении, соответствующем такой картине ДМЭ, помимо атомной модуляции отчетливо видны полосы с периодом 23 \AA . На СТМ-изображении видно, что существуют три различных направления полос, совпадающих с базовыми направлениями плотноупакованных рядов в решетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Межатомные расстояния, измеренные вдоль полос, составляют (5 \AA) , что соответствует параметру решетки в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Средние расстояния, измеренные для двух других направлений плотноупакованных рядов, оказываются заметно меньше. Данные измерения ясно показывают, что сжатие решетки хлора является одноосным.

Возникновение видимой модуляции на СТМ-изображениях связано с изменением плотности атомных рядов вдоль направления сжатия, а также с модуляцией положения над поверхностью атомов хлора, определяемой различными местами адсорбции. Более плотноупакованные ряды видны на СТМ-изображениях как светлые полосы, а более разреженные - как темные. Межатомные расстояния Cl-Cl, измеренные в темных полосах, оказались равными 5 \AA , что соответствует параметру решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. В середине светлых полос зафиксированы меньшие значения – 4.2 \AA . Таким образом, линейную структуру на СТМ-изображении на Рисунке 4.6а можно рассматривать как массив периодических линейных доменных стенок, разделяющих домены со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Доменным стенкам соответствуют светлые полосы. Фурье-образ СТМ-изображения, представленный на Рисунке 4.6б, содержит характерные треугольники из 6 пятен, аналогичные наблюдаемым на дифракционных картинах. На фурье-образе от одного домена линейной структуры (см. вставку к Рисунку 4.6а) видно расщепление пятен в направлении, перпендикулярном полосам, что свидетельствует об одноосном сжатии монослоя хлора. На Рисунке 4.6в показана схема формирования картины,

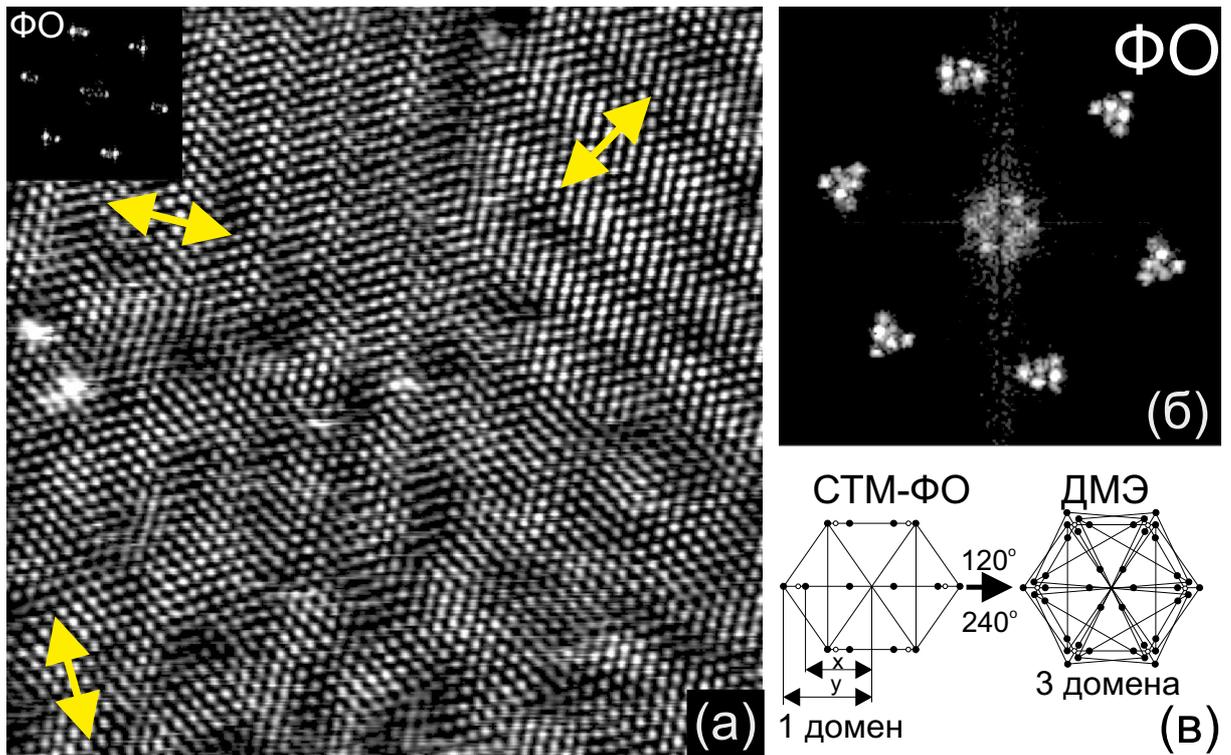


Рисунок 4.6. (а) СТМ-изображение ($250 \times 250 \text{ \AA}^2$; $I_t = 0.25 \text{ нА}$, $U_s = -1 \text{ В}$, $T = 5 \text{ К}$) сжатого монослоя хлора грани $\text{Ag}(111)$. Видны три домена с различными направлениями полос. На вставке представлен фурье-образ для одного домена; (б) Фурье-образ от СТМ-кадра, представленного в (а); (в) Модельный рисунок, объясняющий формирование треугольников на картине дифракции и на фурье-образах СТМ-изображений. Слева показана схема пятен для фурье-образа, свидетельствующего одному из трех возможных ориентаций (0° , 120° , 240°) одноосно сжатого слоя. Положения пятен показаны черными кружками. Белые кружки показывают положения пятен, соответствующих структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Схема справа получена в результате суперпозиции вкладов от всех трех направлений сжатия. Ввиду низкого латерального разрешения дифракционная картина всегда будет соответствовать схеме справа и содержать вклады от участков поверхности с различным направлениям сжатия.

содержащей треугольники из 6-ти пятен в обратном пространстве (как в ДМЭ, так и на фурье-образе СТМ-изображений). Видно, что данная картина формируется при комбинации вкладов от областей с тремя различным направлениями сжатия, развернутыми друг относительно друга на 120° .

Для детального рассмотрения полученных структур на СТМ-изображение линейной структуры хлора была нанесена треугольная сетка, соответствующая атомной решетке подложки $\text{Ag}(111)$ (Рисунок 4.7а). Наложение основывалось на

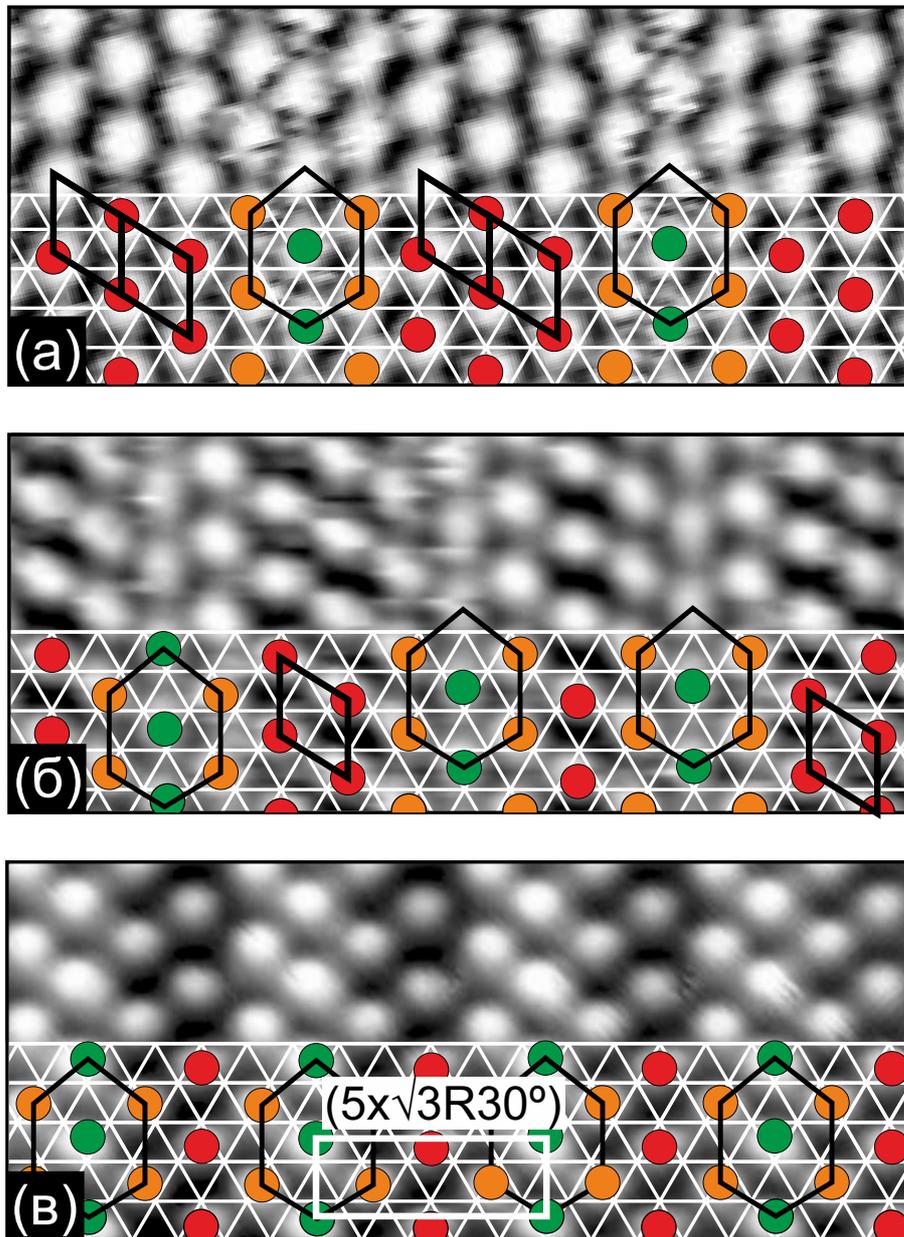


Рисунок 4.7. СТМ-изображения ($57 \times 24 \text{ \AA}^2$, $T = 5 \text{ K}$), соответствующие различным расстояниям между доменными стенками. (а) $l = 8a$; (б) $l = 6.5a$ и $l = 5a$; (в) $l = 5a$. Красными кружками показаны атомы хлора, занимающие позиции между тремя атомами серебра и принадлежащие к доменам $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Атомы, формирующие доменную стенку, показаны зелеными и оранжевыми кружками. Зеленые кружки (в отличие от красных) соответствуют альтернативным положениям между тремя атомами серебра. Оранжевым цветом обозначены атомы, занимающие мостиковые положения.

предположении, что межатомные расстояния вдоль полос точно соответствуют расстояниям в решетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Атомы хлора из середины доменов были помещены в адсорбционные положения в ямке между тремя атомами подложки,

принимая во внимание, что их положения должны соответствовать положениям атомов в решетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (г.ц.к. или г.п.у.). Ввиду близости энергий адсорбции в положения г.ц.к. и г.п.у. [241], идентификация положений г.ц.к. и г.п.у. на СТМ-изображениях не проводилась. Соседние домены $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, формирующие полосы на СТМ-изображении, являются антифазными, причем фазовый сдвиг соответствует линейным сверхплотным доменным стенкам. Доменные стенки на экспериментальном СТМ-изображении не являются резкими, так как каждая стенка состоит из трех атомных рядов, расстояние между которыми оказывается меньше, чем в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Атомы в ряду в середине стенки занимают положения в ямке между тремя атомами подложки (отличающимися от положений атомов в доменах), атомы в двух соседних рядах занимают положения, близкие к мостиковым. Минимальное расстояние хлор-хлор, измеренное на СТМ-изображении, составляет 4.2 Å. Расстояние между доменными стенками на Рисунке 4.7а равно $8a=23.1$ Å (где a - постоянная решетки Ag(111)).

Согласно картинам ДМЭ, показанным на Рисунке 4.2, размер треугольников из шести пятен увеличивается по мере проявления «сложной» картины ДМЭ. Увеличение степени расщепления означает уменьшение расстояния между доменными стенками [261]. Расстояние l между линейными сверхплотными доменными стенками определяется выражением: $l=a(2+1.5 \cdot n)$ ($n=1,2,3...$) [37, 252].

На Рисунке 4.7б представлен фрагмент СТМ-изображения более сжатой фазы, соответствующей комбинации более коротких расстояний между доменными стенками: 18.8 Å ($6.5a$, $n=3$) и 14.5 Å ($5a$, $n=2$). На Рисунке 4.7в представлен фрагмент СТМ-изображения, соответствующий фазе с максимальной степенью сжатия: $l=14.5$ Å ($5a$, $n=2$). Простой анализ СТМ-изображений на Рисунках 4.7б,в показывает, что в случае $l=6.5a$ можно выделить единственную ячейку между стенками. В случае $l=5a$ домен $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ вырождается до единственного атомного ряда (Рисунок 4.7в). Эту структуру можно представить как частично-соразмерную с ячейкой $(5 \times \sqrt{3})$. Степень расщепления на картинах ДМЭ и фурье-образах СТМ-изображений можно описать отношением x/y (см. схему на Рисунке 4.6в), которое

равно $(n+1)/(n+2)$ [262].

Значение параметра расщепления x/y , измеренного на СТМ-изображениях на Рисунке 4.6, оказалось равным 0.83 ± 0.01 , что с хорошей точностью соответствует $n=4$ и расстоянию между доменными стенками $8a=23.1 \text{ \AA}$. Данная величина совпадает с расстоянием, измеренным непосредственно на СТМ-изображениях на Рисунке 4.7а. В случае сверхплотных линейных доменных стенок, их периодичность (l) и степень покрытия (θ) связаны следующим соотношением: $l=a/(3\theta-1)$ [37, 252]. Следовательно, зная степень расщепления можно точно вычислить степень покрытия. В данном случае степень покрытия хлором равна $\theta_{8a}=0.375 \text{ МС}$.

Параметр расщепления x/y , соответствующий максимальному размеру треугольников из шести пятен на картинах ДМЭ, равен 0.76 ± 0.01 . Данное значение воспроизводится с высокой точностью в системе доменных стенок с $n=2$ и $l=5a$ (14.5 \AA), соответствующей локальной степени покрытия $\theta_{5a}=0.40 \text{ МС}$. Этот факт означает, что одноосное сжатие решетки хлора заканчивается на структуре ($5 \times \sqrt{3}R30^\circ$), показанной на Рисунке 4.7в.

4.2.1.4. Конденсация краудионов в доменные стенки

При промежуточных степенях покрытий ($\theta < 0.37 \text{ МС}$) краудионы и доменные стенки сосуществуют на поверхности (Рисунок 4.8а). В ходе эксперимента было установлено, что при определенных параметрах сканирования ($I_t=2 \text{ нА}$, $U_s \approx +2 \text{ В}$) проявляется повышенный контраст на СТМ-изображениях, в результате чего краудионы становятся видимыми как темные точки, а доменные стенки - как темные линии (Рисунок 4.8б). Подобный контраст делает возможным наблюдать за фазовым переходом «соразмерная-несоразмерная фаза» на кадрах большего размера с высокой скоростью сканирования.

На Рисунке 4.9 представлена серия СТМ-изображений ($1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$), записанная при последовательном увеличении степени покрытия хлором в диапазоне от 0.34 до 0.40 МС. Для формирования областей с различной степенью покры-

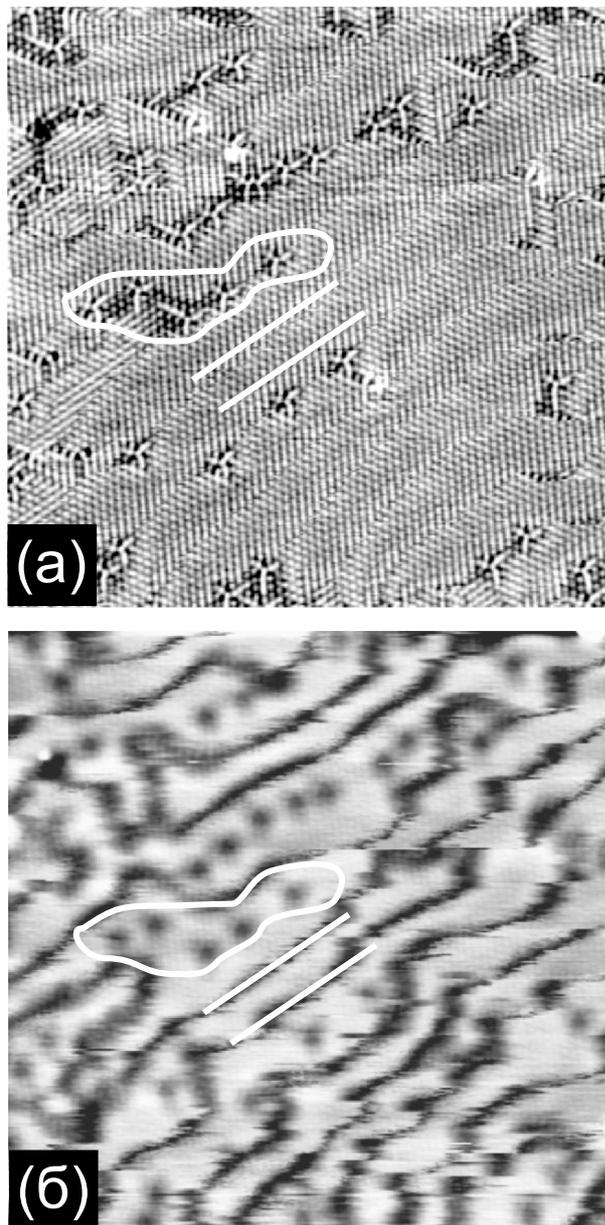


Рисунок 4.8. Зависимость контраста на СТМ-изображении ($330 \times 330 \text{ \AA}^2$, $T = 5 \text{ K}$), записанного для одной и той же области на хлорированной поверхности $\text{Ag}(111)$, от параметров сканирования. (а) $I_t = 2.9 \text{ nA}$, $U_s = -48 \text{ mV}$, (б) $I_t = 2.9 \text{ nA}$, $U_s = +1980 \text{ mV}$. Видно, что в (б) краудионы визуализируются как темные пятна, а доменные стенки – как темные линии.

тия использовалась зависимость коэффициента прилипания хлора к поверхности серебра [73]. Образец охлаждался до температуры 130 K при помощи холодного «пальца», прижатого к одной стороне держателя образца. Оказалось, что создаваемый таким образом градиент температуры на образце был достаточен для создания градиента покрытия хлором. Следовательно, для записи СТМ-изображений, представленных на Рисунке 4.9, было достаточно передвигать иглу в другое место

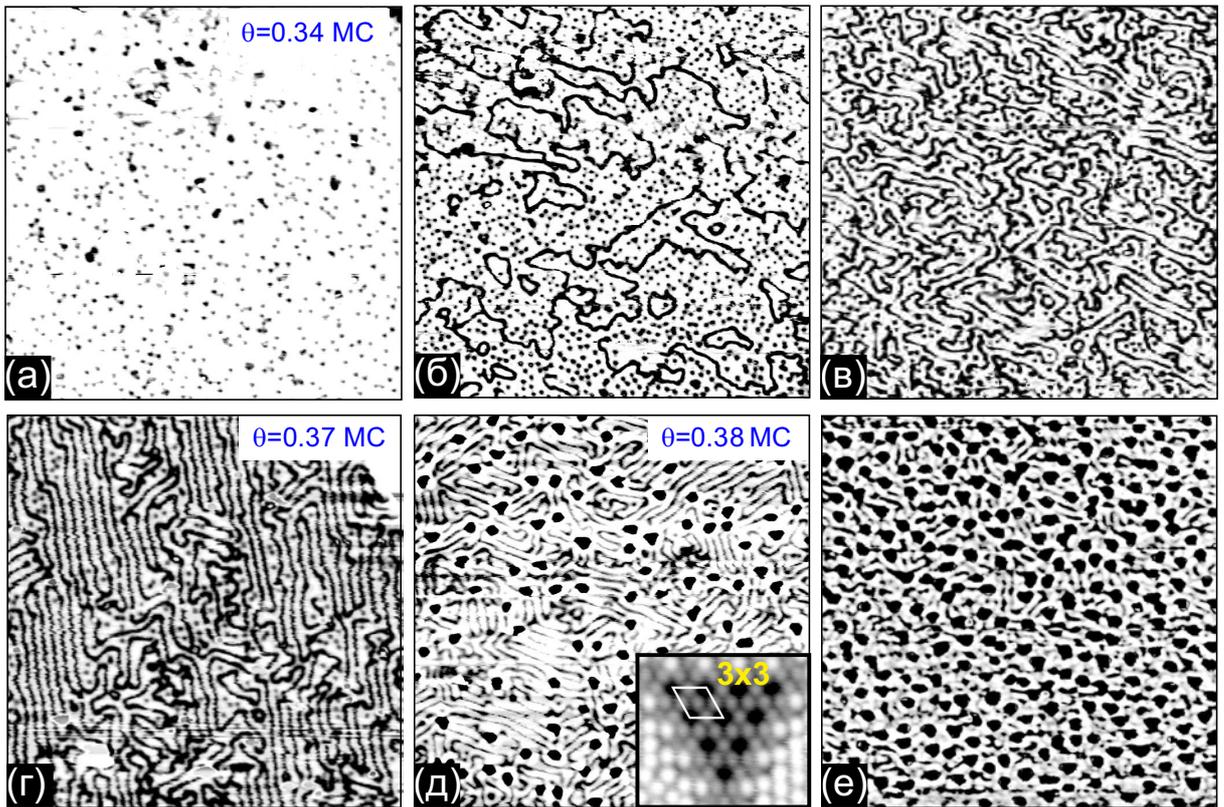


Рисунок 4.9. СТМ-изображения ($1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$, $I_t = 2.9 \text{ нА}$, $U_s = +1980 \text{ мВ}$, $T = 5 \text{ К}$), записанные с высоким контрастом, соответствующие постепенно увеличивающейся степени покрытия хлором в диапазоне $0.34 < \theta < 0.40 \text{ ML}$. (а) 2D газ краудионов; (б)-(в) конденсация краудионов в доменные стенки; (г) к $\theta \approx 0.37 \text{ ML}$ доменные стенки выстраиваются в прямые линии (кристаллизация); (д)-(е) происходит зародышеобразование новой фазы (3×3) (темные треугольники), при этом происходит уменьшение расстояния между доменными стенками. На вставке к (д) показано СТМ-изображение островка (3×3), записанное с атомным разрешением.

на поверхности образца.

По СТМ-изображениям на Рисунке 4.9 можно описать фазовый переход. На первом этапе сжатия структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ на поверхности присутствуют только краудионы. Данная ситуация представлена на Рисунке 4.9а и соответствует степени покрытия 0.34 ML (величина степени покрытия может быть получена напрямую из СТМ-изображения путем пересчета числа краудионов). При некоторой критической плотности краудионов (приблизительно соответствующих ближайшему расстоянию между ними в 20 \AA) появляются новые объекты - доменные стенки, которые возникают в виде петель. По мере повышения степени покрытия происходит увеличение длины петлевых линий. По мере повышения плотно-

сти доменных стенок, число краудионов уменьшается. Согласно Рисункам 4.9б,в расстояния между краудионами, краудионами и доменными стенками, а также между доменными стенками приблизительно равны 20 \AA , что свидетельствует о существовании отталкивания между перечисленными объектами. На СТМ-изображении, представленном на Рисунке 4.9в, суммарная длина доменных стенок достаточно велика, однако, упорядочение доменных стенок при данной степени покрытия только начинается. Упорядочение доменных стенок в прямые параллельные линии происходит в областях, где полностью исчезли все краудионы. Расстояния между параллельными доменными стенками, измеренные на СТМ-изображениях, оказываются равными $20\text{-}25 \text{ \AA}$. При степени покрытия 0.37 МС (оцениваемой по периоду доменных стенок) почти все краудионы исчезают, при этом на СТМ изображениях присутствуют большие области с параллельными линейными доменными стенками (Рисунок 4.9г).

При степени покрытия $\theta > 0.38 \text{ МС}$ (Рисунок 4.9г) на СТМ-изображениях появляются треугольные островки с реконструкцией 3×3 , подробно описанной в ГЛАВЕ 5 и работе [256]. Островки 3×3 разрушают порядок в решетке доменных стенок. Действительно, теперь линии доменных стенок имеют тенденцию заканчиваться на островках 3×3 (Рисунок 4.9д). При дальнейшем увеличении степени покрытия решетка доменных стенок разбивается на сегменты между островками с реконструкцией 3×3 (Рисунок 4.9е). В конце концов система доменных стенок вырождается в одноосносжатую квазигексагональную решетку. В насыщении, нереконструированная часть поверхности исчезает, оставляя на поверхности две реконструкционные фазы: домены (3×3) и кластеры Ag_3Cl_7 [255, 256].

4.2.1.5. Микроскопический механизм перехода от краудионов к доменным стенкам

Таким образом, в данном разделе установлено, что двумерный (2D) газ краудионов конденсируется в доменные стенки. Так как на начальной стадии перехода

доменные стенки неупорядочены, их можно рассматривать как жидкость доменных стенок. Увеличение числа атомов хлора на поверхности вызывает кристаллизацию жидкости доменных стенок в упорядоченную решетку, т.е. формирование кристаллической фазы доменных стенок.

Особый интерес представляет собой микроскопический механизм перехода от краудионов к доменным стенкам. На Рисунке 4.10 показаны СТМ-изображения интересного объекта, образованного в результате агломерации краудионов и обозначенного как «1». Наложение сетки, соответствующей атомной решетки подложки, показало, что в ядре объекта присутствуют три атома хлора с межатомными расстояниями 5 \AA (постоянная решетки структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$), занимающими положения в ямках между тремя атомами подложки. Однако атомы в ядре принадлежат к другой подрешетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, чем окружающие объект атомы хлора. Данные наблюдения позволяют интерпретировать объект такого типа как зародыш нового домена, принадлежащего к другой подрешетке $\sqrt{3}$ и окруженного петлевой доменной стенкой. Атомы хлора, формирующие «лучи» данного объекта, занимают несимметричные положения и формируют сегменты доменной стенки. По мере адсорбции дополнительных атомов хлора, количество атомов в ядре объекта растет одновременно с ростом длины окружающей петлевой доменной стенки. СТМ-изображение на Рисунке 4.10 также содержит другой тип объекта с линейной геометрией (обозначенный как «2»), расположенный вблизи дефекта. Такой объект также можно рассматривать как результат агломерации краудионов. В этом случае, «лучи» формируют сегмент линейной доменной стенки. В теоретической работе, опубликованной *Люксютовым и др.* [263], было показано, что существование двумерного газа дефектов внедрения способно существенно влиять на механизм перехода из соразмерной в несоизмерную фазу. В частности, в работе рассматривалась возможность обмена между 2D газом внедренных атомов и доменными стенками. Согласно данным *Люксютова и др.* [263] нагрев системы доменных стенок может вызвать переход из несоизмерной в соразмерную фазу, происходящий за счет испарения доменных стенок и формирования газа внедрен-

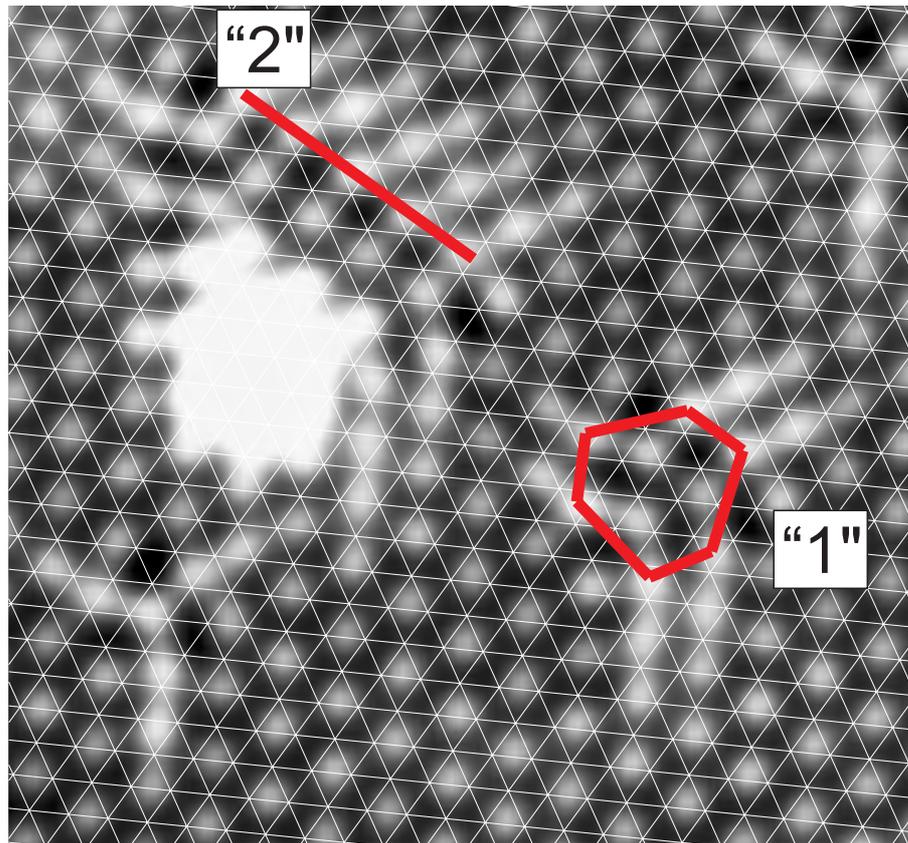


Рисунок 4.10. СТМ-изображение ($66 \times 62 \text{ \AA}^2$, $I_t = 2.8 \text{ нА}$, $U_s = -60 \text{ мВ}$, $T = 5 \text{ К}$) демонстрирующее процесс конденсации краудионов на атомном уровне. Объект, обозначенный как «1», может рассматриваться как зародыш антифазного домена, окруженный кольцевой доменной стенкой. Три атома хлора, расположенные в ядре объекта «1» формируют домен, который является антифазным по отношению к окружающим атомам хлора. Линейный объект «2», формируемый несколькими краудионами содержит зарождающийся сегмент линейной доменной стенки. Доменные стенки показаны красным цветом.

ных дефектов. В результате, весь избыток атомов (N) может быть переведен в 2D газ дефектов внедрения, а доменные стенки исчезнут. Другое следствие из теории Люксютова и др. касается стабильности решетки доменных стенок при малых N . Согласно теории при $N \rightarrow 0$ доменные стенки оказываются термодинамически не выгодны по сравнению с газом точечных дефектов. Данное заключение хорошо согласуется с представленными экспериментальными данными, т.к. первые доменные стенки были зафиксированы при $\theta > 0.34 \text{ МС}$.

Более ранняя теория перехода из соразмерной в несоизмерную фазу, развитая Виллайн [264], предсказывает, что при повышении температуры система

линейных доменных стенок нестабильна по отношению к формированию гексагональных доменных стенок. Однако, *Люксютов и др.* [263] показали, что при $N \rightarrow 0$ фаза с точечными дефектами всегда термодинамически более выгодна, чем система гексагональных доменных стенок. Данное заключение также согласуется с экспериментальными данными, представленными в данном разделе, так как гексагональные доменные стенки не были зафиксированы ни на одном СТМ-изображении при различных степенях покрытия. Следует также отметить, что в представленных экспериментах наблюдалось разделение фаз краудионов и доменных стенок, характерное для этой температуры. При повышении температуры, согласно теории *Люксютова и др.* [263], конденсация краудионов должна происходить при большей степени покрытия.

4.2.2. Система Cl/Cu(111)

4.2.2.1. Введение в систему Cl/Cu(111)

Фазовый переход из соразмерной в несоразмерную фазу в системе Cl/Cu(111) впервые был изучен в работе *Годдард и Ламберт* [224]. Авторы установили, что на первом этапе адсорбции формируется простая соразмерная структура структура Cu(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Cl, соответствующая степени покрытия $1/3$ МС [224]. Для более высоких степеней покрытия в работах [224, 231] была получена серия из картин ДМЭ: расщепленная структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, $(12\sqrt{3} \times 12\sqrt{3})R30^\circ$, $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ и $(4\sqrt{7} \times 4\sqrt{7})R19.2^\circ$. Все структуры интерпретировались как однородно сжатые частично-соразмерные гексагональные структуры, развернутые относительно базовых направлений подложки на 30° . Хотя первые СТМ-исследования, выполненные *Мотай и др.* [72], полностью подтвердили подобную интерпретацию, из качество, а также методика обработка изображений вызывают сомнения.

В данном разделе этой представлены экспериментальные результаты, полученные методами ДМЭ и СТМ, которые указывают на то, что модель однородно-

сжатых решеток неверна, а сжатие соразмерной решетки хлора $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ происходит за счет формирования линейных доменных стенок. Предложенные структурные модели позволили адекватно объяснить все полученные ранее результаты, а также устранить все имеющиеся противоречия.

Все эксперименты проводились в сверхвысоковакуумных установках (Установки 1 и 2, ГЛАВА 2). Установка 1 оснащена сканирующим туннельным микроскопом GPI-300, квадрупольным масс-спектрометром, анализатором типа «цилиндрическое зеркало» для электронной оже-спектроскопии, трехсеточным анализатором электронов для дифракции медленных электронов, ионной пушкой и системой напуска газов. Ряд измерений проводились в Установке 2, которая имела в своем составе низкотемпературный СТМ (Omicron LT STM, 5–77 К) и дифрактометр медленных электронов.

Базовое давление в установке обычно не превышало $2 \cdot 10^{-10}$ Торр. Для подготовки образцов Cu(111) в сверхвысоком вакууме использовались повторяющиеся циклы ионного травления (Ar^+ , 1 кэВ) и отжига при температуре 950 К.

4.2.2.2. Сжатие соразмерной решетки Cu(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Cl

Исходная поверхность Cu(111) представлена на Рисунке 4.11 в виде дифракционной картины (а). На начальной стадии адсорбции наблюдается четкая картина ДМЭ $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (Рисунок 4.11б). Дальнейшая адсорбция хлора приводит к расщеплению пятен структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ на треугольники, состоящие из шести пятен (см. Рисунок 4.11)в-з. Видно, что расщепление увеличивается по мере адсорбции хлора. Картины дифракции, представленные на Рисунке 4.11, были получены при 300 К, что указывает на стабильность структур из атомов хлора при комнатной температуре (в отличие от системы Cl/Ag(111)). Отметим, что такие же картины ДМЭ были описаны в предыдущем разделе для системы Cl/Ag(111) и объяснены формированием доменных стенок. Для того, чтобы изучить переход из соразмерной $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ фазы в несоразмерную на атомном уровне были

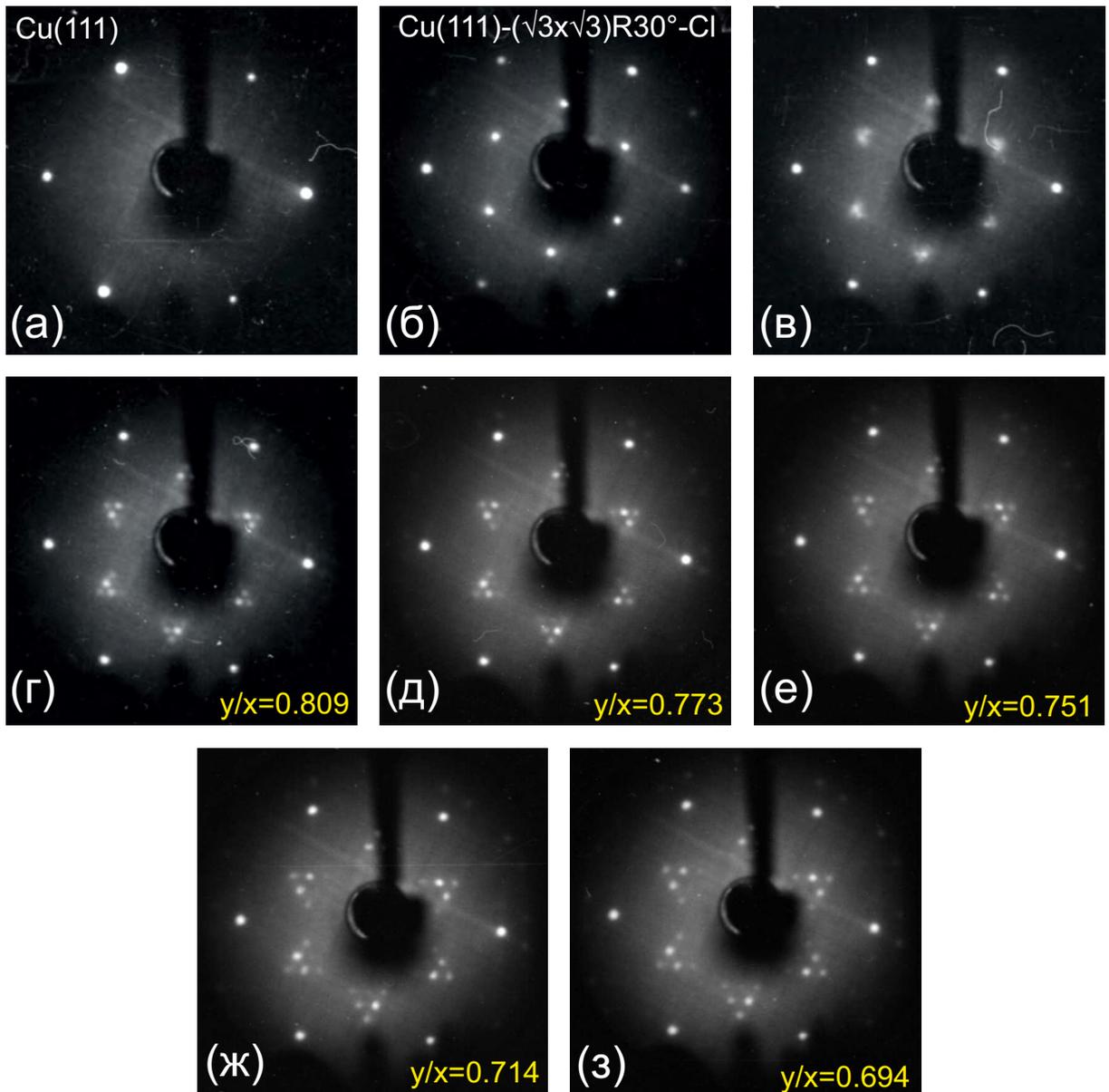


Рисунок 4.11. Картины ДМЭ ($E_0 = 115$ эВ) поверхности Cu(111), полученные в процессе адсорбции Cl_2 при $T = 300$ К. (а) чистая поверхность Cu(111); (б) монослой хемосорбированного хлора со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ($\theta = 1/3$ МС); (в)-(з) сжатие монослоя хлора от 0.34 МС (в) до 0.41 МС (з). Степень сжатия слоя характеризуется параметром x/y .

проведены СТМ-исследования как при 5 К, так и при 300 К.

На Рисунке 4.12а представлено СТМ-изображение (5 К), соответствующее картине ДМЭ на Рисунке 4.11б. Видна гексагональная решетка с межатомными расстояниями $\approx 4.4\text{\AA}$, развернутая относительно решетки подложки Cu(111) на 30° . Естественно считать, что атомная структура может быть приписана решетке хлора $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, содержащей один атом на элементарную ячейку и соответ-

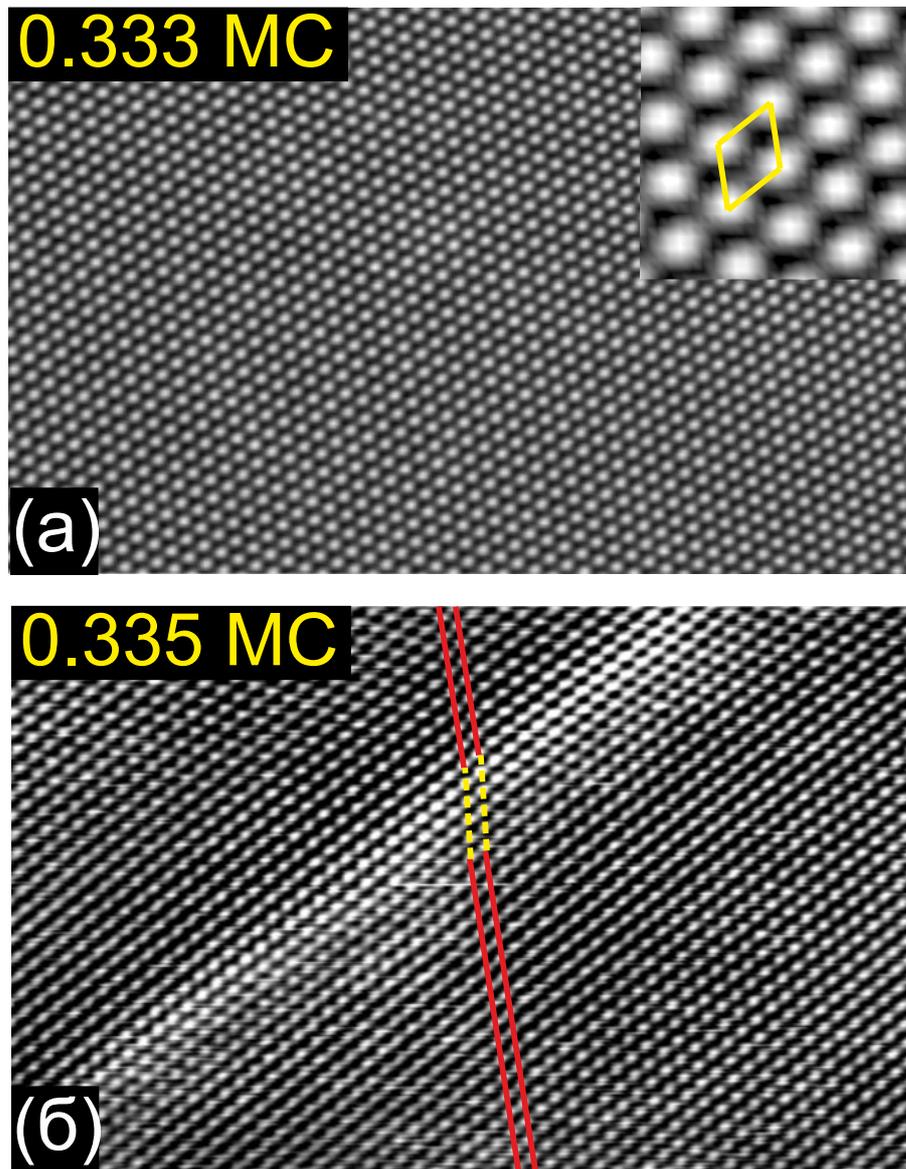


Рисунок 4.12. СТМ-изображения ($180 \times 109 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.3 \text{ нА}$, $U_s = -200 \text{ мВ}$, 5 К), записанные после адсорбции Cl_2 на поверхность $\text{Cu}(111)$ при 300 К . (а) Соразмерная структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Cl}$, степень покрытия $1/3$ (0.333) МС. На вставке в правом верхнем углу показан фрагмент с большим увеличением, на котором показана элементарная ячейка. (б) Начальная стадия сжатия монослоя хлора на поверхности $\text{Cu}(111)$. Отчетливо виден линейный яркий объект с повышенной плотностью атомов, разделяющий антифазные области со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$. Степень покрытия соответствует 0.335 МС.

ствующей степени покрытия 0.33 МС.

Небольшое увеличение степени покрытия, в отличие от системы $\text{Cl}/\text{Ag}(111)$, не приводит к появлению на поверхности газа дефектов внедрения (краудионов). На большей части поверхности локальная структура слоя хлора соответствует ре-

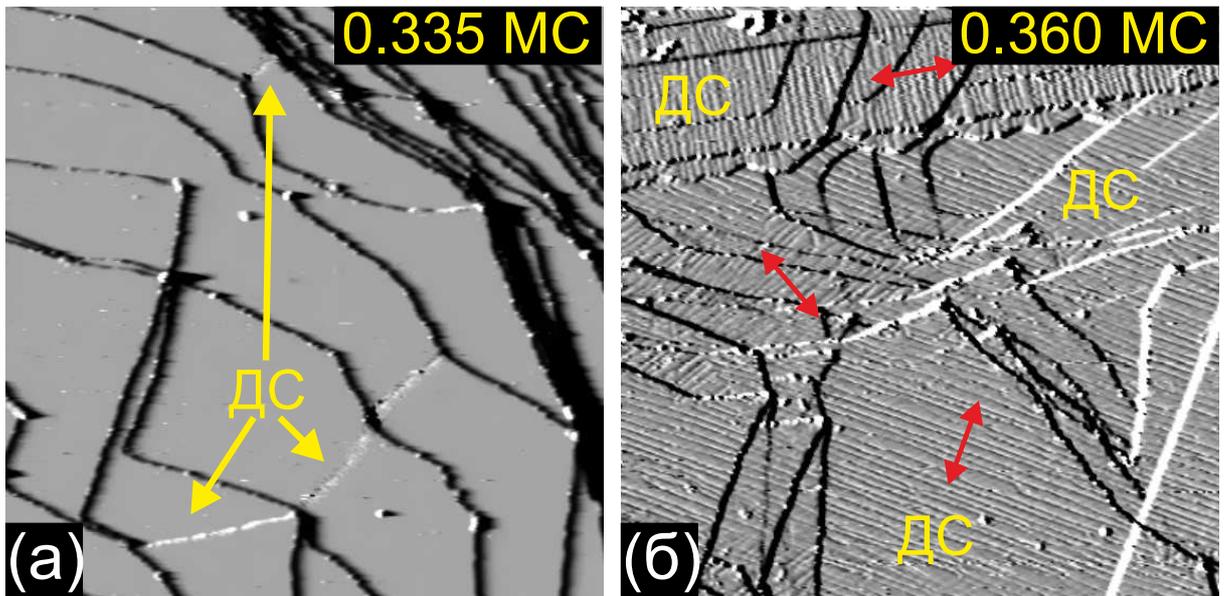


Рисунок 4.13. Панорамные СТМ-изображения ($2200 \times 2200 \text{ \AA}^2$, $I_t = 2 \text{ нА}$, $U_s = +4.0 \text{ В}$, 5 К) поверхности Cu(111), хлорированной при 300 К. (а) Степень покрытия $\theta \approx 0.335 \text{ МС}$. Видны отдельные доменные стенки. (б) Степень покрытия $\theta \approx 0.360 \text{ МС}$. Видны многочисленные линии - доменные стенки, соответствующие трем возможным направлениям сжатия (красные стрелки).

шетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Однако, сжатие слоя хлора все же удается визуализировать на СТМ-изображениях. На Рисунке 4.12б показано СТМ-изображение, приблизительно соответствующее степени покрытия $0.333 < \theta < 0.335 \text{ МС}$, на котором виден линейный яркий объект, представляющий собой единичную доменную стенку с плотностью атомов выше, чем в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Домены $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ по обе стороны от стенки являются антифазными. На это указывает наличие кинка в атомных рядах хлора при прохождении доменной стенки (см. построение на Рисунке 4.12б).

Так же как и для сжатой решетки хлора на поверхности серебра Ag(111) нам удалось подобрать параметры сканирования ($U_s = +4 \text{ В}$, $I_t = 2 \text{ нА}$), при которых доменные стенки на обзорных кадрах выглядят как отчетливые темные линии. На Рисунке 4.13а показан обзорный СТМ-кадр, соответствующий степени покрытия $\approx 0.334\text{--}0.335 \text{ МС}$, на котором видны линии отдельных доменных стенок, проходящие через атомные террасы. Плотность линий очень низкая, расстояние между ними около 1500 \AA .

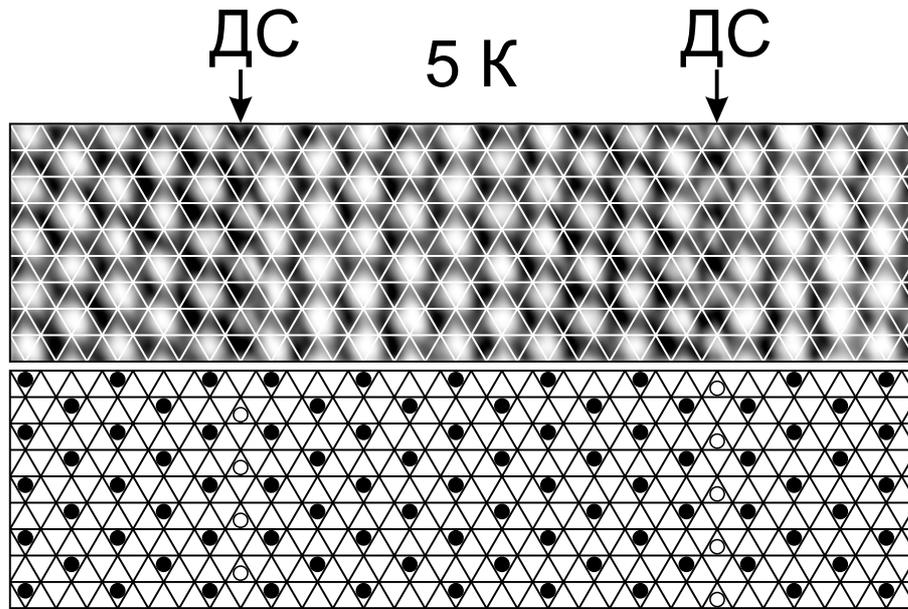


Рисунок 4.14. СТМ-изображения ($76 \times 20 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.05 \text{ нА}$, $U_s = -172 \text{ мВ}$, 5 К) поверхности меди с покрытием хлора $\theta \approx 0.36 \text{ МС}$. Под изображениями показана условная структурная модель.

Дальнейшее увеличение степени покрытия приводит к увеличению числа доменных стенок. На обзорном СТМ-кадре, представленном на Рисунке 4.13б, можно отметить появление множество линий (доменных стенок), проходящих через атомные террасы. В силу симметрии поверхности существует три возможных направления доменных стенок. Средний период доменных стенок, измеренный на Рисунке 4.13б, равен $\approx 30\text{--}35 \text{ \AA}$. Это позволяет оценить степень покрытия поверхности как $\theta = (a + l) / (3 \cdot l) = 0.36 \text{ МС}$ (где a это период решетки меди 2.56 \AA , l это период доменных стенок) (см. предыдущий раздел и [37]).

На Рисунке 4.14 показан фрагмент СТМ-изображения монослоя хлора при степени покрытия $\theta \approx 0.355 \text{ МС}$ ($l = 15.5 a$), полученное при температуре 5 К . Поверх изображения наложена сетка, узлы которой соответствуют положению атомов подложки. Видно, что большая часть атомов занимает энергетически выгодные г.ц.к. центры адсорбции. При данной температуре доменные стенки (отмеченные на рисунке стрелками) состоят всего из 1 ряда атомов хлора, занимающих г.п.у. центры. Доменные стенки удастся наблюдать в СТМ также при комнатной температуре. На Рисунке 4.15а показан фрагмент СТМ-изображения, соответствующий степени покрытия $\theta \approx 0.368 \text{ МС}$. В этом случае, видимая ширина доменной стенки

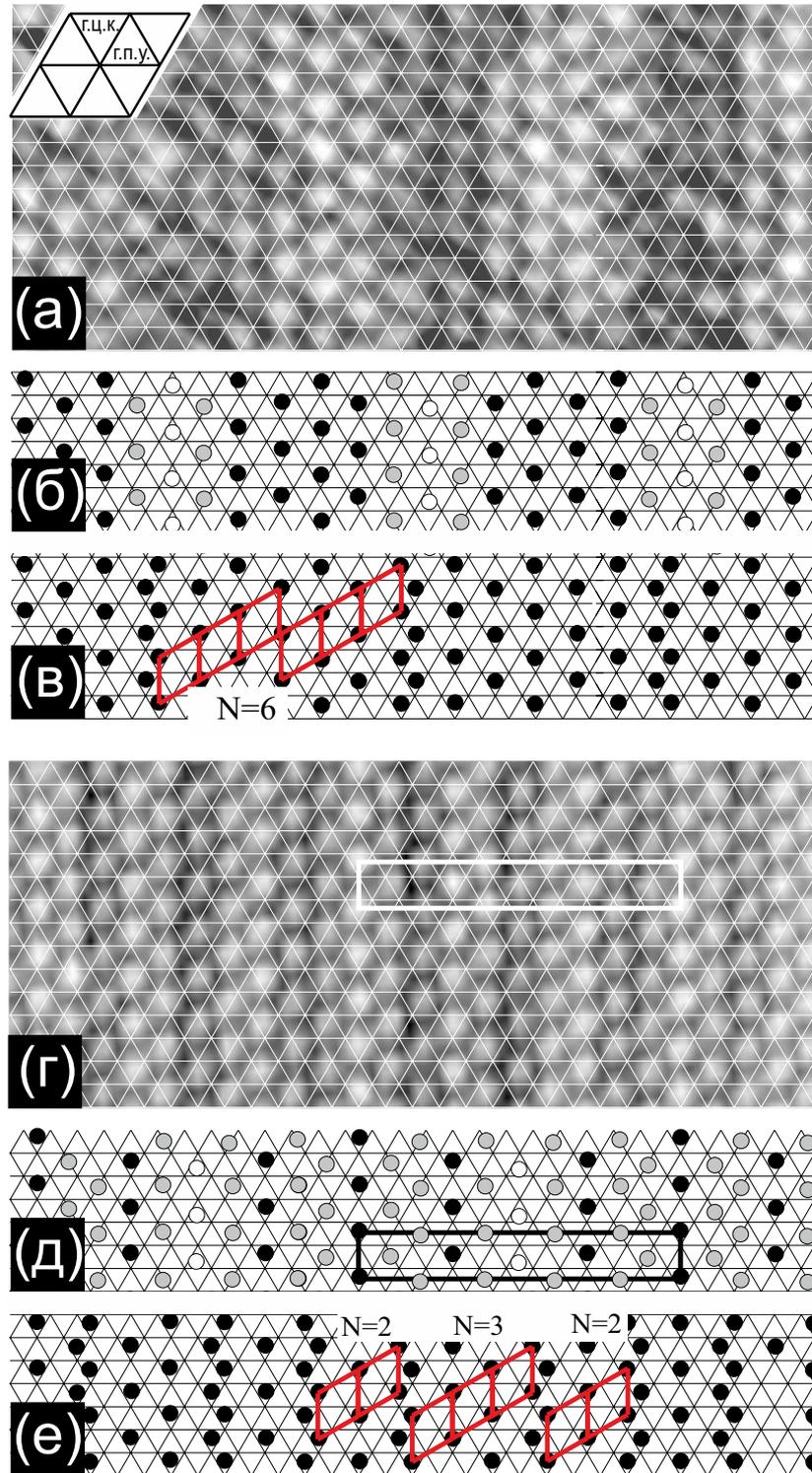


Рисунок 4.15. Фрагменты СТМ-изображений (300 К) для слабо- ($\theta \approx 0.35$ МС) (а) и сильно сжатой поверхностной решетки хлора ($\theta = 0.41$ МС) (г), совмещенные со структурной сеткой поверхности подложки. Пересечения в структурной сетке соответствуют положениям атомов меди. (б, д) Примерное расположение атомов в указанных структурах. (в, е) Конструкция идеальных доменных стенок с периодичностью, соответствующей эксперименту на (а, г). Для плотно сжатой решетки на рис. г и д прямоугольником указана элементарная ячейка ($12 \times \sqrt{3}R30^\circ$).

составляет 3-4 атомных ряда и может быть объяснена температурными флуктуациями. Для более высоких θ (>0.39 МС) мы наблюдали ДС, состоящие из 2-3 рядов (Рисунок 4.15).

Для насыщенного монослоя хлора, соответствующего наиболее сжатой структуре и $\theta \approx 0.41$ МС (Рисунок 4.15г, происходит вырождение домена $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ до одного ряда, атомы в котором занимают г.ц.к. позиции. Кроме того, согласно работам [261, 265] ДС можно классифицировать по разнице фаз для соседних доменов. Поэтому в данном случае можно говорить о формировании сверхплотных линейных доменных стенок. Элементарная ячейка наиболее сжатой фазы может быть обозначена как $(12 \times \sqrt{3}R30^\circ)$ (Рисунок 4.15г,д,е). Структура образована четырьмя атомными рядами с атомами в г.ц.к. позициях, разделенными доменными стенками разной ширины. Расстояния между этими г.ц.к. рядами описываются последовательностью $3.5a$, $5a$, $3.5a$ (a - постоянная решетки меди Cu(111)), причем первый и четвертый г.ц.к. ряды сфазированы. Ближайшие межатомные расстояния в этой структуре лежат в диапазоне 3.5 - 4.0 \AA . Минимальное расстояние 3.5 \AA между атомами хлора лишь немного меньше диаметра ван дер Ваальса для хлора (3.6 \AA). Отметим также, что насыщенная структура одинаково выглядит в СТМ как при 300 K , так и при 5 K .

На Рисунке 4.16 показано СТМ-изображение, соответствующее насыщенному монослою со структурой $(12 \times \sqrt{3}R30^\circ)$. На СТМ-кадре видны одновременно три области с различными направлениями сжатия, показанные стрелками. Фурье-образ от одной из таких областей показан на вставке и демонстрирует расщепление в направлении, перпендикулярном полосам. Фурье-образ от всего СТМ-изображения, показанный на Рисунке 4.16б получается в результате суперпозиции трех фурье-образов от областей с одноосным сжатием, развернутых друг относительно друга на 120° . Очевидно, что ФО от всего СТМ-изображения соответствует картине ДМЭ (Рисунок 4.16в), которая всегда несет информацию о структуре на большой площади поверхности, обязательно включающей области с различной ориентацией.

Таблица 4.1. Зависимость величины структурного параметра x/y для одноосно-сжатых решеток хемосорбированного хлора на поверхности Cu(111) от среднего числа элементарных ячеек в однодоменных полосах, разделенных сверхплотными доменными стенками

Число элементарных ячеек в домене $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$	y/x		
	ФО-СТМ	Эксперимент ДМЭ	Кинематическая теория дифракции
$n=6$			0.8571
	0.8372		
$n=5$			0.8333
	0.8192		
		0.8097	
		0.8072	
$n=4$			0.8000
	0.7809		
		0.7729	
		0.7651	
	0.7638		
$n=3$		0.7506	0.7500
	0.7342		
		0.7317	
	0.7249		
		0.7142	
Насыщенное покрытие	0.6883	0.6944	
$n=2$			0.6667

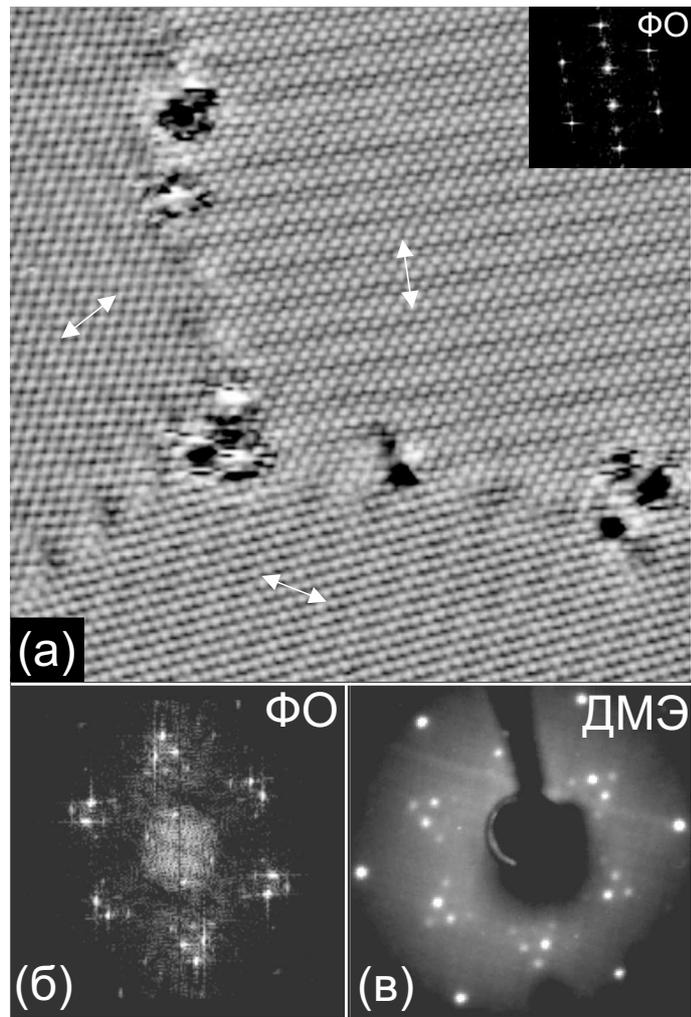


Рисунок 4.16. (а) СТМ-изображение ($201 \times 201 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.4 \text{ нА}$, $U_s = 750 \text{ мВ}$) насыщенного монослоя хлора на поверхности $\text{Cu}(111)$. Видны три домена с различным направлением полос. Стрелками показаны направления сжатия. Вставка содержит фурье-образ от изображения верхнего домена. (б) Фурье-образ всего СТМ-изображения. (в) Картина ДМЭ насыщенного монослоя хлора.

Следует отметить, что прямое измерение расщепления на ФО СТМ-изображений является сложной задачей, так как изображения могут быть искажены термическим дрейфом. Наиболее корректным является сравнение отношения положения пятен x/y (см. Рисунок 4.6в). Только в этом случае можно проводить количественное сравнение картин ДМЭ и ФО СТМ-изображений. В Таблице 4.1 собраны значения x/y , полученные из картин ДМЭ и ФО СТМ при увеличении степени покрытия в диапазоне от 0.33 МС до 0.41 МС. В таблице показаны уровни, соответствующие идеальным доменным стенкам с различным количеством n элементарных ячеек в домене $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (см. Рисунок 4.14в,е). Кроме того,

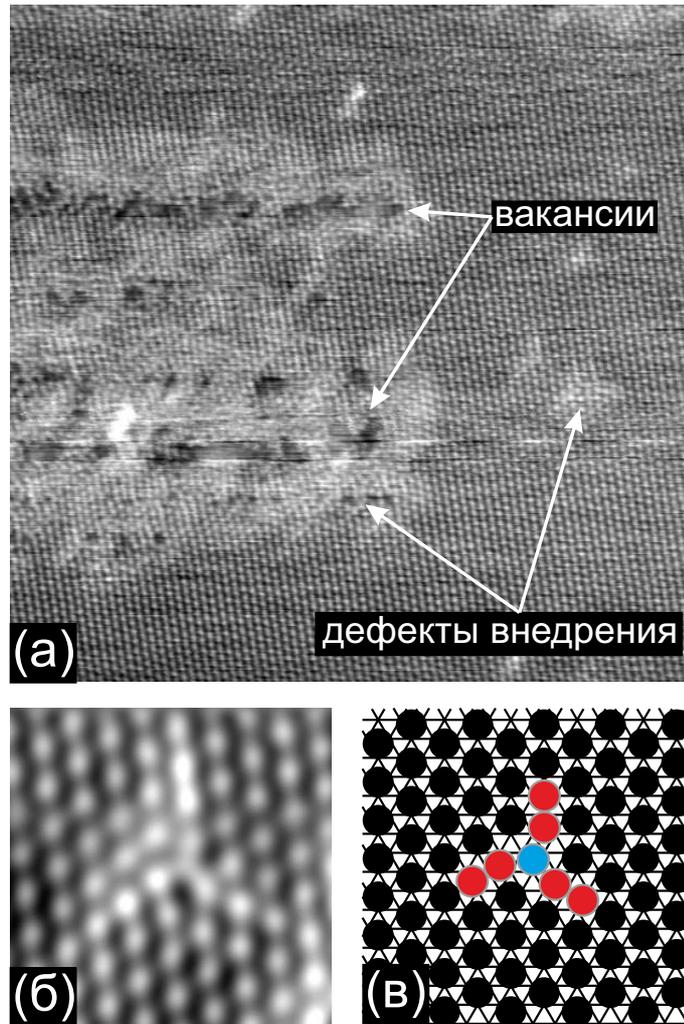


Рисунок 4.17. (а) СТМ-изображение ($250 \times 250 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.4 \text{ нА}$, $U_s = 750 \text{ мВ}$, 5 К) монослоя хлора со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ после процедуры приготовления точечных дефектов внедрения (см. текст). (б) СТМ-изображение ($40 \times 240 \text{ \AA}^2$, 5 К) отдельного дефекта внедрения. (в) Структурная модель дефекта внедрения.

представлены результаты вычислений величины x/y в рамках кинематической теории дифракции [266] для структур с различным n . Ясно, что рост соотношения x/y происходит непрерывно, что означает одновременное существование доменов с различным числом n . Как следует из СТМ-измерений, по мере роста степени покрытия среднее расстояние между ДС уменьшается. Однако, на одном изображении не было зафиксировано более двух различных расстояний между ДС.

4.2.2.3. Существование краудионов и модель сжатия

Нам не удалось наблюдать появление газа дефектов внедрения на поверхности меди Cu(111) при сжатии соразмерной решетки хлора. При превышении степени покрытия $\theta \approx 0.33$ МС мы наблюдали либо невозмущенную решетку $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, либо сжатую решетку $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ со сформированной системой параллельных плотных доменных стенок. Искусственно приготовить отдельные дефекты внедрения удалось лишь следующим способом. При сканировании однородной соразмерной решетки хлора $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ на короткий промежуток времени (≈ 1 с) импульсно повышалось туннельное напряжение до максимального для нашего микроскопа значения ($U_{s_{max}} = \pm 10$ В), после чего оно сразу же возвращалось в исходное значение (типичное напряжение сканирования монослоя хлора $U_s = \pm 1$ В). В результате, небольшое количество атомов хлора из монослоя оказывалось вырванным из соразмерной решетки и выброшенным на соседние невозмущенные участки структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Так как подложка при этом находилась при пониженной температуре $T = 5$ К, в месте внедрения таких атомов возникали точечные дефекты внедрения, аналогичные наблюдаемым в системе Cl/Ag(111) (Рисунок 4.17). В месте, откуда были удалены атомы хлора, образовавшие дефект внедрения, оставались вакансионные ямы (Рисунок 4.17).

Таким образом, нами продемонстрировано, что при 5 К краудионы в принципе могут существовать в слое хлора со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Отсутствие наблюдения краудионов в наших экспериментах связано с тем, что адсорбция хлора проводилась при комнатной температуре, а охлаждение в СТМ проходило медленно, т.е. в каждый момент система находилась в состоянии термодинамического равновесия. Если принять во внимание эффект испарения-конденсации краудионов, отмеченный в работе Люксютова и др. [263], то можно считать, что температура 5 К находится ниже порога испарения, т.е. все краудионы сконденсированы в доменные стенки. Данный вывод подтверждается СТМ-данными, полученными для покрытия немного превышающего 0.33 МС (Рисунок 4.13а). На

кадре видны доменные стенки, расположенные на больших расстояниях $\approx 1500 \text{ \AA}$ и являющиеся объектами с повышенной плотностью атомов.

4.2.3. Система I/Cu(111)

4.2.3.1. Введение в систему I/Cu(111)

Согласно литературным данным, адсорбция молекулярного йода на грань Cu(111) приводит на первой стадии к формированию соразмерной решетки йода Cu(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -I при степени покрытия 0.33 МС [91, 267–269]. Дальнейшая экспозиция йода на поверхность Cu(111) приводила к эпитаксиальному росту слоев CuI(111) [269]. Как отмечено в работе [269], межатомные расстояния в плоскости CuI(111) оказываются близкими с межатомными расстояниями в решетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -I. В ранних публикациях [91, 267–269] картины ДМЭ опубликованы не были, поэтому единственным ориентиром является картина ДМЭ, полученная *Инукай и др.* [233] на образце, приготовленном заранее в электрохимической ячейке, и исследованном *in situ* методом СТМ. На картине ДМЭ из работы [233] отчетливо видны уширенные пятна, примерно соответствующие структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Наблюдаемое уширение пятен можно связать, либо с небольшим уплотнением решетки йода, либо с формированием йодида меди на поверхности Cu(111). Следует отметить также, что в другой работе *Инукай и др.* [270] изучали адсорбцию йода на монослой меди (111), нанесенный на поверхность Pt(111) в электрохимической ячейке. На картине дифракции, полученной в результате *ex situ* измерений, авторы наблюдали расщепление пятен $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ на треугольники, состоящие из шести рефлексов. Данный результат был объяснен в работе [270] одноосным сжатием решетки йода. Таким образом ситуация с определением структуры хемосорбированного йода на поверхности меди (111) оказывается не такой простой, как предполагалось в работах [91, 267–269]. В этой связи, представленное в данном разделе систематическое исследование атомной структуры хемосорбированного йода на поверхности Cu(111) является важным и

актуальным.

Все эксперименты проводились сверхвысоковакуумной установке (Установка 1, ГЛАВА 2). Для подготовки образцов Cu(111) в сверхвысоком вакууме были использованы повторяющиеся циклы травления ионами аргона (Ar^+ , 1 кэВ) и отжига при температуре 950 К. Адсорбция молекулярного йода на поверхность Cu(111) при деликатных дозах проводилась путем напуска I_2 в объем камеры. Для оценки степени покрытия использовался параметр η , равный отношению интенсивностей оже-линий I $M_{4,5}VV$ и Cu $M_{2,3}VV$.

На Рисунке 4.18 показаны картины дифракции медленных электронов, полученные в ходе адсорбции молекулярного йода на грань (111) меди. Диффузная картина $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, соответствующая решетке хемосорбированного йода, появляется при соотношении оже-пиков йода и меди (η) равном 0.16 (Рисунок 4.18б). По достижении значения $\eta \approx 0.21$ интенсивность и контраст пятен на картине $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ достигают своего максимума (Рисунок 4.18в). Как видно из Рисунков 4.18г,д, увеличение покрытия йода до $\eta \approx 0.27$ вызывает расщепление пятен $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ на треугольники. Дальнейшая адсорбция I_2 приводит лишь к появлению и увеличению уровня безструктурного фона (см. Рисунок 4.18е) без изменения размера треугольников.

4.2.3.2. Атомная структура монослоя

На Рисунке 4.19 представлено типичное СТМ-изображение йодированной поверхности Cu(111), соответствующей картине ДМЭ $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Фурье-образ данного СТМ-изображения, показанный на вставке, полностью совпадает с картиной ДМЭ (см. Рисунок 4.18в). Отчетливая атомная структура с межатомными расстояниями $\approx 4.4 \text{ \AA}$ (Рисунок 4.19) может быть описана в реальном пространстве простой гексагональной решеткой йода Cu(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -I и степенью покрытия 0.33 МС. Отметим, что данный результат ожидался на основании предыдущих дифракционных [91, 267–269] и электрохимических СТМ-измерений [233].

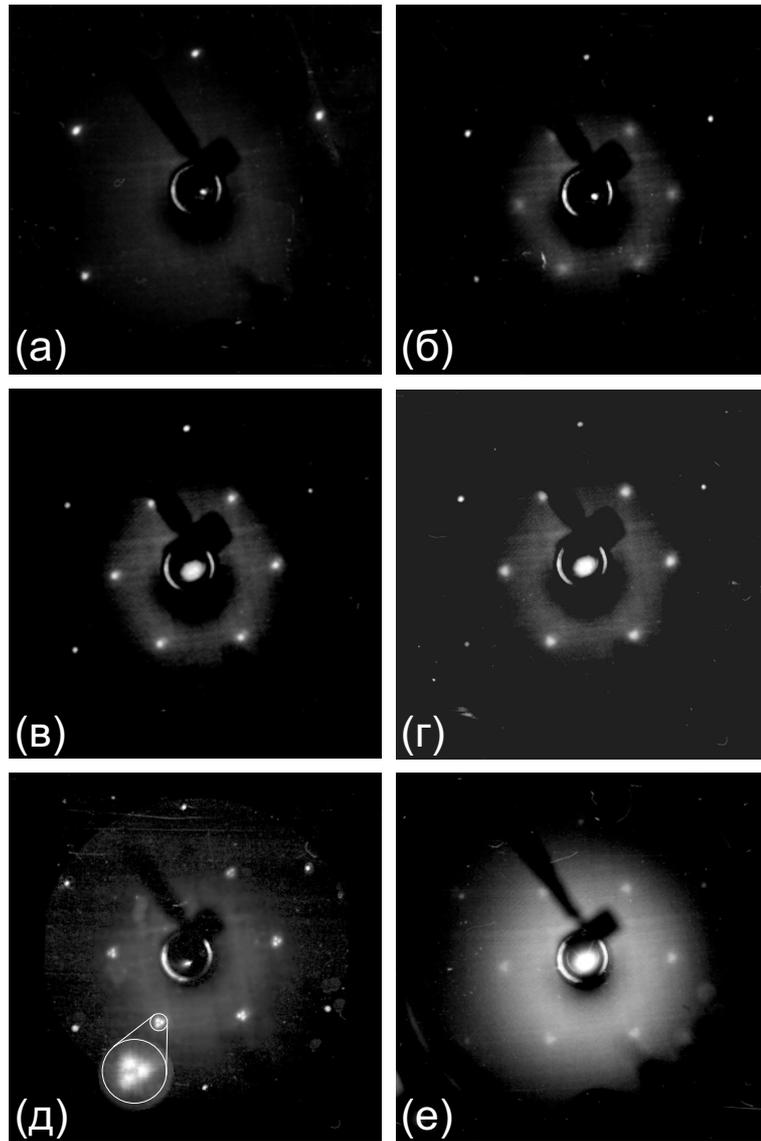


Рисунок 4.18. Картины ДМЭ, полученные в результате последовательной экспозиции поверхности меди молекулярным йодом. (а) Чистая поверхность Cu(111); (б) появление структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-I$ при соотношении оже-пиков йода и меди $\eta=0.16$; (в) отчетливая картина $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, $\eta=0.21$; (г) уширение пятен, соответствующих адсорбату; (д) расщепление пятен и образование треугольников на месте пятен $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, $\eta = 0.27$; (е) увеличение интенсивности фона после продолжительной экспозиции молекулярного йода на поверхность Cu(111). Энергия первичных электронов для всех картин составляла 78 эВ.

На Рисунке 4.20а представлено СТМ-изображение насыщенного монослоя йода. На нем видна новая атомная структура, содержащая темные и светлые полосы с периодом модуляции 35 Å. На поверхности могут существовать домены с различным направлением полос, соответствующие трем базовым направлениям атомных рядов в решетке йода $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (или направлениям $\langle 112 \rangle$ меди).

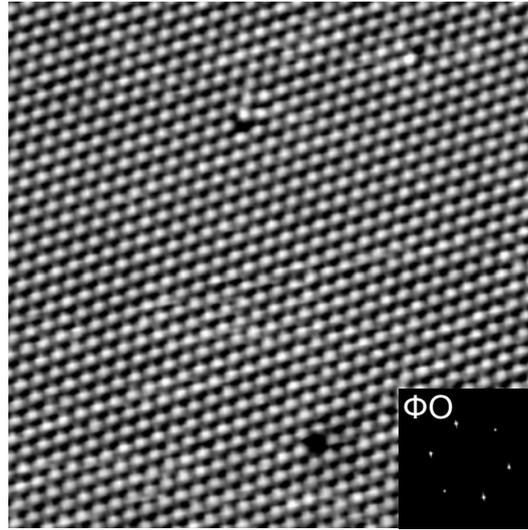


Рисунок 4.19. СТМ-изображение ($120 \times 120 \text{ \AA}^2$; $I_t = 0.4 \text{ нА}$, $U_s = -300 \text{ мВ}$), полученное для покрытия йода на поверхности $\text{Cu}(111)$, соответствующего отчетливой картине ДМЭ $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Фурье-образ СТМ-изображения показан на вставке.

На фурье-образе СТМ-изображения (см. Рисунок 4.20б) ясно видны пятна, образующие треугольники вокруг точки, соответствующей пятнам $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Данная картина очень близка к экспериментальным картинам дифракции медленных электронов, представленным на Рисунках 4.19в, 4.18г,д, если принять, что слабые пятна в основании треугольников могут быть незаметны на картине ДМЭ.

Фурье-образ фрагмента СТМ-изображения, содержащий домен с единственным направлением полос, показанный на вставке к Рисунку 4.20а, демонстрирует характерное расщепление в перпендикулярном полосам направлении. Наблюдение на СТМ-кадрах линейной сверхструктуры, а также присутствие одноосного расщепления пятен на фурье-образе СТМ-изображения позволяют судить об одноосном сжатии решетки адсорбированного йода. В этой связи появление треугольных структур на картинах дифракции медленных электронов и фурье-образах СТМ-изображений, в силу гексагональной симметрии подложки, может быть легко объяснено суперпозицией картин соответствующих трем возможным направлениям сжатия (см. Рисунок 4.6в).

СТМ-изображение, представленное на Рисунке 4.20, демонстрирует структуру регулярных линейных доменных стенок. На Рисунке 4.21а представлен фраг-

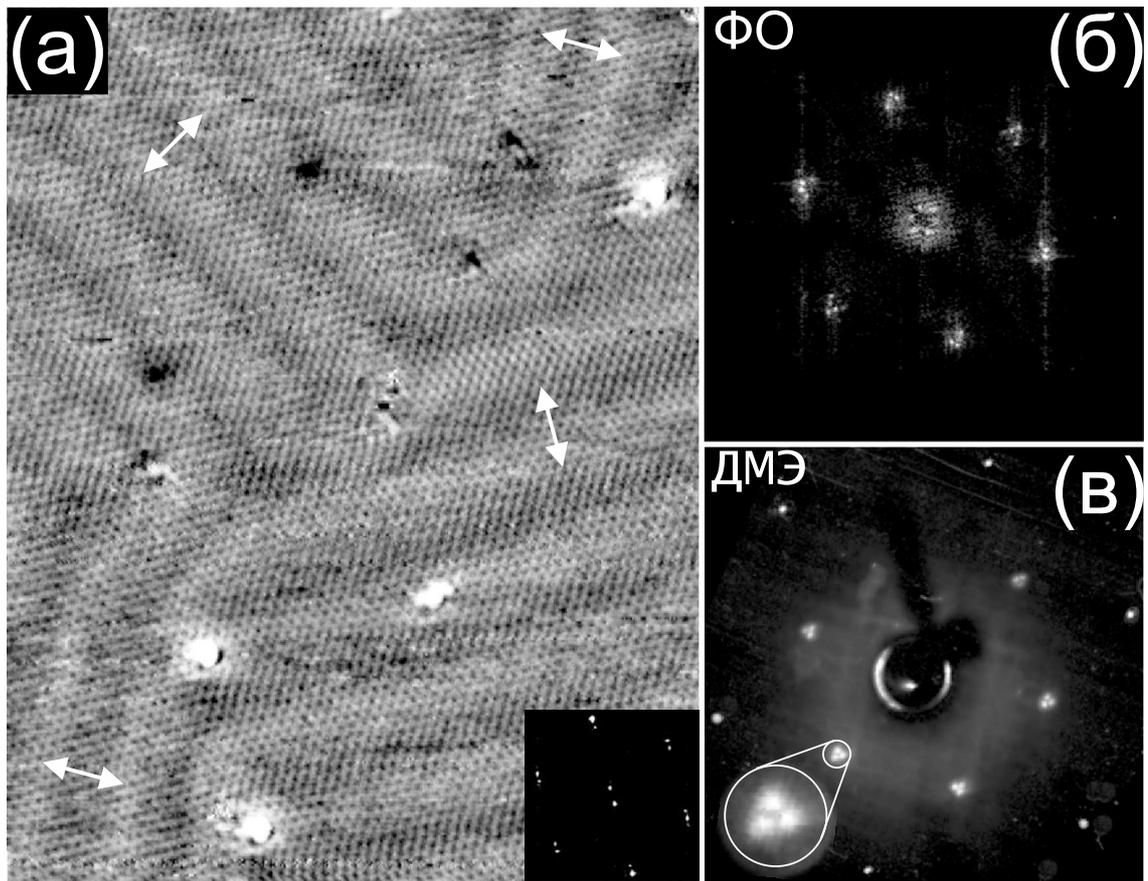


Рисунок 4.20. (а) СТМ-изображение ($266 \times 337 \text{ \AA}^2$; $I_t = 0.6 \text{ нА}$, $U_s = -20 \text{ мВ}$) насыщенного моно-слоя йода на поверхности $\text{Cu}(111)$. Видны три домена с различным направлением полос. Вставка содержит фурье-образ фрагмента СТМ-изображения, содержащего единственный домен; (б) Фу-рье-образ всего СТМ-изображения; (в) картина ДМЭ. Стрелками показаны направления сжатия.

мент данного СТМ-изображения, записанного с атомным разрешением высокого качества. Из анализа данного фрагмента следует, что межатомные расстояния в пределах светлой полосы ($\approx 4.4 \text{ \AA}$) соответствуют расстояниям в решетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, в то время как в пределах темных полос были обнаружены существенно меньшие расстояния ($3.7\text{--}4.0 \text{ \AA}$). Отметим, также, что степень покрытия в данном случае превышает 0.33 МС , следовательно, можно рассматривать темные полосы как доменные стенки. Различие в контрасте на СТМ-кадрах может быть вызвано неэквивалентными положениями атомов йода по отношению к атомам верхнего слоя подложки.

4.2.3.3. Модель доменных стенок

Для точного исследуемой структуры на СТМ-изображение атомной структуры йода была нанесена сетка, соответствующая атомной решетке Cu(111) (см. нижнюю часть Рисунка 4.21а). Наложение делалось, исходя из того, что межатомные расстояния I–I вдоль полос соответствуют параметру решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (4.42 Å). Кроме того, сетка совмещалась с СТМ-изображением таким образом, чтобы атомы I в светлых полосах оказались в положениях в ямках между тремя атомами подложки. Именно такое положение атомов относительно подложки было ранее установлено для структуры Cu(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -I [91, 267]. Дальнейший анализ показывает, что светлые полосы, действительно, являются доменами со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Фазовый сдвиг между соседними доменами соответствует линейным сверхплотным доменным стенкам [261]. Идеализированная модель линейных сверхплотных доменных стенок [271] представлена на Рисунке 4.21б. По результатам сравнения экспериментального СТМ-изображения с моделью можно отметить сильную релаксацию доменных стенок. Действительно доменная стенка формируется как минимум тремя атомными рядами с межатомными расстояниями меньшими, чем в идеальной решетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, а резкая граница между доменами отсутствует. Наименьшее межатомное расстояние I–I, полученное из СТМ-измерений, оказалось равным 3.7 Å.

Релаксация доменных стенок, а также их флуктуации (заметные на СТМ-изображении на Рисунке 4.20а) затрудняют точное определение периода модуляции непосредственно из СТМ данных. Однако эта проблема легко решается при анализе фурье-образа СТМ-изображения. Действительно, расстояние между доменными стенками определяется следующим выражением $l = a \cdot (2 + 1.5 \cdot n)$ ($n=1,2,3,\dots$, and a - параметр решетки подложки - 2.56 Å для Cu(111)) [37, 261]. Расщепление пятен на фурье-образе описывается соотношением x/y (см. модель на Рисунке 4.6в), которое равно $(n + 1)/(n + 2)$. Экспериментальное значение параметра расщепления x/y равно 0.90 ± 0.01 . Ясно, что данная величина с от-

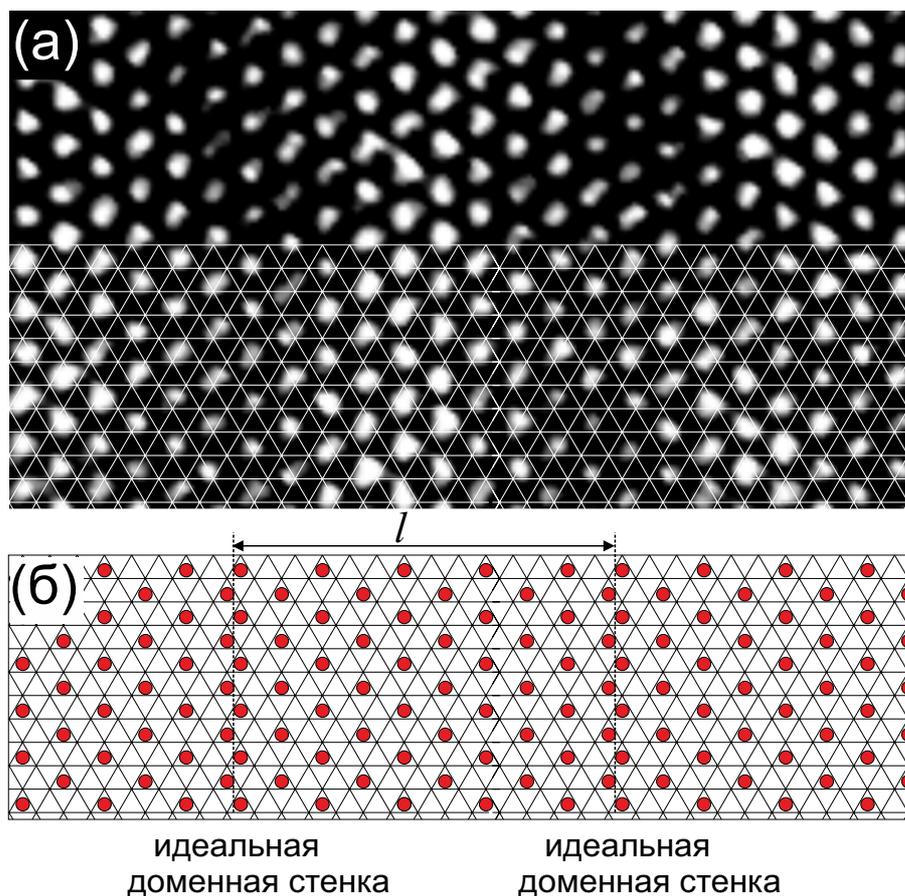


Рисунок 4.21. (а) Фрагмент СТМ-изображения насыщенного монослоя йода на поверхности Cu(111) ($80 \times 48 \text{ \AA}^2$; $I_t = 1.0 \text{ нА}$, $U_s = -7 \text{ мВ}$); На нижнюю часть СТМ-изображения нанесена сетка, узлы которой определяют положения атомов в решетке Cu(111) (б) модель идеальных сверхплотных доменных стенок. Расстояния между стенками подобраны таким образом, чтобы соответствовать СТМ кадру из (а).

личной точностью соответствует $n=8$ и расстоянию между доменными стенками $l = 2.56 \text{ \AA} \cdot (2 + 1.5 \cdot 8) = 35.8 \text{ \AA}$. Вычисленное значение l совпадает с расстояниями между полосами на Рисунке 4.20а. Для сверхплотных линейных доменных стенок расстояние l и степень покрытия связаны соотношением $l = a / (3 \cdot \theta - 1)$ [37]. Таким образом, становится возможным точное вычисление степени покрытия йодом поверхности Cu(111): $\theta = 0.38 \text{ МС}$.

Следует отметить, что расстояние I–I в ДС согласно представленным СТМ-данным оказываются равным $3.7\text{-}3.8 \text{ \AA}$, что заметно меньше, чем диаметр Ван-дер-Вальса йода, который лежит в пределах $4.0\text{-}4.3 \text{ \AA}$ [103, 272–274]. Таким образом, предсказание структур, опираясь на знание диаметра Ван-дер-Вальса, оказывает-

ся не верным. В этой связи для предсказания минимально-возможного расстояния между атомами галогена на поверхности металлов кажется целесообразным использование межмолекулярного расстояния в твердых галогенах (3.50 Å для йода).

4.2.4. Система I/Ag(111)

4.2.4.1. Введение в систему I/Ag(111)

В данном разделе представлено исследование перехода из соразмерную фазу в системе I/Ag(111), для которой, согласно данным ДМЭ [59], последовательность фаз аналогична случаю Xe/Pt(111). Следует отметить, что попытки изучить атомную структуру йода на поверхности Ag(111) делались неоднократно. Первые структурные исследования в контролируемых условиях СВВ вакуума были выполнены ещё в начале 1980-х годов методами SEXAFS, дифракции медленных электронов и фотоэлектронной дифракции [59, 275–277]. В этих работах авторы установили, что на первой стадии адсорбции йода происходит формирование соразмерной структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Было достоверно установлено, что йод занимает положения над центрами треугольников, образованных атомами серебра (hollow sites), однако однозначно приписать адсорбционные центры г.ц.к. или г.п.у. позициям не удалось [276, 277]. Как было установлено *Барди и Ровида* [59], дальнейшая адсорбция йода приводит к одноосному сжатию решетки йода на первом этапе, и формированию однородно сжатой гексагональной решетки, развернутой на угол 3° по отношению к направлению $\langle 112 \rangle$ подложки на втором. Данная последовательность фаз была подтверждена методом поверхностной рентгеновской дифракции (SXS) для покрытий, созданных в электрохимической ячейке [278]. Эксперименты в реальном пространстве методом СТМ проводились только в электрохимической ячейке [279]. Автором удалось наблюдать одноосносжатую решетку йода, а также гексагональную сжатую развернутую решетку, которая на СТМ изображениях имеет вид картины типа Муара [279]. Все эксперименты проводились сверхвысоковакуумной установке (Установка 1, ГЛАВА 2). В

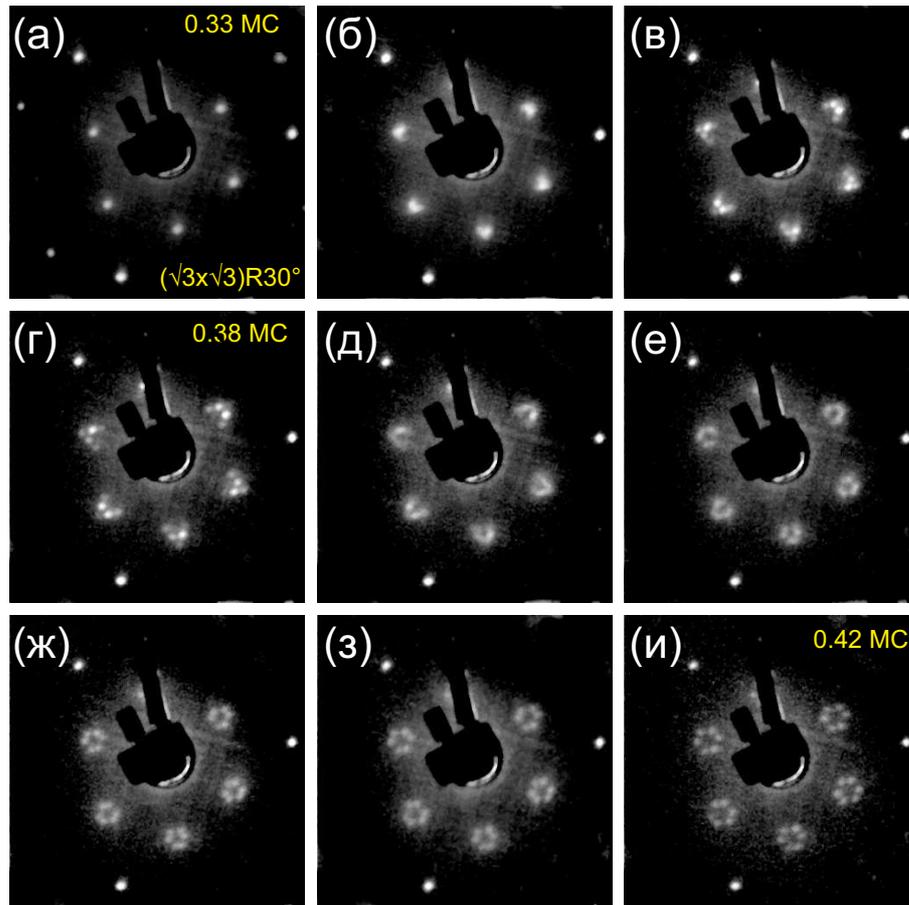


Рисунок 4.22. Представлены картины дифракции медленных электронов ($E_0=84$ эВ), полученные в ходе адсорбции молекулярного йода на поверхность Ag(111) при 300 К. (а) Первая упорядоченная структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (степень покрытия 0.33 МС). (б-г) Расщепление пятен адсорбата и формирование треугольников из шести пятен. Центр треугольников соответствует положениям пятен в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ($0.33 < \theta < 0.38$ МС). (д-и) Формирование розеток из 6 пятен, размер которых растет при росте степени покрытия ($0.38 < \theta < 0.42$ МС).

работе использовался монокристаллический образец Ag(111) (Surface Preparation Laboratory) с разориентацией базовой грани не хуже 0.1° . Для подготовки поверхности образца образец подвергался циклам травления ионами аргона и отжига. При постановке нового образца для удаления аморфизованного слоя использовался пучок ионов аргона с энергией 3 кэВ. В дальнейшем для очистки поверхности энергия ионов была уменьшена до 1кэВ. Отжиг проводился при температуре 800 К. Все СТМ опыты и адсорбция йода проводились при комнатной температуре.

На Рисунке 4.22 представлена серия картин дифракции медленных электронов, полученных в ходе адсорбции молекулярного йода на поверхность Ag(111)

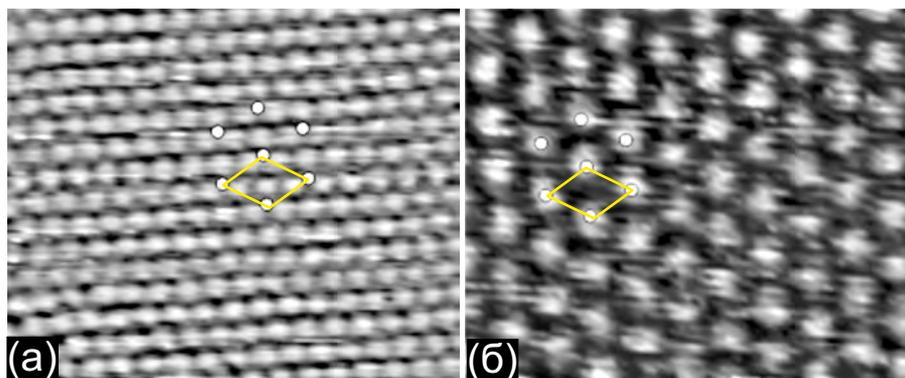


Рисунок 4.23. СТМ-изображения ($45 \times 38 \text{ \AA}^2$, 300 К) чистой ($I_t = 0.6 \text{ нА}$, $U_s = 6.6 \text{ мВ}$) (а) и йодированной ($I_t = 0.3 \text{ нА}$, $U_s = -941 \text{ мВ}$) (б) поверхности $\text{Ag}(111)$ - $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -I.

при 300 К. На Рисунке 4.22а показана первая упорядоченная структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$. При продолжении адсорбции пятна адсорбата расщепляются, образуя треугольники из шести пятен, причем центр треугольников соответствует положениям пятен в структуре (Рисунок 4.22б-г). Картина ДМЭ на Рисунке 4.22г соответствует максимальному размеру треугольников. Дальнейшая адсорбция йода приводит к формированию сложной структуры типа «подковы» (см. Рисунок 4.22д), после чего на картине формируются розетки из 6 пятен, размер которых растет при росте степени покрытия (Рисунок 4.22е-и). Данная картина превращений в целом соответствует данным *Барди и Ровида* [59].

4.2.4.2. Формирование линейных доменных стенок

На Рисунке 4.23а представлен фрагмент СТМ-изображения чистой поверхности $\text{Ag}(111)$. Справа на Рисунке 4.22б показан СТМ- кадр, соответствующий картине дифракции на Рисунке 4.22а. На нем отчетливо видна гексагональная атомная структура с постоянной решетки 5.0 \AA , развернутая на 30° по отношению к направлению плотноупакованных атомных рядов подложки. Нет сомнений, что наблюдаемое изображение соответствует простой соразмерной структуре йода $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ со степенью покрытия 0.33 МС.

На Рисунках 4.24а,б представлены СТМ-изображения, соответствующие ДМЭ картинам на Рисунках 4.22б,г ($\theta > 0.33 \text{ МС}$). Помимо атомной структуры на СТМ-

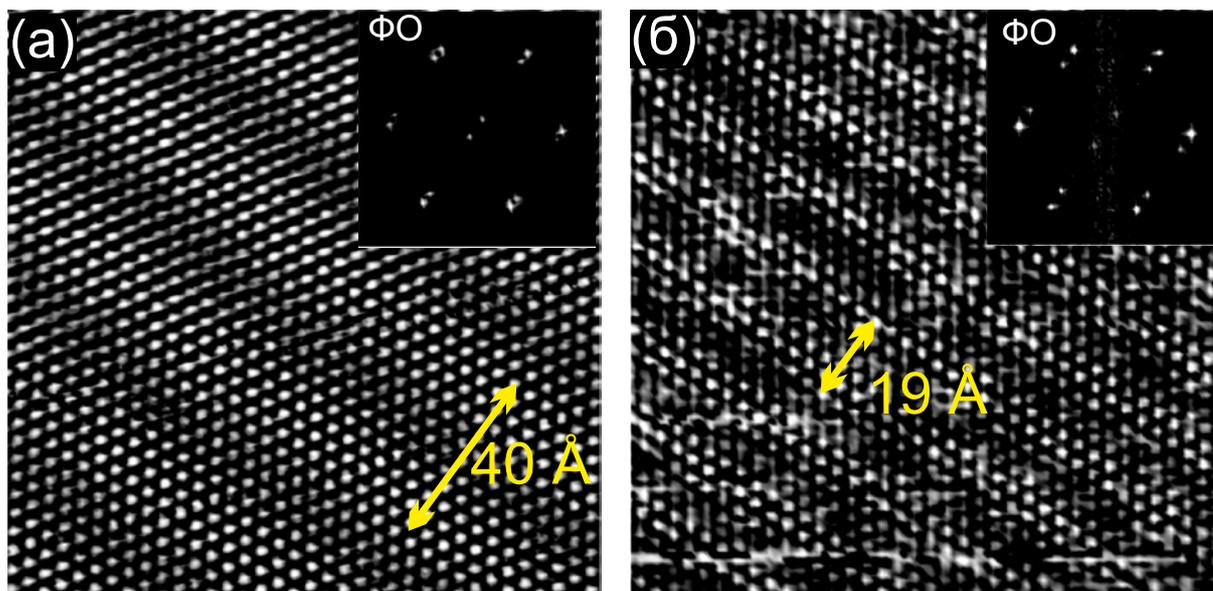


Рисунок 4.24. СТМ-изображения ($152 \times 152 \text{ \AA}^2$; $I_t = 0.3 \text{ нА}$, $U_s = -941 \text{ мВ}$, 300 К) йодированной поверхности $I/\text{Ag}(111)$ и их фурье-образы для степени покрытия 0.34 и 0.38 МС.

изображениях отчетливо видна модуляция, состоящая из чередующихся темных и светлых полос, направление которых совпадает с одним из направлений плотноупакованных рядов атомов. Для СТМ-изображений на Рисунке 4.24 период модуляции составляет 40 \AA и 19 \AA . Линейная модуляция означает, что симметрия структуры адсорбата (йода) и симметрия решетки подложки $\text{Ag}(111)$ отличаются. Среднее межатомное расстояние вдоль направления полос совпадает с постоянной решетки структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ и составляет 5.0 \AA . Анализ СТМ-изображений показывает, что межатомные расстояния вдоль двух других плотноупакованных рядов не одинаковы, причем среднее межатомное расстояние для СТМ-изображений на Рисунке 4.24 оказывается меньше 5.0 \AA , достигая величины 4.5 \AA для структуры на Рисунке 4.24б. Таким образом, одноосное сжатие исходной решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ становится очевидным.

На фурье-образах СТМ-изображений наблюдается расщепление пятен, причем величина расщепления увеличивается по мере сжатия решетки йода. В силу симметрии подложки, сжатие решетки йода может происходить по трем эквивалентным направлениям, развернутым друг относительно друга на 120° . В силу низкого пространственного разрешения электронного пучка на картинах ДМЭ

всегда будет присутствовать вклад от доменов с различным направлением сжатия. На Рисунке 4.24 с показано, что фурье-образ от трех доменов соответствует характерной картине ДМЭ, содержащей треугольники.

4.2.4.3. Модель доменных стенок

Для расшифровки атомной структуры полученных одноосно сжатых фаз мы наложили на СТМ-изображения гексагональную сетку, узлы которой соответствуют положениям атомов меди на поверхности Ag(111) (Рисунок 4.25). Наложение делалось в предположении, что межатомные расстояния вдоль полос соответствуют параметру решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (5.00 Å). Кроме того, сетка расположена так, чтобы атомы йода в центре светлых полос заняли положение в ямках между тремя атомами подложки (г.ц.к.). Именно такое положение атомов относительно подложки было ранее установлено для структуры Ag(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -I [87, 276]. Таким образом, видно, что в центрах светлых полос атомы лежат в соответствии с решеткой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, формируя домены. Темные полосы, атомы в которых занимают менее симметричные позиции, разделяют антифазные домены $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ и формируют доменные стенки (ДС) (см. Рисунок 4.25а). Плотность атомов в стенках оказывается выше, чем в светлых полосах (минимальное расстояние в центрах темных полос 4.3 Å). Фазовый сдвиг между соседними доменами соответствует сверхплотным линейным доменным стенкам [261], идеальная модель линейных для которых показана под СТМ-изображением на Рисунке 4.25а. Сравнивая экспериментальное изображение с модельным рисунком можно отметить сильную релаксацию доменных стенок. Действительно, резкая граница между доменами отсутствует, а доменная стенка формируется как минимум тремя атомными рядами с межатомными расстояниями меньшими, чем в идеальной решетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Следует также отметить, что для СТМ-изображения на Рисунке 4.24а доменные стенки состоят из 3-4 рядов, а для более плотной структуры на Рисунках 4.24б, 4.25б, мы наблюдали ДС, состоящие из 2 рядов.

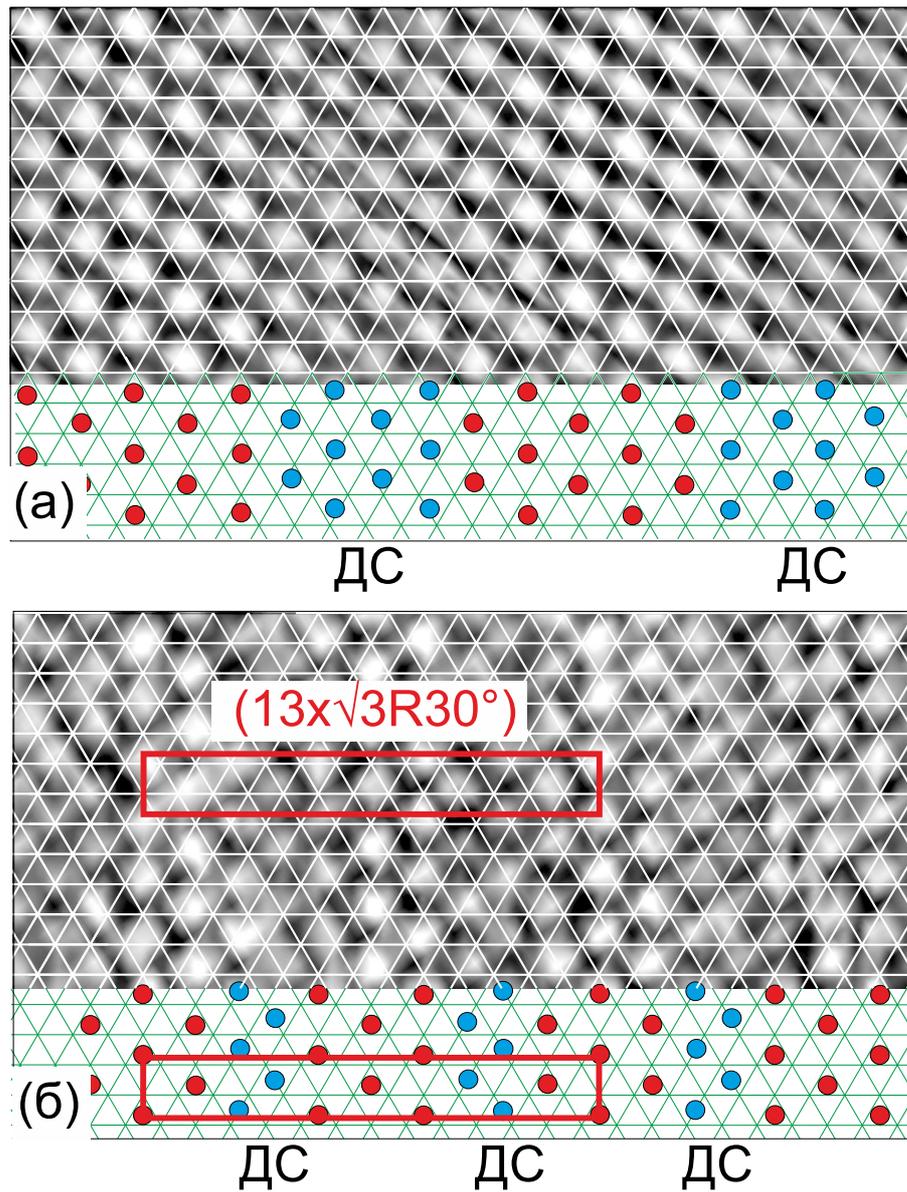


Рисунок 4.25. Фрагменты СТМ-изображений (300 К) для слабо- (а) и максимально сжатой поверхностной решетки йода (б), совмещенные со структурной сеткой поверхности подложки. Пересечения в структурной сетке соответствуют положениям атомов серебра. Примерное расположение атомов йода в указанных структурах показано голубыми и красными кружками. Красные кружки соответствуют доменам со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, а синие - доменным стенкам. Для структуры (б) прямоугольником указана элементарная ячейка $(13 \times \sqrt{3}R30^\circ)$.

Релаксация доменных стенок, а также их флуктуации (заметные на СТМ-изображении на Рисунке 4.25а) затрудняют точное определение периода модуляции и степени покрытия непосредственно из СТМ-данных. Однако эта проблема легко решается при анализе фурье-образа СТМ-изображения. Действительно, расстояние между доменными стенками определяется следующим выражением

$l = a(2 + 1.5 \cdot n)$ ($n=1, 2, 3, \dots$, and a - параметр решетки подложки - 2.89 \AA для Ag(111)) [21,24]. Расщепление пятен на фурье-образе может быть описано соотношением x/y (см. модель на Рисунке 4.24с), которое равно $(n+1)/(n+2)$. Для наиболее сжатой структуры на Рисунках 4.24б, 4.25б экспериментальное значение параметра расщепления x/y равно 0.80 ± 0.01 . Ясно, что данная величина с высокой точностью соответствует $n=3$ и расстоянию между доменными стенками $l = 2.89 \text{ \AA} (2 + 1.5 \cdot 3) = 18.79 \text{ \AA}$. Вычисленное значение l совпадает с расстояниями между полосами на Рисунках 4.24б, 4.25б. Для сверхплотных линейных доменных стенок расстояние l и степень покрытия связаны соотношением $l = a / (3 \cdot \theta - 1)$ [37]. Таким образом, становится возможным точное вычисление степени покрытия йодом поверхности Ag(111) для наиболее сжатой фазы линейных доменных стенок: $\theta = 0.38 \text{ MC}$. Отметим, что элементарная ячейка наиболее сжатой фазы (см. Рисунок 4.25б) может быть обозначена как $(13 \times \sqrt{3}R30^\circ)$.

4.3. Монослои галогенов на грани (100) г.ц.к. металлов

Известно, что для поверхностей (100) г.ц.к. металлов, элементарная ячейка которых представляет из себя квадрат, потенциал атомной гофрировки на поверхности намного сильнее, чем в случае грани (111) [280]. В этой связи представляется интересным рассмотреть структуры, формируемые галогенами на таких поверхностях, где более сильная связь атомов с подложкой должна влиять на формирование адсорбированной фазы. В большинстве случаев адсорбции галогенов на (100) грани г.ц.к. металлов наблюдалась простая соразмерная решетка $c(2 \times 2)$ (Cl, Br/Cu(100) [89, 97, 102]; Cl, I/Ag(100) [59]; Cl, Br/Ni(100) [98, 99]. Однако следует отметить возможность специфического сценария, который может быть характерен для систем, в которых атомы галогена большого размера адсорбируются на металлическую поверхность с малой величиной постоянной решетки. Подобная ситуация реализуется в случае адсорбции йода на поверхности Cu(100) и Ni(100). Действительно, только для случая Cu(100) и Ni(100) параметр решетки $c(2 \times 2)$ (3.61 Å для Cu; 3.52 Å для Ni) меньше минимально возможного расстояния I-I, которое можно грубо оценить по диаметру Ван-дер-Ваальса (4.3 Å) [103] или по результатам других СТМ-исследований (3.8 Å). Ясно, что при таких параметрах формирование стабильной соразмерной решетки йода $c(2 \times 2)$ на поверхностях Cu(100) и Ni(100) оказывается невозможным. В этой связи можно ожидать формирование сложных несоразмерных структур для систем I/Ni(100) и I/Cu(100).

4.3.1. Система I/Ag(100)

4.3.1.1. Введение в систему I/Ag(100)

Все эксперименты проводились сверхвысоковакуумной установке (Установка 1, ГЛАВА 2). В работе использовался монокристаллический образец Ag(100) (Surface Preparation Laboratory) с разориентацией базовой грани не хуже 0.1° . Для подготовки поверхности образца образец подвергался циклам травления ионами аргона и отжига. При постановке нового образца для удаления аморфизованно-

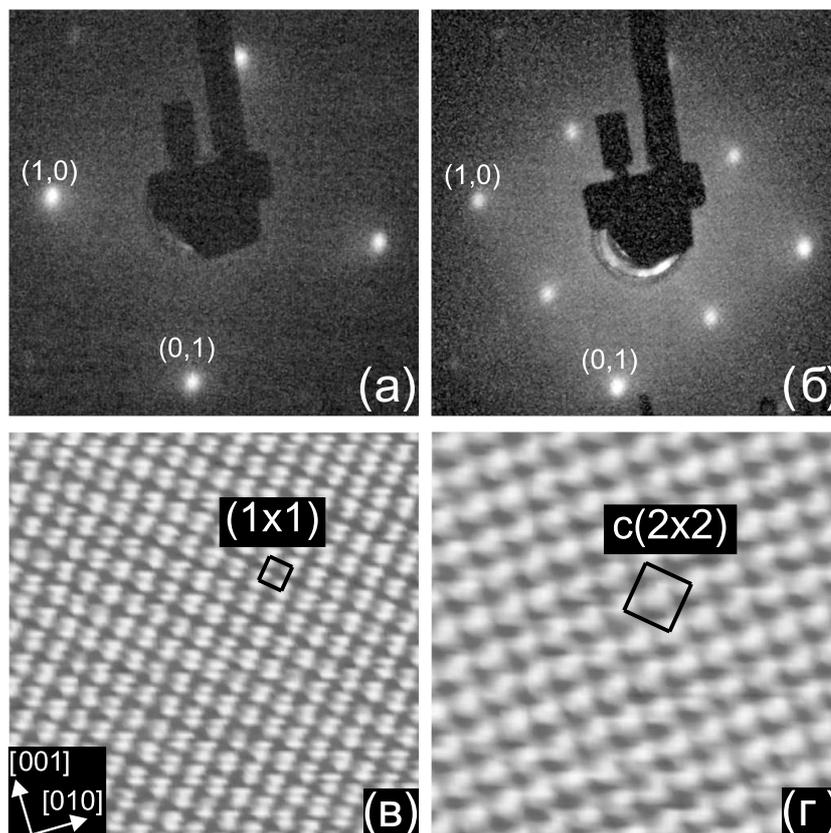


Рисунок 4.26. Картины ДМЭ (энергия первичного пучка $E_0 = 116$ эВ) (а) для чистой поверхности Ag(100); (б) для Ag(100)-с(2×2)-I; (в) СТМ-изображение чистой поверхности Ag(100), ($46 \times 46 \text{ \AA}^2$, $I_t=0.6$ нА, $U_s=5$ мВ); (г) СТМ-изображение йодированной поверхности Ag(100), соответствующее картине ДМЭ с(2×2) ($46 \times 6 \text{ \AA}^2$, $I_t=0.2$ нА, $U_s=360$ мВ)

го слоя использовался пучок ионов аргона с энергией 3 кэВ. В дальнейшем для очистки поверхности энергия ионов была уменьшена до 1 кэВ. Отжиг проводился при температуре 800 К. Все СТМ-опыты и адсорбция йода проводились при комнатной температуре.

На Рисунке 4.26 представлены картины ДМЭ и СТМ-изображения от чистой поверхности и йодированной поверхности Ag(100). Согласно Рисунку 4.26б, насыщенному монослою йода на грани Ag(100) соответствует картина дифракции с(2×2). Соответствующее СТМ-изображение, показанное на Рисунке 4.26г, демонстрирует атомную решетку с симметрией 4-го порядка и постоянной решетки 4.1 \AA , что позволяет интерпретировать ее как простую соразмерную структуру с(2×2) с одним атомом йода в элементарной ячейке. Очевидно, что степень покрытия, соответствующая данной фазе равна 0.5 МС. Дальнейшая экспозиция

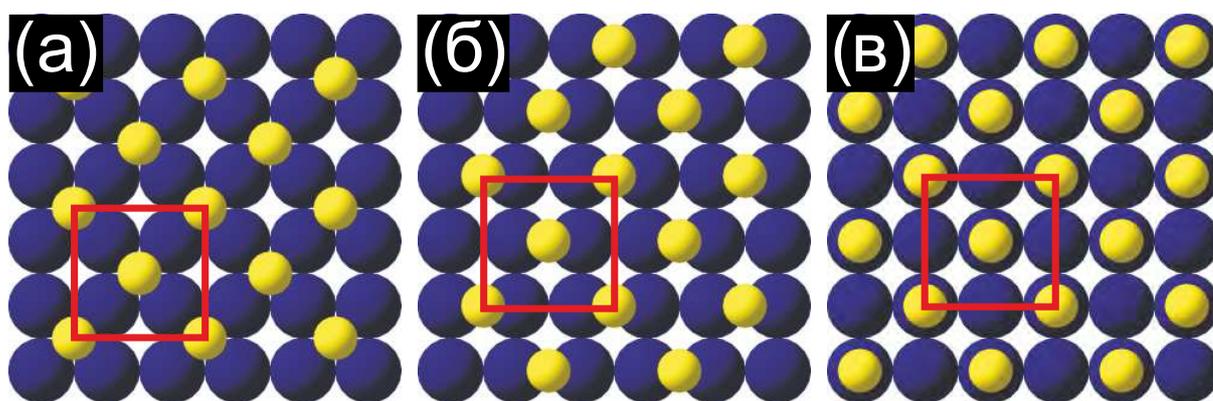


Рисунок 4.27. Адсорбционные центры атомов йода на поверхности $\text{Ag}(100)$ со структурой $c(2 \times 2)$: (а) полносимметричный между четырьмя атомами серебра, (б) над атомом, (в) мостиковый адсорбционный центр. Атомы йода показаны маленькими кружками, атомы серебра – большими.

йода приводила к зародышеобразованию и росту островков AgI , при этом сжатия монослоя не наблюдалось.

Подобный результат был ожидаем, если принять во внимание предыдущие дифракционные [59, 281] измерения в вакууме и СТМ-данные, полученные в электрохимической ячейке [282].

4.3.1.2. Определение мест адсорбции атомов йода в структуре $c(2 \times 2)$

В данном разделе описано теоретическое исследование адсорбции йода на поверхность $\text{Ag}(100)$ методом ТФП. Принимая во внимание, что на гранях (100) меди и серебра галогены не формируют смешанных слоев [51], в работе были рассмотрены три возможные положения атомов йода относительно подложки: в ямке между четырьмя атомами, мостиковое и над атомом (см. Рисунок 4.27))

Результаты ТФП-расчетов показаны в Таблице 4.2. Вычисления энергии адсорбции и положений атомов йода были проведены для пластин серебра, содержащих три, семь и девять атомных слоев серебра, причем йод помещался как на одну, так и на обе стороны пластины. Вычисления проводились для ячейки $c(2 \times 2)$. По результатам вычислений было установлено, что наиболее энергетически выгодным оказывается положение в ямке между четырьмя атомами подложки. Данный вывод согласуется с результатами вычислений, проведенных для структуры $p(2 \times 2)$ [87].

Таблица 4.2. Структурные и энергетические свойства системы Ag(100)-с(2×2)-I. $N(N_{fixed})$ - число слоев серебра в пластине (число фиксированных слоев). E_{ads} - энергия адсорбции, r_{\perp} - расстояние от атома I до плоскости Ag(100), r_{NN} - расстояние от атома I до ближайшего атома серебра.

$N(N_{fixed})$	E_{ads} (eV /atom)	r_{\perp} (Å)	r_{NN} (Å)
Положение между четырьмя атомами подложки			
3 (1)	-1.420	2.112	2.966
7 (4)	-1.402	2.107	2.963
9 (4)	-1.430	2.109	2.964
9 ¹ (0)	-1.386	2.108	2.963
Положение над атомом			
3 (1)	-0.927	2.414	2.639
7 (4)	-0.884	2.441	2.639
9 (4)	-0.915	2.439	2.637
9 ¹ (0)	-0.882	2.432	2.636
Мостиковое положение			
3 (1)	-1.203	2.324	2.772
7 (4)	-1.168	2.330	2.776
9 (4)	-1.200	2.322	2.772
9 ¹ (0)	-1.158	2.328	2.775

^aАдсорбция йода на обе стороны слаба.

Следует также отметить, что, согласно данным Таблицы 4.2, увеличение толщины пластины серебра не приводило к существенным изменениям в поведении системы. Действительно, независимо от толщины пластины, разность в энергии адсорбции в различных положениях (в ямке между четырьмя атомами, мости-

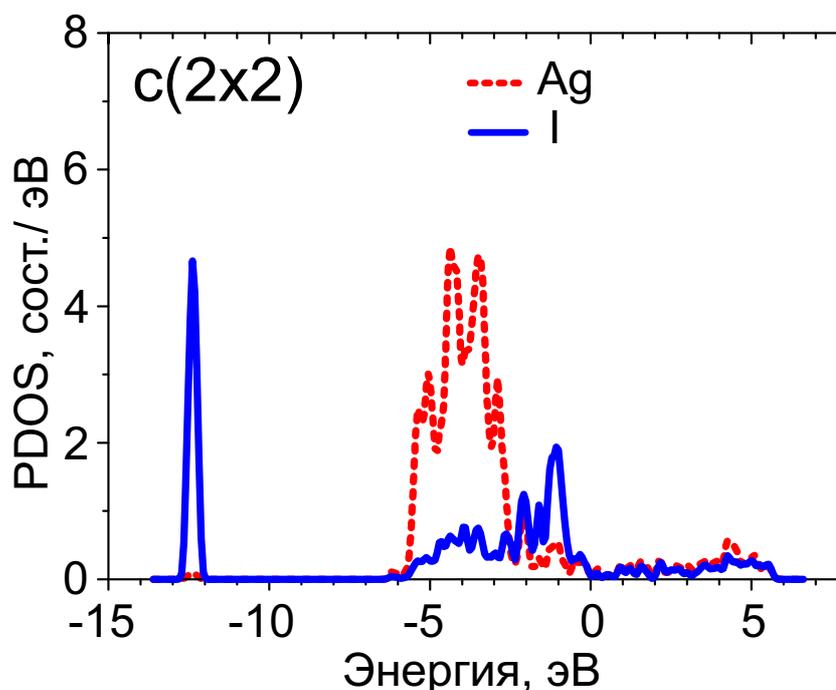


Рисунок 4.28. Парциальная плотность электронных состояний в атомах йода и серебра, полученная по результатам ТФП- расчетов вычисленная для системы Ag(100)-c(2×2)-I. Атомы йода занимают положения между четырьмя атомами подложки. Уровень Ферми соответствует $E = 0$ эВ.

ковом и над атомом) оставалась постоянной с точностью до ≈ 20 мэВ. Кроме того атомы йода сохраняли свои положения с точностью до 0.03 \AA . Полученные результаты, таким образом, свидетельствуют о том, что для теоретического моделирования адсорбции йода на грани Ag(100) достаточно использовать пластину серебра толщиной в три атомных слоя.

4.3.1.3. Природа химической связи атома йода с поверхностью серебра

В течение многих лет считалось, что связь атомов галогенов, характеризующиеся высокой электроотрицательностью, с металлической поверхностью имеет ионный характер. Однако, для ряда систем галоген/металл было показано, что характер взаимодействия оказывается скорее ковалентным, чем ионным [194, 283]. В частности, такое заключение было сделано для системы Cl/Au(111) [194], для которой разница по шкале электроотрицательности *Поулинга* между золотом и хлором составляет 0.76. Разница в электроотрицательности между йодом и серебром равна 0.73 [284], что также может указывать на ковалентное взаимодействие.

По результатам ТФП-расчетов было установлено, что йод, адсорбированный на грани Ag(100), получает дополнительный заряд по сравнению со свободным атомом в вакууме, равный $-0.18|e|$ ($-0.29|e|$ в работе [283]). Согласно классификации *Мигани и др.* [283] перенос заряда менее $-0.3|e|$ указывает на ковалентную связь. Дополнительное свидетельство в пользу этого утверждения может быть найдено в поведении кривых парциальной плотности электронных состояний (PDOS), вычисленной отдельно для состояний серебра и йода и показанных на Рисунке 4.28. Видно, что электронные состояния серебра и йода перемешаны, как в области занятых, так и в области незанятых состояний, что и означает ковалентный характер связи.

4.3.2. Система I/Cu(100)

4.3.2.1. Введение в систему I/Cu(100)

Всего несколько статей было опубликовано по адсорбции йода на поверхность Cu(100) в условиях сверхвысокого вакуума [91, 285]. В частности, было установлено, что при покрытии $\theta=0.25$ МС формируется структура $p(2 \times 2)$. Согласно измерениям, проведенным методом поверхностной протяженной тонкой структуры в спектрах рентгеновского поглощения (SEXAFS) [91], при данном покрытии йод образует простую поверхностную решетку с одним атомом на ячейку, занимающим симметричное положение между четырьмя атомами подложки (fourfold hollow). При больших покрытиях в литературе отмечается формирование искаженной структуры $c(2 \times 2)$ [285]. Авторы предположили, что такая структура могла бы быть сформирована из $p(2 \times 2)$ путем перемещения атомов йода вдоль атомных рядов меди, однако конкретной модели не представили. Для близкой системы I/Ni(100), подробно изученной в работах [10, 286], была получена серия картин дифракции, которые были интерпретированы как результат постепенного одноосного сжатия слоя йода вдоль каналов, образуемых потенциалом подложки [10]. Ясно, что корректное определение структуры таких сложных поверхностных

фаз возможно только при использовании сканирующей туннельной микроскопии в условиях СВВ, позволяющей получать изображение поверхности в реальном (прямом) пространстве.

В данном разделе представлено подробное структурное исследование адсорбции йода на поверхность Cu(100) в широком диапазоне покрытий. Сравнительный анализ дифракционных и СТМ-изображений позволил нам идентифицировать ряд новых адсорбированных фаз йода на поверхности Cu(100).

Все эксперименты проводились сверхвысоковакуумной установке (Установка 1, ГЛАВА 2). Для проведения экспериментов использовался монокристаллический образец Cu(100), отрезанный вдоль базовой плоскости (100) с точностью не хуже 1.0° . Для подготовки чистой от примесей и атомно-гладкой поверхности использовались циклы ионного травления (Ar^+ , 1кэВ) и нагрева до температуры 950 К. Критерием подготовки поверхности, пригодной для дальнейших экспериментов, служило появление четкой картины ДМЭ (1×1), а также наблюдение на обзорных СТМ-кадрах обширных террас (шириной 1000–2000 Å). Оже-линии (Cu $M_{2,3}VV$ (45–75 эВ), I $M_{4,5}VV$ (495–540 эВ)) записывались в режиме первой производной с модуляцией 0.9 В. Энергия первичного электронного пучка составляла 3 кэВ. Адсорбция молекулярного йода на поверхность Cu(100) при деликатных дозах проводилась путем напуска I_2 в объем камеры. Адсорбция йода и все СТМ-измерения проводились при комнатной температуре.

4.3.2.2. ЭОС и ДМЭ измерения

Рисунок 4.29 содержит серию картин дифракции медленных электронов, наблюдавшихся в ходе непрерывной экспозиции поверхности Cu(100) молекулярным йодом. На Рисунке 4.30 представлены соответствующая адсорбционная кривая, показывающая зависимость отношения оже-пиков йода и меди от экспозиции I_2 . Начальная стадия адсорбции йода не приводила к изменениям в резкой картине ДМЭ (1×1) (см. Рисунок 4.29а). При отношении оже-пиков I/Cu (η), равным 0.08,

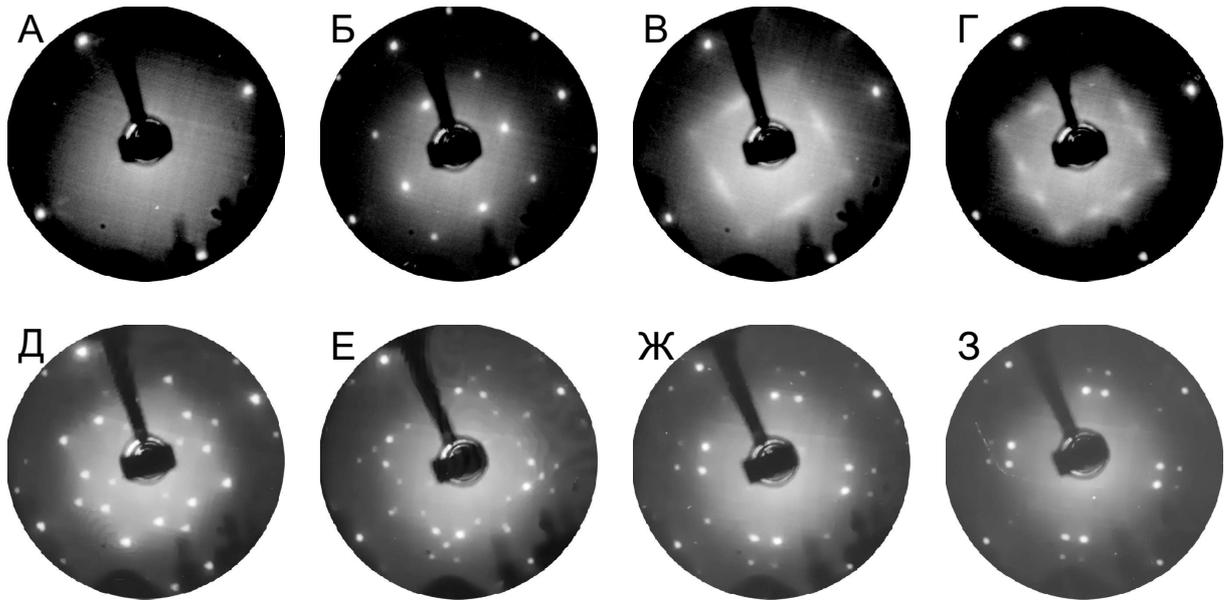


Рисунок 4.29. Картины ДМЭ ($E_0=45$ эВ), полученные в ходе адсорбции молекулярного йода на поверхность Cu(100) при 300 К. Картина «А» соответствует чистой поверхности меди, а картина «З» - насыщенному монослою йода.

на картине появляется слабая и диффузная картина $p(2 \times 2)$. Из Рисунка 4.29б видно, что четкая картина $p(2 \times 2)$ проявляется при $\eta=0.15$. Дальнейшая экспозиция йода приводит к быстрому размытию пятен адсорбата и появлению диффузных полос (см. Рисунок 4.29в), причем этот процесс не затрагивает пятна от подложки, которые остаются резкими. Дальний порядок, таким образом, полностью не нарушается, так как полосы остаются достаточно четкими и не сливаются с фоном. При отношении оже-пиков, равным 0.19 появляются новые пятна, образующие квадраты с центром, совпадающим с положением исчезнувших пятен $p(2 \times 2)$ (Рисунок 4.29г). Четкая картина ДМЭ от новой структуры, обозначенная как «Д», формируется при $\eta=0.20$. Следующая картина ДМЭ (Рисунок 4.29е) содержит все пятна из картины «Д» плюс дополнительные квадраты пятен с центрами, соответствующими положениям пятен в структуре $c(2 \times 2)$. При дальнейшем увеличении дозы йода пятна от структуры «Д» постепенно исчезают. При $\eta=0.28$ картина ДМЭ может быть описана как расщепленная структура $c(2 \times 2)$ (Рисунок 4.29ж). Дальнейшие изменения картины ДМЭ связаны с постепенным и непрерывным уменьшением размеров квадратов, образуемых дифракционными пятнами. В итоге при

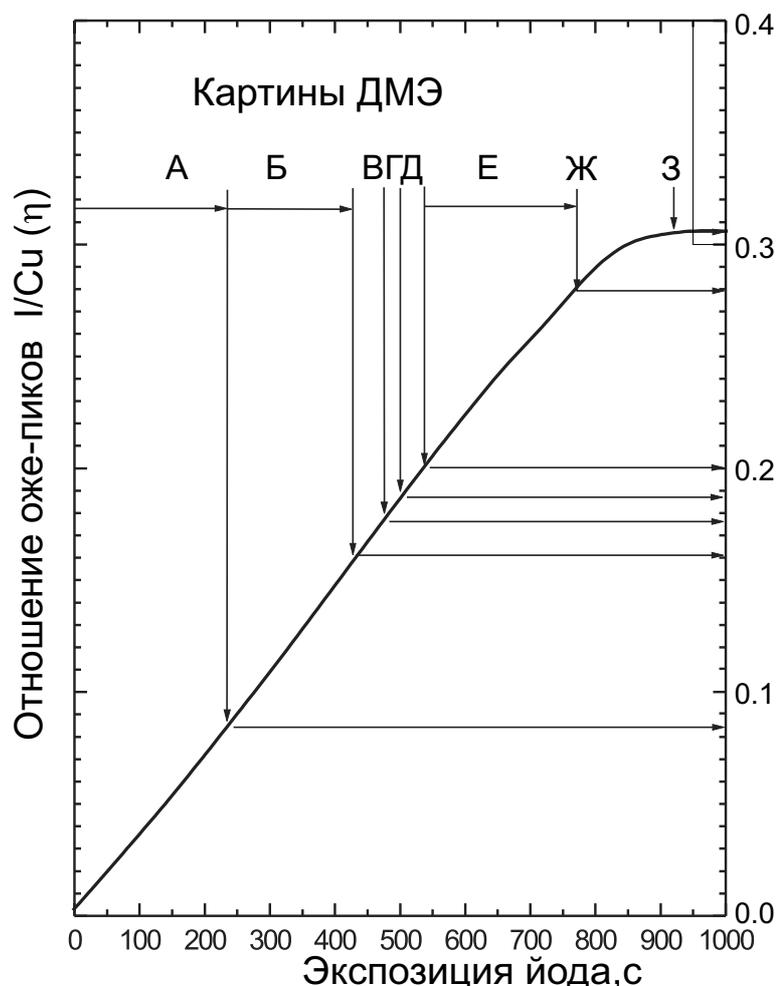


Рисунок 4.30. Кривая адсорбции, представленная в виде зависимости отношения интенсивностей оже-пиков йода и меди в зависимости от времени напуска I_2 .

$\eta=0.31$ на поверхности формируется монослойное покрытие йода, дифракционная картина от которого показана на Рисунке 4.29з. Точные измерения показали, что размер квадратов на финальной картине «3» примерно на 25% меньше, чем на картине «Ж».

4.3.2.3. СТМ измерения

На Рисунке 4.31 представлено СТМ-изображение йодированной поверхности, соответствующее дифракционной картине «Б» (см. Рисунок 4.29). Видно, что структура характеризуется идеальной квадратной решеткой с периодом $\approx 5.1 \text{ \AA}$ и может быть описана как структура $p(2 \times 2)$ с одним атомом йода на ячейку. Данный результат подтверждает интерпретацию картин ДМЭ, опубликованных ранее

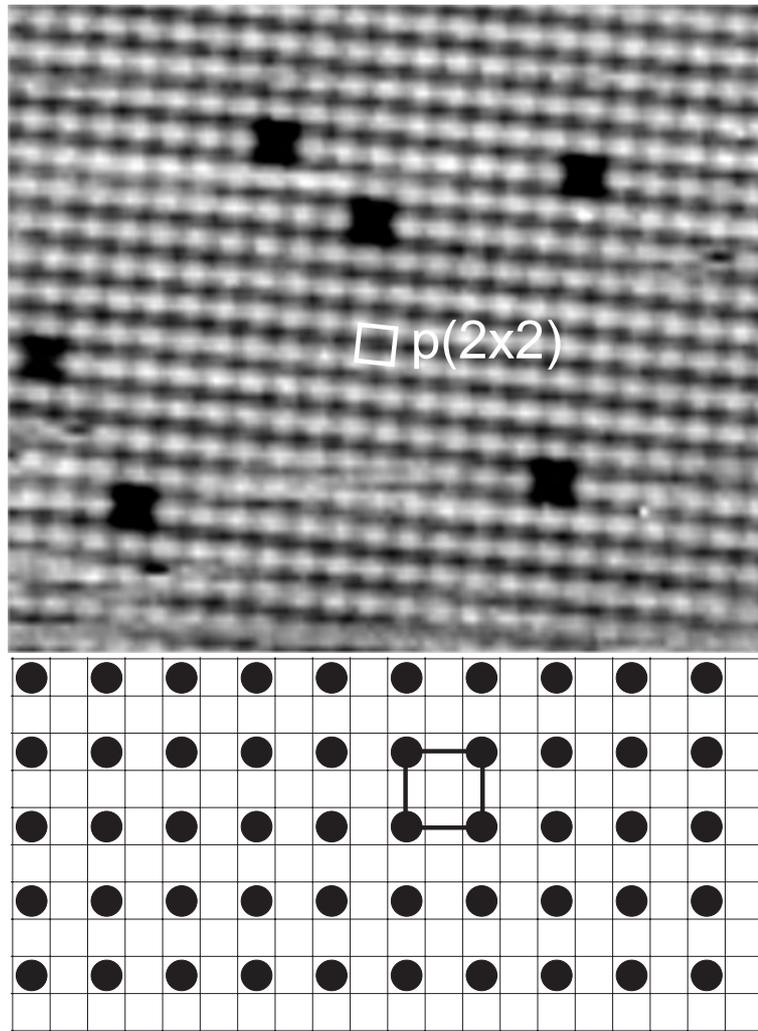


Рисунок 4.31. СТМ-изображение структуры $p(2 \times 2)$ ($115 \times 99 \text{ \AA}^2$, $I_t=0.45 \text{ нА}$; $U_s=-1900 \text{ мВ}$), наблюдаемой при $\theta = 0.25 \text{ МС}$. Схема структуры показана в нижней части рисунка.

[91, 285]. Очевидно, что степень покрытия для данной структуры равна 0.25 МС . Знание точной степени покрытия для структуры $p(2 \times 2)$ удобно для проведения калибровки степени покрытия при дальнейшей адсорбции. Действительно, зная интенсивность оже-линии йода для структуры $p(2 \times 2)$ и измеряя ее в произвольной точке на адсорбционной кривой, можно вычислить степень покрытия для этой точки.

СТМ-изображение, показанное на Рисунке 4.32а, соответствует дифракционной картине «В». Видно, что структура поверхности больше неоднородна. Небольшие островки со структурой $p(2 \times 2)$ окружены «морем» без видимой атомной модуляции. Мы интерпретируем эту новую структуру как разупорядоченную (жидкую) фазу. Следует отметить, что атомное разрешение СТМ не было потеряно на

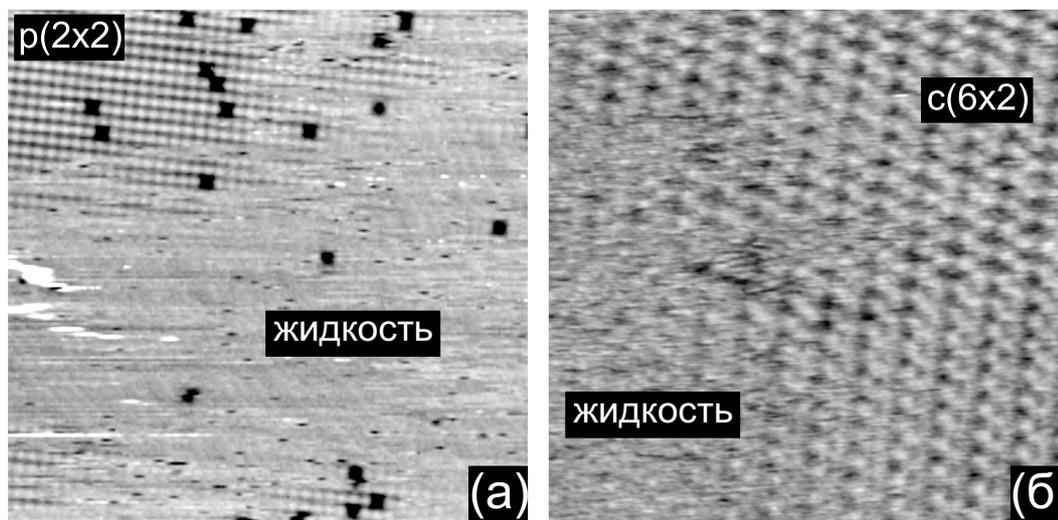


Рисунок 4.32. (а) СТМ-изображение ($220 \times 220 \text{ \AA}^2$, $I_t=0.45 \text{ нА}$; $U_s=-1900 \text{ мВ}$), показывающее сосуществование фазы $p(2 \times 2)$ и жидкой фазы. (б) СТМ-изображение ($102 \times 102 \text{ \AA}^2$, $I_t=1.3 \text{ нА}$; $U_s=-6.6 \text{ мВ}$), показывающее сосуществование жидкой фазы и фазы $c(6 \times 2)$.

жидкой фазе, т.к. темные объекты, которые мы связываем либо с вакансиями в верхнем слое меди, либо с отдельными примесными атомами (как правило серы), имеют форму квадрата - точно такую же как и внутри областей со структурой $p(2 \times 2)$. На Рисунке 4.32б представлено СТМ-изображение йодированной поверхности $\text{Cu}(100)$, соответствующее дифракционной картине «Г». Как и на предыдущем кадре можно выделить две различные фазы: жидкую и новую твердую фазу, которая заполняет всю поверхность при покрытии 0.33 МС . (см. Рисунок 4.33) и дает дифракционную картину «Д».

На Рисунке 4.33а,г представлены СТМ-изображения структуры демонстрирующей картину дифракции «Д». Вставка на Рисунке 4.33а содержит фурье-образ (ФО) СТМ изображения. Расщепление пятен в одном направлении указывает на одноосное сжатие данной структуры по сравнению с предыдущей симметричной структурой $p(2 \times 2)$. Действительно, межатомное расстояние в направлении, перпендикулярном расщеплению на ФО СТМ-изображения, оказалось равным удвоенной постоянной решетки подложки (5.12 \AA). В силу того, что симметрия данной структуры ниже симметрии подложки, на поверхности равновероятно могут существовать домены развернутые друг относительно друга на 90° . В этой связи

для объяснения картины дифракции «Д» необходимо учитывать вклады от двух типов доменов. На Рисунке 4.33б мы смоделировали ФО СТМ-изображения от двух доменов, сконструированный как сумма двух ФО от единичных доменов и развернутых на 90° друг относительно друга. Очевидно, что полученная картина очень близка к картине ДМЭ, представленной на Рисунке 4.33в.

Для того, чтобы разобраться в деталях атомной структуры, мы наложили на СТМ-изображение сетку, имитирующую решетку подложки Cu(100), узлы сетки при этом соответствуют положениям атомов меди (см. Рисунок 4.33г). В результате нам удалось установить, что данную структуру можно описать ячейкой $c(6 \times 2)$. Соседние атомные ряды имеют на СТМ-изображении различный контраст, что объясняется неэквивалентными позициями атомов йода по отношению к атомам подложки. На рисунке сетка расположена таким образом, что атомы, образующие яркие атомные ряды оказались в положениях между четырьмя атомами подложки - аналогично атомам йода в структуре $p(2 \times 2)$ [91]. Структуру $c(6 \times 2)$ можно рассматривать как совокупность параллельных зигзагообразных цепочек, располагающихся на расстоянии $\approx 4.6 \text{ \AA}$ друг относительно друга. Ближайшее межатомное расстояние (БМР) между атомами йода, измеренное на СТМ-изображении оказалось равным $\approx 3.7 \text{ \AA}$. Данная величина совпадает со значением БМР, полученным из анализа структуры насыщенного монослоя йода на поверхности Cu(111) (Раздел 4.2.3). Еще одно расстояние в цепочке (4.4 \AA) оказалось близко к расстоянию между цепочками. Используя, перечисленные структурные параметры, мы смогли нарисовать структурную модель, показанную в нижней части Рисунка 4.33г. Атомы йода, показанные серыми кружками выглядят на СТМ-изображении более темными, т.к. они смещены относительно положений между четырьмя атомами подложки в сторону мостиковых позиций.

При покрытии йода $\approx 0.36 \text{ МС}$ на поверхности появляется новая фаза, которая соответствует картине ДМЭ «Ж» на Рисунке 4.29. СТМ-изображение данной фазы показано на Рисунке 4.34а. Видно, что структура содержит чередующиеся светлые и темные полосы. ФО СТМ-изображения, показанный на вставке к Рисунку

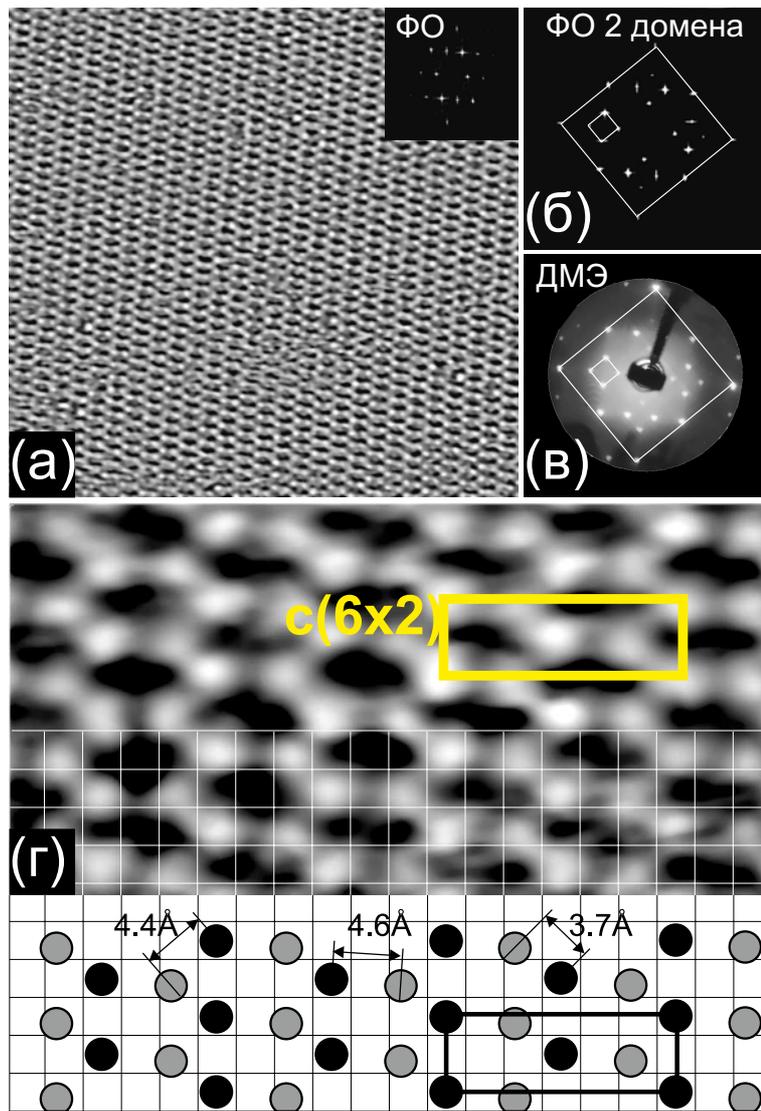


Рисунок 4.33. (а) СТМ-изображение ($222 \times 222 \text{ \AA}^2$, $I_t=0.45 \text{ нА}$; $U_s=-15 \text{ мВ}$) структуры $c(6 \times 2)$, соответствующей картине ДМЭ «Д» на Рисунке 4.29. Фурье-образ СТМ-изображения показан на вставке в углу. (б) Смоделированный фурье-образ, учитывающий вклад от двух доменов, развернутых друг относительно друга на 90° . (в) Картина ДМЭ «Д». На рисунках (б) и (в) большим квадратом показаны пятна первого порядка подложки $\text{Cu}(100)$, а маленьким квадратом типичная особенность структуры адсорбированного йода. (г) Фрагмент СТМ-изображения ($50 \times 26 \text{ \AA}^2$, $I_t=0.45 \text{ нА}$; $U_s=-15 \text{ мВ}$), показанный вместе с сеткой, соответствующей атомной решетке подложки $\text{Cu}(100)$. Внизу показан модельный рисунок структуры йода. Межатомные расстояния и размеры элементарной ячейки указаны на рисунке.

ку 4.34а, демонстрирует расщепление пятен вдоль одного направления. Используя подход, уже изложенный нами для структуры «Д», мы сконструировали ФО СТМ-изображения для двух доменов (Рисунок 4.34б) и сравнили его с картиной ДМЭ (Рисунок 4.34в). Ясно, что основные особенности картин, показанные маленькими

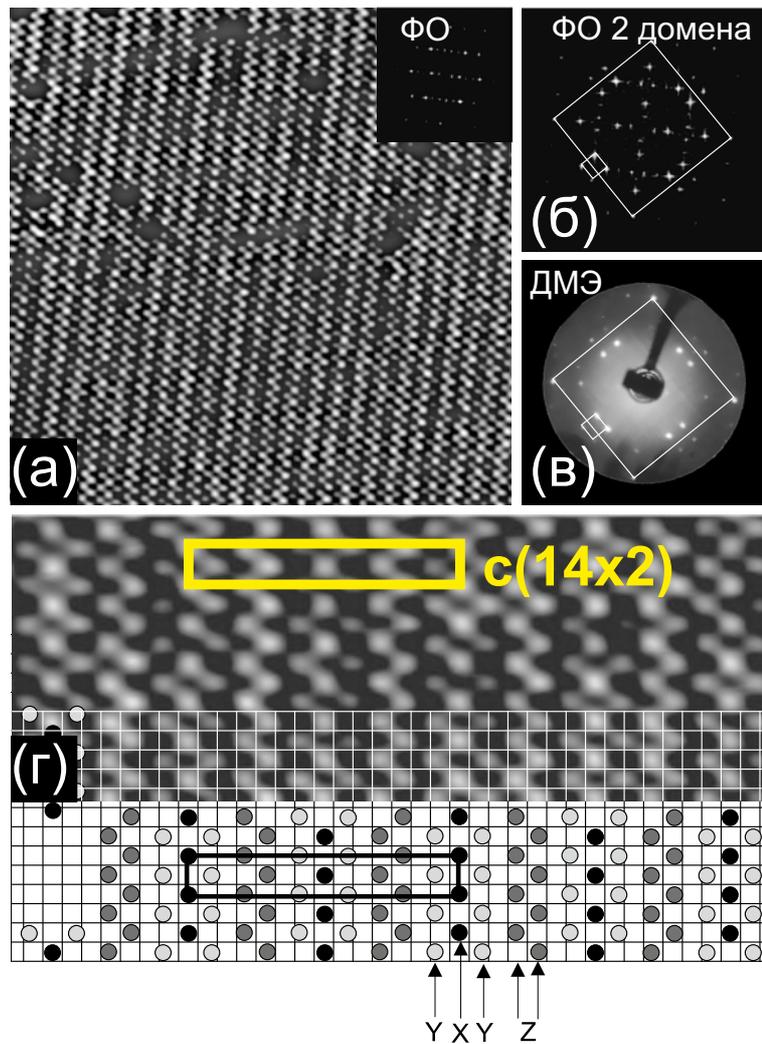


Рисунок 4.34. (а) СТМ-изображение ($208 \times 208 \text{ \AA}^2$, $I_t=0.45 \text{ нА}$; $U_s=-15 \text{ мВ}$) структуры $c(14 \times 2)$, соответствующей картине ДМЭ «Ж» из Рисунка 4.29. Фурье-образ СТМ-изображения показан на вставке в углу. (б) Смоделированный фурье-образ, учитывающий вклад от двух доменов, развернутых друг относительно друга на 90° . (в) Картина ДМЭ «Ж». На рисунках (б) и (в) большим квадратом показаны пятна первого порядка подложки $\text{Cu}(100)$, а маленьким квадратом типичная особенность структуры адсорбированного йода. (г) Фрагмент СТМ-изображения ($100 \times 38 \text{ \AA}^2$, $I_t=0.45 \text{ нА}$; $U_s=-15 \text{ мВ}$), показанный вместе с сеткой, соответствующей атомной решетке подложки $\text{Cu}(100)$. Внизу показан модельный рисунок структуры йода. Размеры элементарной ячейки указаны на рисунке.

квадратами, идентичны для обоих изображений. На Рисунке 4.34г показан фрагмент атомной структуры. Как и в случае предыдущей структуры $c(6 \times 2)$ межатомное расстояние вдоль атомных рядов, параллельных полосам, оказалось равным удвоенному параметру решетки подложки ($2a=5.12 \text{ \AA}$), т.е. структура остается одноосно сжатой, причем с более высокой плотностью атомов. В других направ-

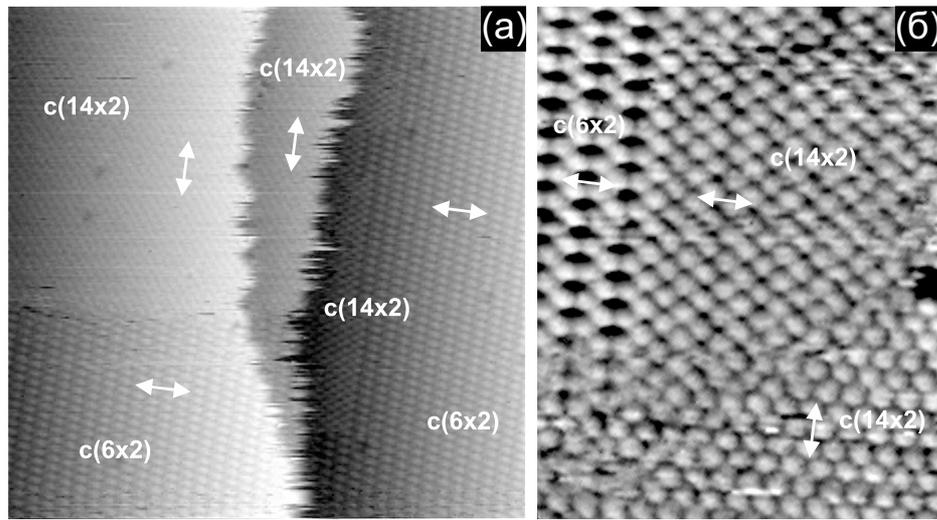


Рисунок 4.35. (а) СТМ изображение ($260 \times 265 \text{ \AA}^2$, $I_t=0.45 \text{ нА}$; $U_s=-1900 \text{ мВ}$), демонстрирующее сосуществование фаз $c(6 \times 2)$ и $c(14 \times 2)$. Видно, что рост $c(14 \times 2)$ начинается от атомной ступеньки. (б) СТМ изображение ($74 \times 95 \text{ \AA}^2$, $I_t=0.5 \text{ нА}$; $U_s=-1300 \text{ мВ}$), содержащее два домена со структурой $c(14 \times 2)$, развернутых на 90° относительно друг друга и один домен $c(6 \times 2)$. Стрелками показаны направления сжатия решетки йода.

лениях межатомные расстояния оказались равными $\approx 3.8 \text{ \AA}$ и $\approx 5.3 \text{ \AA}$.

Наложение атомной сетки $\text{Cu}(100)$ на СТМ изображение позволило определить существование трех различных мест адсорбции атомов йода. Наиболее яркие ряды (обозначенные как «X») были помещены в положения между четырьмя атомами подложки. Пары рядов, обозначенных как «Y» находятся по обе стороны от «X». Атомы в рядах «Y» сдвинуты из позиций между четырьмя атомами подложки по направлению к мостиковым позициям таким образом, что межатомное расстояние $\approx 3.8 \text{ \AA}$ оказывается близким к БМР, измеренному для структуры $c(6 \times 2)$. Два соседних ряда «Z» образуют зигзагообразную цепочку с БМР, близким к 3.8 \AA . Позиции атомов, образующих «Z», очень близки к положениям между четырьмя атомами подложки, но небольшое смещение в сторону мостиковых позиций обуславливает отклонение межатомного расстояния от идеального $a\sqrt{2}/2=3.62 \text{ \AA}$. Отметим также, что этот сдвиг по крайней мере в два раза меньше, чем для рядов «Y», т.к. сдвиг атомов происходит в противоположных направлениях. Данная интерпретация объясняет тот факт, что ряды «Z» выглядят на СТМ-изображениях почти также как «X», в то время как ряды «Y» намного темнее. Элементарная

ячейка может быть описана как $c(14 \times 2)$. Модель данной структуры показана в нижней части Рисунка 4.34г. Сравнивая модели структур $c(14 \times 2)$ и $c(6 \times 2)$ (см. Рисунки 4.33, 4.34), можно заключить, что обе структуры сформированы одними и теми же зигзагообразными цепочками. Последовательность рядов «YXY» может рассматриваться как результат слияния двух таких цепочек.

В диапазоне покрытий $0.33 < \theta < 0.35$ структуры $c(6 \times 2)$ и $c(14 \times 2)$ сосуществуют на поверхности (см. Рисунок 4.35). Из Рисунка 4.35а следует, что зарождение структуры $c(14 \times 2)$ происходит у атомной ступеньки. На Рисунке 4.35б показан СТМ-кадр, содержащий два домена структуры $c(14 \times 2)$ развернутых друг относительно друга на 90° и один домен $c(6 \times 2)$. Данное наблюдение естественно объясняет картину ДМЭ «Е» как суперпозицию картин «Д» и «Ж».

Сжатие слоя йода не останавливается на структуре $c(14 \times 2)$. Анализ картин ДМЭ указывает на постепенное уменьшение размера квадратов с центром, соответствующим положению пятен $c(2 \times 2)$. СТМ-изображение насыщенного монослоя (картина «З» на Рисунке 4.29, $\theta=0.4$) показано на Рисунке 4.36а. Соответствующий фурье-образ показан на вставке. Как и в случае предыдущих структур, сконструированный ФО для двух доменов совпадает с картиной дифракции (Рисунок 4.36в). На Рисунке 4.36г показан фрагмент СТМ-изображения вместе с атомной сеткой Cu(100), а также модель структуры. Видно, что элементарная ячейка для насыщенного монослоя йода на поверхности Cu(100) может быть описана как $c(5 \times 2)$. Согласно СТМ-данным, межатомные расстояния в рядах, параллельных полосам, составляют $2a=5.12 \text{ \AA}$. Как и в случае структуры $c(14 \times 2)$, два других межатомных расстояния составляют 3.8 \AA и 4.3 \AA . Для построения модели атомной структуры можно использовать элемент, состоящий из рядов «YXY», определенный нами для структуры $c(14 \times 2)$. В случае структуры $c(5 \times 2)$ два элемента «YXY» разделены одним рядом, атомы в котором занимают мостиковые позиции по отношению к атомам подложки.

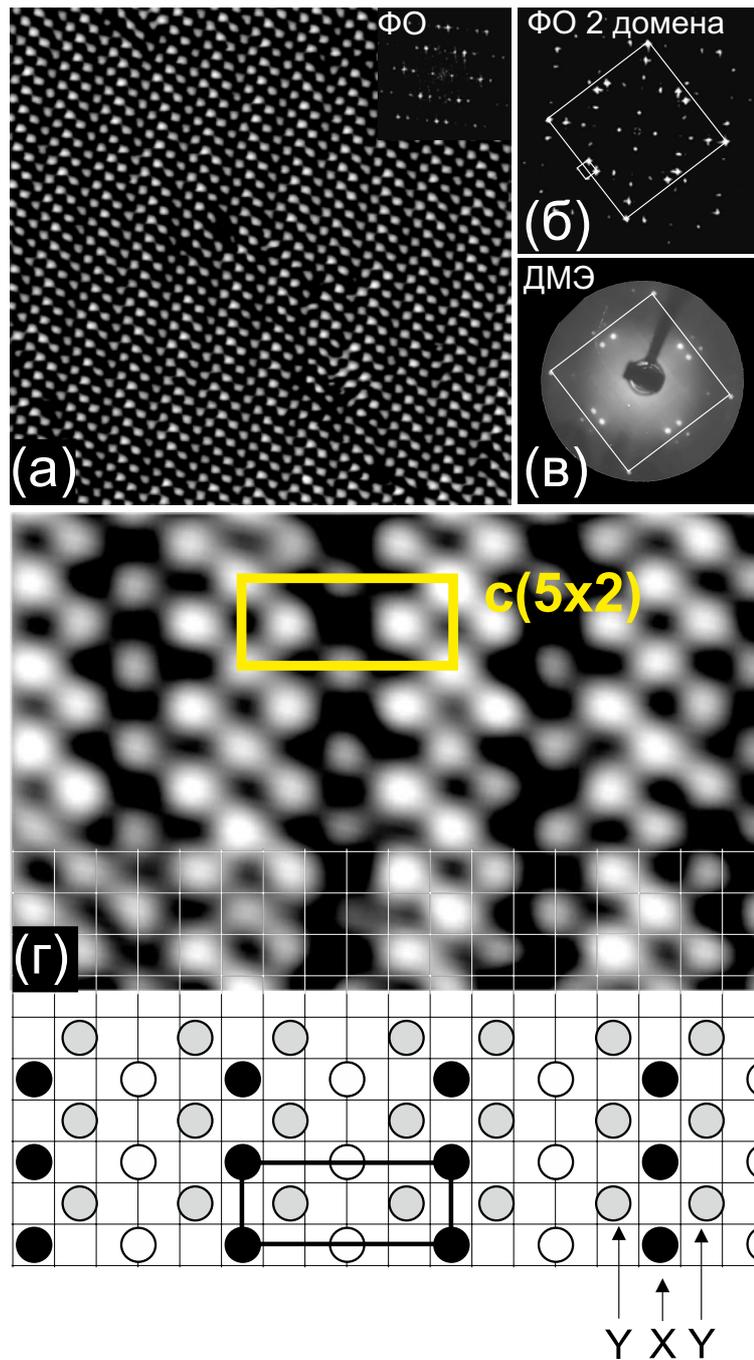


Рисунок 4.36. (а) СТМ-изображение ($136 \times 136 \text{ \AA}^2$, $I_t=0.45 \text{ нА}$; $U_s=-1900 \text{ мВ}$) структуры $c(5 \times 2)$, соответствующей картине ДМЭ «З» на Рисунке 4.29. Фурье-образ СТМ-изображения показан на вставке в углу. (б) Смоделированный фурье-образ, учитывающий вклад от двух доменов, развернутых друг относительно друга на 90° . (в) Картина ДМЭ «З». На рисунках (б) и (в) большим квадратом показаны пятна первого порядка подложки $\text{Cu}(100)$, а маленьким квадратом типичная особенность структуры адсорбированного йода. (г) Фрагмент СТМ-изображения ($54 \times 30 \text{ \AA}^2$, $I_t=0.45 \text{ нА}$; $U_s=-1900 \text{ мВ}$), показанный вместе с сеткой, соответствующей атомной решетке подложки $\text{Cu}(100)$. Внизу показан модельный рисунок структуры йода. Размеры элементарной ячейки указаны на рисунке.

4.3.2.4. Механизмы 2D фазовых переходов

Таким образом нам удалось установить, что в слое хемосорбированного йода происходят ряд структурных фазовых переходов при увеличении степени покрытия. Переходы в диапазоне $0.25 < \theta < 0.33$ представляют повышенный интерес, т.к. твердая фаза $p(2 \times 2)$ плавится с образованием жидкой фазы, которая в свою очередь «затвердевает» с образованием новой хорошо упорядоченной фазы $s(6 \times 2)$. Для трехмерных (объемных) систем плавление является фазовым переходом первого рода, однако в двух измерениях переход может протекать по нескольким сценариям [24, 25, 280, 287]. В чисто двумерных системах (характеризующихся отсутствием гофрировки в потенциале подложки) плавление может проходить в виде двух непрерывных фазовых переходов (*Костерлиц–Таулес* [25]). В случае заметной гофрировки атомного потенциала переход также может быть непрерывным, однако нельзя исключать перехода первого рода [287]. Теоретически было предсказано, что жидкая фаза может разделять соразмерную и несогласную фазы в фазовом переходе второго рода [24]. Эта теория [24] указывает, что плавление в двух измерениях связано с нестабильностью доменных стенок относительно образования свободных дислокаций и переходом в жидкость, образованную сильно флуктуирующими доменными стенками. Другие теории предсказывают переход первого рода, подразумевая, что плавление начинается на границах зерен [288].

Экспериментальное наблюдение процесса плавления в двух измерениях проводилось в основном дифракционными методами [289]. Нам известно всего несколько работ, в которых данное явление изучалось при помощи СТМ. Например, в работе *Трост и др.* [290] плавление смешанного слоя Cs и O, адсорбированного на поверхности Ru(0001) исследовалось СТМ при комнатной температуре. Co-существование твердой и жидкой фаз указывает на переход первого рода [290]. Некоторые указания на переход второго рода были описаны в работах *Шульцер и др.* [291, 292], в которых для систем Cs,K/Cu(110) наблюдалось образование свободных дислокаций в доменных стенках при покрытиях близких к переходу

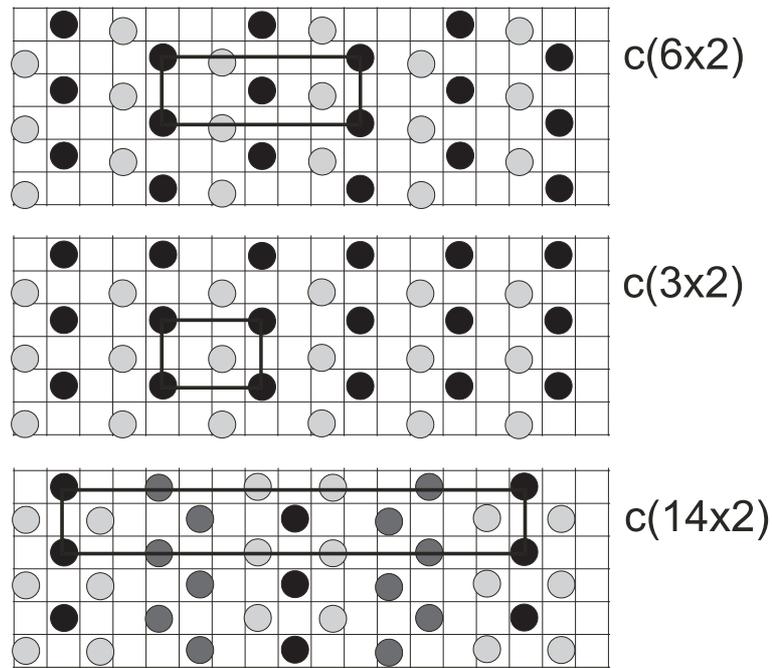


Рисунок 4.37. Модельный рисунок двух структур, соответствующих $\theta=0.33$ МС: $c(6 \times 2)$ (наблюдавшаяся в эксперименте) и возможная метастабильная структура $c(3 \times 2)$.

соразмерная-несоразмерная фаза.

К сожалению, имеющиеся в наличие данные не позволяют однозначно описать механизм плавления в нашем случае. Одна из проблем заключается в том, что мы никогда не наблюдали доменные стенки в структуре $p(2 \times 2)$, кроме того представленные СТМ-данные скорее говорят в пользу плавления, начинающегося у границ зерен (доменов). С другой стороны структура $c(6 \times 2)$ может рассматриваться как финальная стадия сжатия доменных стенок, то есть зигзагообразные цепочки могут рассматриваться как доменные стенки. Дополнительный аргумент в пользу того, что переход $p(2 \times 2) \rightarrow c(6 \times 2)$ проходит через образование доменных стенок, может быть найден в поведении другой системы $\text{Te}/\text{Au}(100)$ [293]. Для этой системы последовательность фаз на поверхности практически совпадает с нашим случаем. Действительно, для системы $\text{Te}/\text{Au}(100)$ первая фаза $p(2 \times 2)$ формируется при покрытии $\theta=0.25$ МС. При увеличении степени покрытия формируется новая фаза $(2 \times \sqrt{10})$ [293] (в наших обозначениях - $c(6 \times 2)$), причем сначала образуются случайно распределенные доменные стенки, состоящие из зигзагообразных цепочек атомов. При покрытии 0.33 МС цепочки атомов Te ста-

новятся параллельными друг другу, формируя хорошо упорядоченную структуру ($2 \times \sqrt{10}$), что свидетельствует о существовании отталкивания между цепочками. Возможно, в случае I/Cu(100) аналогичное отталкивание в между цепочками является движущей силой «затвердевания» структуры и формирования фазы $c(6 \times 2)$.

Зигзагообразные цепочки в структуре $c(6 \times 2)$ являются стабильными объектами, так как все последующие фазы содержат их как базовый элемент. Это означает, что взаимодействие между рядами, образующими цепочку, намного сильнее взаимодействия между самими цепочками. В этой связи, необходимо рассмотреть возможность существования другой фазы $c(3 \times 2)$, также соответствующей $\theta=0.33$ МС и собранной из тех же цепочек (см. Рисунок 4.37). Можно предположить, что структура $c(3 \times 2)$ является метастабильной (или нестабильной), так как мы никогда не наблюдали ее на СТМ-кадрах. Интерес с структуре $c(3 \times 2)$ связан с возможным механизмом сжатия слоя йода для покрытий превышающих 0.33 МС. Действительно, процесс дальнейшего сжатия слоя йода естественно представить как движение атомов вдоль каналов, образованных атомным потенциалом подложки. Модельные рисунки, представленные на Рисунках 4.35 и 4.37 свидетельствуют о том, что структура $c(14 \times 2)$ не может быть получена из структуры $c(6 \times 2)$ путем более плотной упаковки зигзагообразных цепочек. Напротив структура $c(3 \times 2)$ может быть легко преобразована в $c(14 \times 2)$ путем небольшого коллективного сдвига цепочек вдоль направления $[100]$. Опираясь на такое предположение, примерный механизм фазового перехода $c(6 \times 2) \rightarrow c(14 \times 2)$ можно описать следующим образом. Зародыши структуры $c(3 \times 2)$ могут появляться на поверхности в результате тепловых флуктуаций уже при покрытии 0.33 МС. Небольшое увеличение степени покрытия немедленно приводит к превращению метастабильных зародышей $c(3 \times 2)$ в стабильную фазу $c(14 \times 2)$.

Несколько слов следует сказать о возможном механизме другого перехода, а именно $c(14 \times 2) \rightarrow c(5 \times 2)$. Согласно данным ДМЭ этот переход происходит непрерывно, однако СТМ-данные указывают на то, что обе фазы ($c(14 \times 2)$ и $c(5 \times 2)$) остаются структурно неоднородными. В этой связи для объяснения пе-

перехода предполагается использовать аналогию с эволюцией системы линейных доменных стенок, наблюдавшейся для в случае галогенов, адсорбированных на грань (111) г.ц.к. металлов (см. Раздел 4.2). При этом непрерывное сжатие треугольников на картине ДМЭ (Рисунок 4.11) связано с постепенным уменьшением среднего расстояния между доменными стенками (Рисунок 4.15) (существенным замечанием является упоминание средней величины расстояния, т.к. при каждом покрытии возможно сосуществование доменов разного размера). В нашем случае обе структуры с(14×2) и с(5×2) имеют общий структурный элемент «YXY», который может рассматриваться как «псевдодомен».

Следовательно, для структуры с(14×2) доменная стенка состоит из пары рядов «Z», а для структуры с(5×2) - только из одного ряда, разделяющего соседние элементы «YXY». Естественно предположить, что для промежуточных покрытий оба типа стенок сосуществуют на поверхности. По мере перехода в сторону структуры с(5×2) количество стенок, состоящих из двух атомных рядов, падает до нуля. К сожалению, СТМ-измерения таких промежуточных покрытий не проводились, поэтому механизм, изложенный выше, является только предположением. На наш взгляд, такое предположение является удачным, так как позволяет одновременно объяснить непрерывность перехода и структурную неоднородность монослойного покрытия йода.

Таким образом, при адсорбции I₂ на поверхность Cu(100) при комнатной температуре наблюдается серия структурных фазовых переходов в монослое йода. На Рисунке 4.38 представлена схема, на которой отмечены все обнаруженные в наших экспериментах структуры. К сожалению, мы не имели возможности варьировать температуру, поэтому получение полной фазовой диаграммы было не возможно. В этой связи нельзя исключить существование еще большего количества фаз при других температурах. В качестве финальной ремарки, нам хотелось бы упомянуть СТМ-исследования системы Te/Au(100) [293], для которой обнаружена такая же последовательность поверхностных фаз, как и для нашей системы. Общим свойством указанных систем, которое, по-видимому, определяет картину

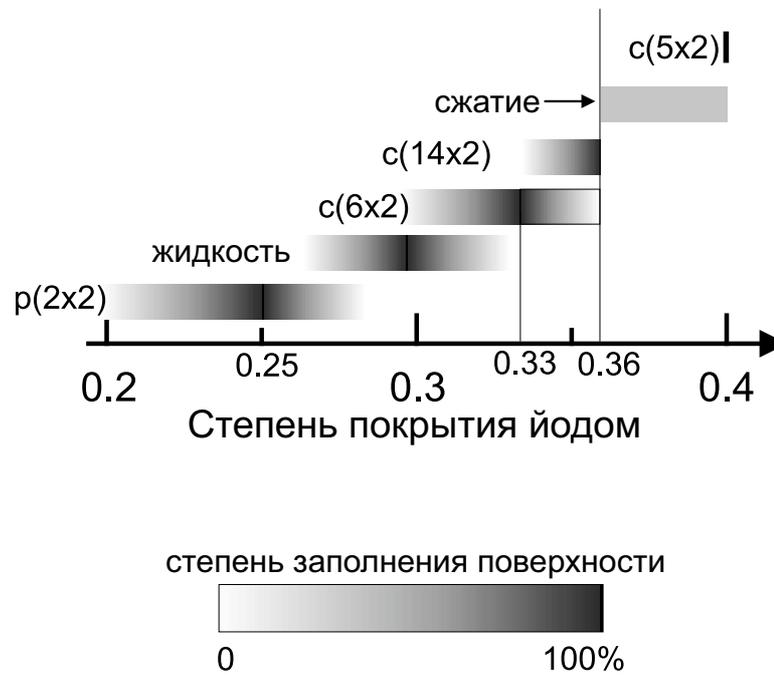


Рисунок 4.38. Схема, показывающая последовательность фазовых превращений в монослое хемосорбированного йода на поверхности Cu(100) в зависимости от степени покрытия.

фазовых переходов, является большой размер атомов адсорбата по сравнению с расстоянием $a\sqrt{2}$ для грани (100) металла, что делает невозможным образование структуры c(2×2). В этой связи, представляет также интерес СТМ-исследование интенсивно изучавшейся в 80-х годах прошлого века системы I/Ni(100), которая демонстрирует схожие картины ДМЭ [10].

4.4. Монослои галогенов на грани (110) г.ц.к. металлов

4.4.1. Система I/Cu(110)

4.4.1.1. Введение

Все эксперименты проводились сверхвысоковакуумной установке (Установка 1, ГЛАВА 2). Для создания атомно-гладкой и чистой от примесей поверхности Cu(110) использовались циклы подготовки, включающие в себя травление ионами аргона (Ar^+ , 1 кэВ) и отжиг при температуре 900 К. Напуск молекулярного йода проводился через капилляр непосредственно на поверхность образца. Все опыты проводились при комнатной температуре.

4.4.1.2. Структура монослоя йода на поверхности Cu(110)

На Рисунке 4.39 представлены картины ДМЭ, полученные в ходе последовательной экспозиции поверхности Cu(110) молекулярным йодом при 300 К. Первой наблюдаемой упорядоченной картиной является структура $c(2 \times 2)$ (Рисунок 4.39а). Небольшое увеличение степени покрытия приводит к тому, что рефлексы от решетки адсорбата начинают расплываться (Рисунок 4.39б). Дальнейшее продолжение адсорбции йода приводит к расщеплению рефлексов $c(2 \times 2)$ и формированию отчетливых дублетов, размер которых растет при увеличении степени покрытия (Рисунок 4.39в-д). Для описания величины расщепления можно ввести специальный параметр Q , равный отношению расстояния между движущимися пятнами адсорбата (d_1) к расстоянию между пятнами (00) и (10) подложки (d_2) (см. Рисунок 4.40а). На Рисунке 4.40б представлена зависимость величины расщепления Q от времени адсорбции йода. Видно, что величина расщепления насыщается на уровне $Q \approx 0.27$. При продолжении адсорбции структурных изменений в картине дифракции не происходит за исключением увеличения уровня диффузного фона (см. Рисунок 4.39е).

Расщепление пятен на дифракционной картине в процессе напуска йода озна-

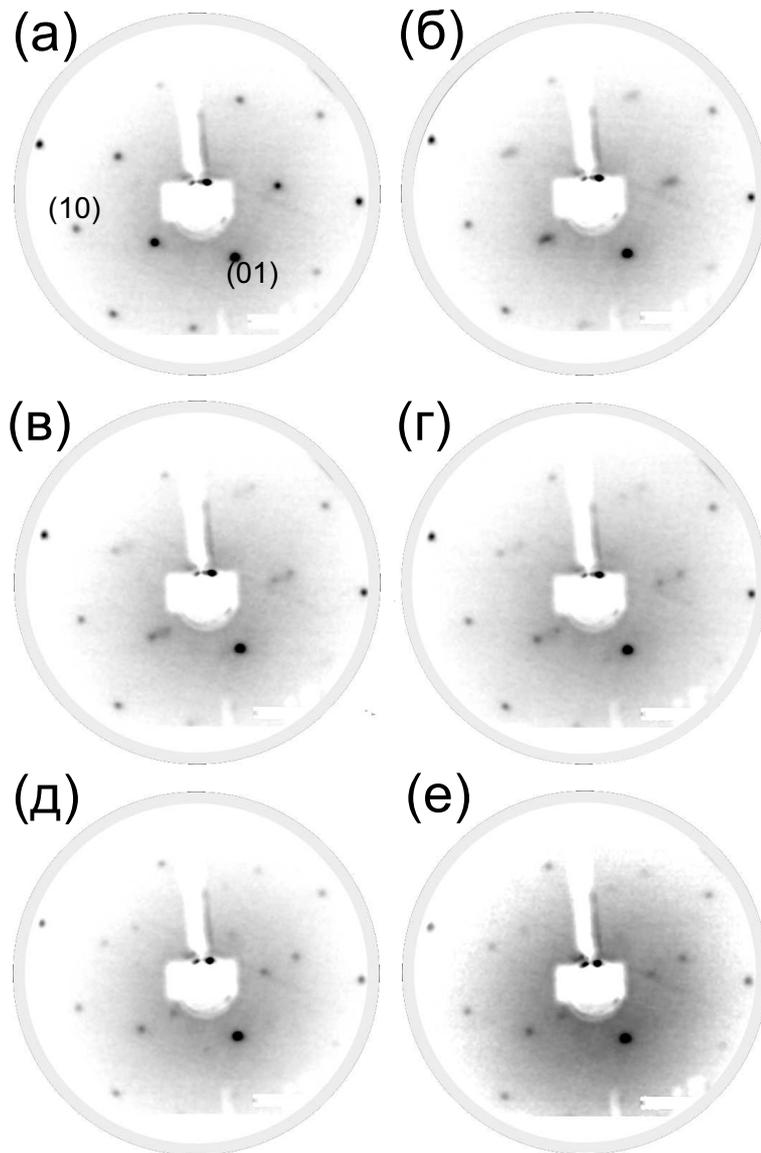


Рисунок 4.39. Картины ДМЭ ($E_0 = 109$ эВ) поверхности Cu(110), записанные в ходе последовательной экспозиции I_2 при парциальном давлении йода в камере $P = 5 \cdot 10^{-10}$ Торр. (а) Структура йода $c(2 \times 2)$, время напуска йода $t = 15$ мин. (б) Начальная стадия расщепления пятен адсорбата (йода), $t = 18$ мин. (в), (г), (д) Дифракционные картины с различной величиной расщепления пятен с центром в положениях $c(2 \times 2)$, $t = 19$; 20 и 26 мин. (е) Появление диффузного фона, $t = 36$ мин.

чает сжатие решетки йода на поверхности Cu(110) вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Возможно это связано с тем, что на такой анизотропной грани как Cu(110) смещение атомов вдоль направления $\langle 110 \rangle$ более вероятно, чем вдоль перпендикулярного направления. Согласно графику на Рисунке 4.40б расщепление является непрерывным, что указывает на фазовый переход второго рода.

Сжатие решетки йода может быть как однородным, так и неоднородным.

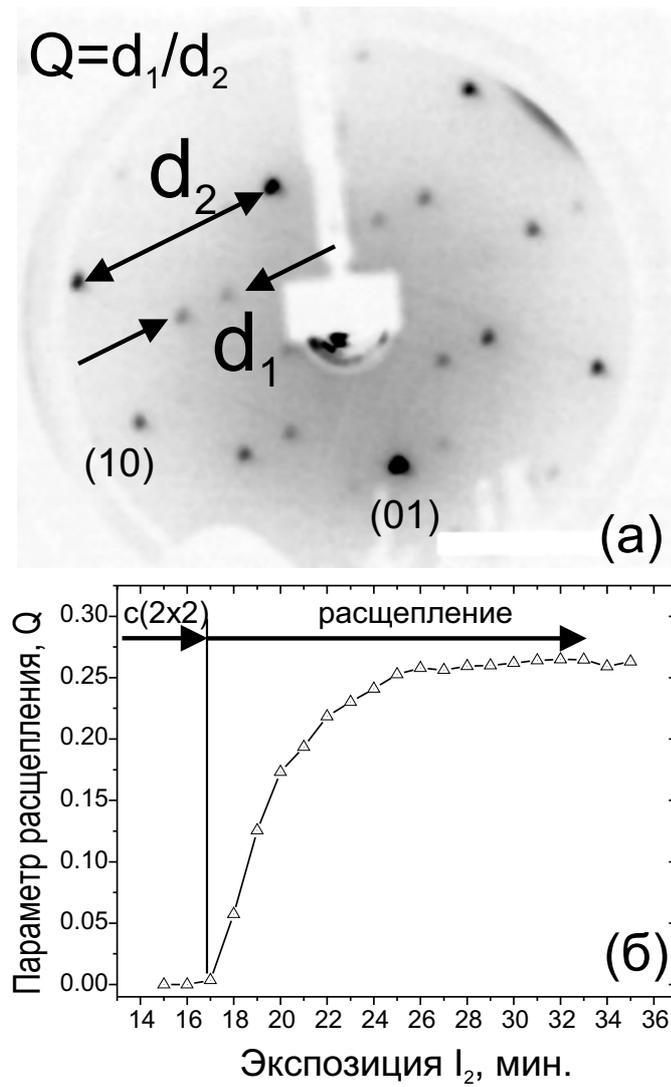


Рисунок 4.40. (а) Определение параметра расщепления (Q). Параметр Q равен отношению расстояния междудвигающимися пятнами адсорбата (d_1) к расстоянию между пятнами подложки (00) и (10) (d_2). (б) Зависимость параметра расщепления (Q) от времени напуска.

В первом случае атомы вдоль направления $\langle 110 \rangle$ распределены равномерно на каждой стадии сжатия, тогда как во втором случае возникают отдельные области с повышенной концентрацией атомов – доменные стенки [261]. Термин «доменная стенка» был введен для описания механизма фазовых переходов из соразмерной в несоразмерную фазу [1, 2]. Как уже было отмечено, в самой доменной стенке плотность атомов выше, чем в окружающих ее доменах, в которых сохраняется несжатая структура. Рост степени покрытия приводит к увеличению числа доменных стенок, при этом расстояния между ними уменьшаются. К сожалению, представляется невозможным определить механизм сжатия из дифракционных

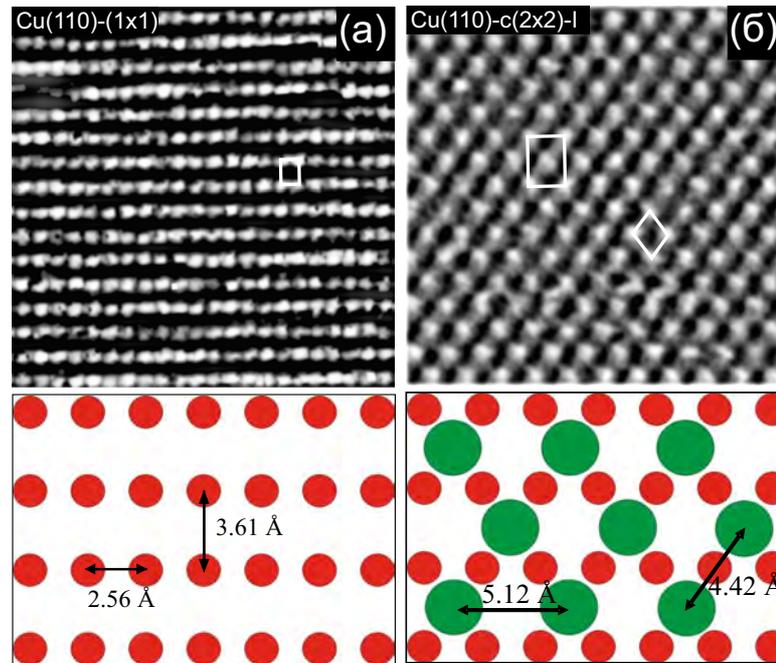


Рисунок 4.41. СТМ-изображения поверхности Cu(110): (а) чистая поверхность ($57 \times 57 \text{ \AA}^2$, $I_t = 1.5 \text{ нА}$, $U_s = -24 \text{ мВ}$) и (б) поверхность, покрытая слоем йода в структуре $c(2 \times 2)$ ($57 \times 57 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.5 \text{ нА}$, $U_s = -89 \text{ мВ}$). Соответствующие модельные рисунки показаны внизу каждого из СТМ-кадров.

измерений, ввиду того, что оба рассмотренных выше сценария приводят к одним и тем же картинкам дифракции. В этой связи, обоснованным является использование измерений в прямом пространстве методом СТМ.

На Рисунке 4.41 представлены экспериментальные СТМ-изображения, а также модельные рисунки для чистой и покрытой хемосорбированным йодом ($\theta = 0.5 \text{ МС}$) поверхности меди (110). При данной степени покрытия йод формирует простую соразмерную решетку $c(2 \times 2)$. Согласно данным *Девиса и др.* [110] атомы йода в структуре $c(2 \times 2)$ занимают положения в ямке между четырьмя атомами подложки, как показано на Рисунке 4.41).

На Рисунке 4.42а представлено СТМ-изображение йодированной поверхности Cu(110), соответствующее степени расщепления $Q=0.11$. На вставке к Рисунку 4.42 показан фурье-образ СТМ-изображения, на котором, также как на картине ДМЭ из Рисунка 4.39 отчетливо видно одноосное расщепление пятен $c(2 \times 2)$. Помимо атомной модуляции на СТМ-изображении явно присутствует сверхструкту-

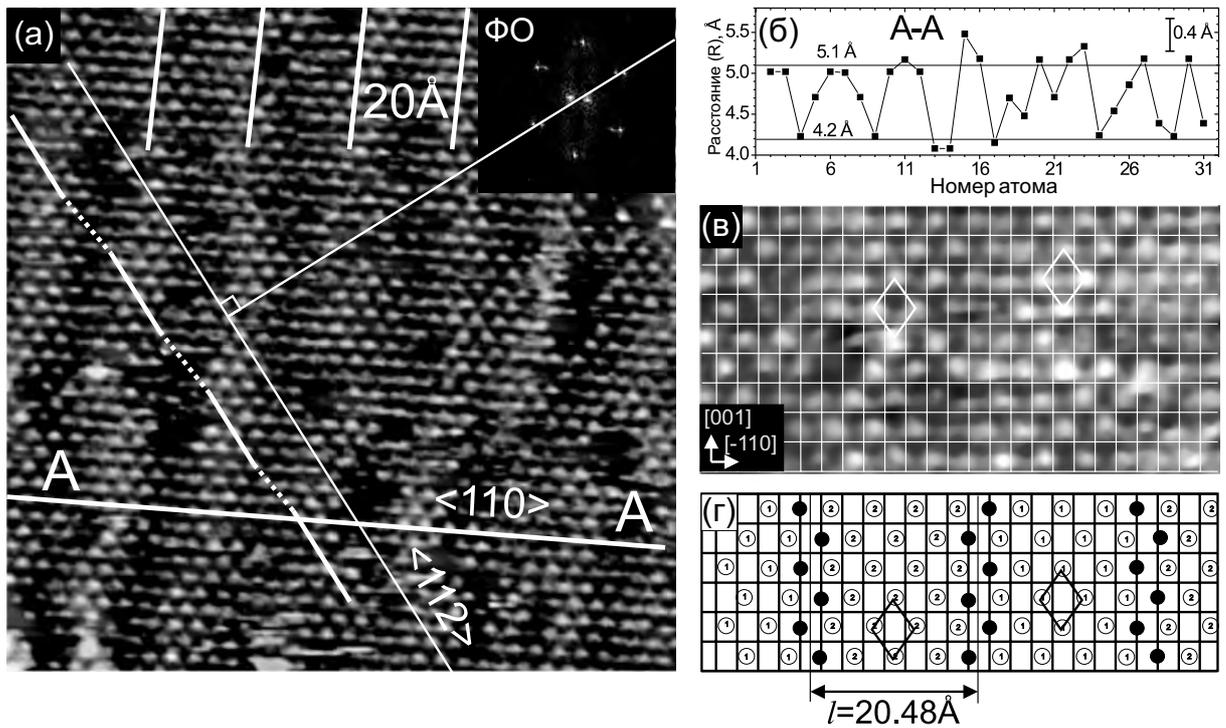


Рисунок 4.42. (а) СТМ-изображение ($149 \times 149 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.65 \text{ нА}$, $U_s = -149 \text{ мВ}$) йодированной поверхности $\text{Cu}(110)$, соответствующее расщеплению на дифракционной картине $Q \approx 0.11$. На вставке показан фурье-образ СТМ-изображения. Направление $\langle 112 \rangle$ определялось как перпендикуляр к линии, соединяющей центры дублетов на фурье-образе (фактически положения пятен $c(2 \times 2)$). Штриховыми линиями показаны сильно релаксированные кинки между атомными рядами из соседних доменов. (б) График зависимости расстояний йод-йод, измеренных вдоль направления А-А в (а). Линиями на уровнях 5.1 \AA и 4.2 \AA показаны средние величины максимальных и минимальных расстояний, соответственно. (в) Результат наложения на фрагмент СТМ-изображения сетки, узлы которой соответствуют позициям атомов в решетке $\text{Cu}(110)$. (г) Модель идеальной структуры с характерным расстоянием между доменными стенками $l = 20.48 \text{ \AA}$, соответствующим экспериментальному СТМ-изображению из (а).

ра, представляющая собой светлые и темные полосы со средним периодом $\approx 20 \text{ \AA}$. Новая решетка йода сформирована плотноупакованными атомными рядами, параллельными направлению $\langle 110 \rangle$. Расстояние между рядами, как и в структуре $c(2 \times 2)$, равно $\approx 3.6 \text{ \AA}$, что соответствует параметру решетки $\text{Cu}(110)$ в направлении $\langle 100 \rangle$. На Рисунке 4.42б показана зависимость межатомного расстояния I-I в направлении $\langle 110 \rangle$ от номера атома в ряду (линия А-А). Видно, что расстояния между атомами периодически меняются, причем амплитуда модуляции превышает возможную ошибку измерений 0.2 \AA . Измерения показали, что среднее

минимальное межатомное расстояние R_{min} равно 4.2 \AA , а среднее максимальное межатомное расстояние – R_{max} равно 5.1 \AA . Дальнейший анализ показал, что расстояние $\approx 5.1 \text{ \AA}$, близкое к расстоянию в решетке $c(2 \times 2)$, реализуется для атомов йода локализованных вблизи центра светлых полос на СТМ-изображении. В темных полосах межатомные расстояния I–I близки к нижнему пределу в 4.2 \AA , возможно, определяемому диаметром Ван-дер-Ваальса, равного для йода $4.0\text{--}4.3 \text{ \AA}$ [103, 272–274].

При дальнейшем рассмотрении на фрагмент СТМ-изображения из Рисунка 4.42а была наложена сетка, соответствующая решетке меди (110). Наложение делалось таким образом, чтобы атомы йода, принадлежащие светлым полосам, оказались в положениях между четырьмя атомами меди (см. Рисунок 4.42в). После наложения оказалось, что атомы в светлых полосах формируют антифазные домены со структурой $c(2 \times 2)$. В темных полосах расстояния между атомами йода оказываются меньше, чем в доменах $c(2 \times 2)$, поэтому можно считать, что они являются плотными доменными стенками (heavy domain walls) [261]. Идеальная модель системы с периодическими плотными стенками, соответствующая расстоянию между стенками $l \approx 20 \text{ \AA}$, представлена на Рисунке 4.42г. Согласно модели, доменные стенки являются резкими и образованы атомами в положениях длинного мостика. В действительности, согласно экспериментальным данным, представленным на Рисунке 4.42, доменные стенки состоят как минимум из трех атомных рядов, атомы в которых занимают несимметричные промежуточные положения. Подобная релаксация доменных стенок приводит к сглаживанию кинков по сравнению с идеальной моделью (см. Рисунок 4.42г). Однако наличие кинков можно определить, если провести через атомные ряды линии параллельные направлению $\langle 112 \rangle$, которое совпадает с направлением рядов йода в структуре $c(2 \times 2)$ (см. Рисунок 4.42а). Отметим, что направление $\langle 112 \rangle$ может быть с высокой точностью определено с использованием фурье-образа СТМ-изображения, так как оно перпендикулярно прямой, проходящей через бывшие положения пятен $c(2 \times 2)$ (середины дублетов). Согласно теории, доменные стенки являются стро-

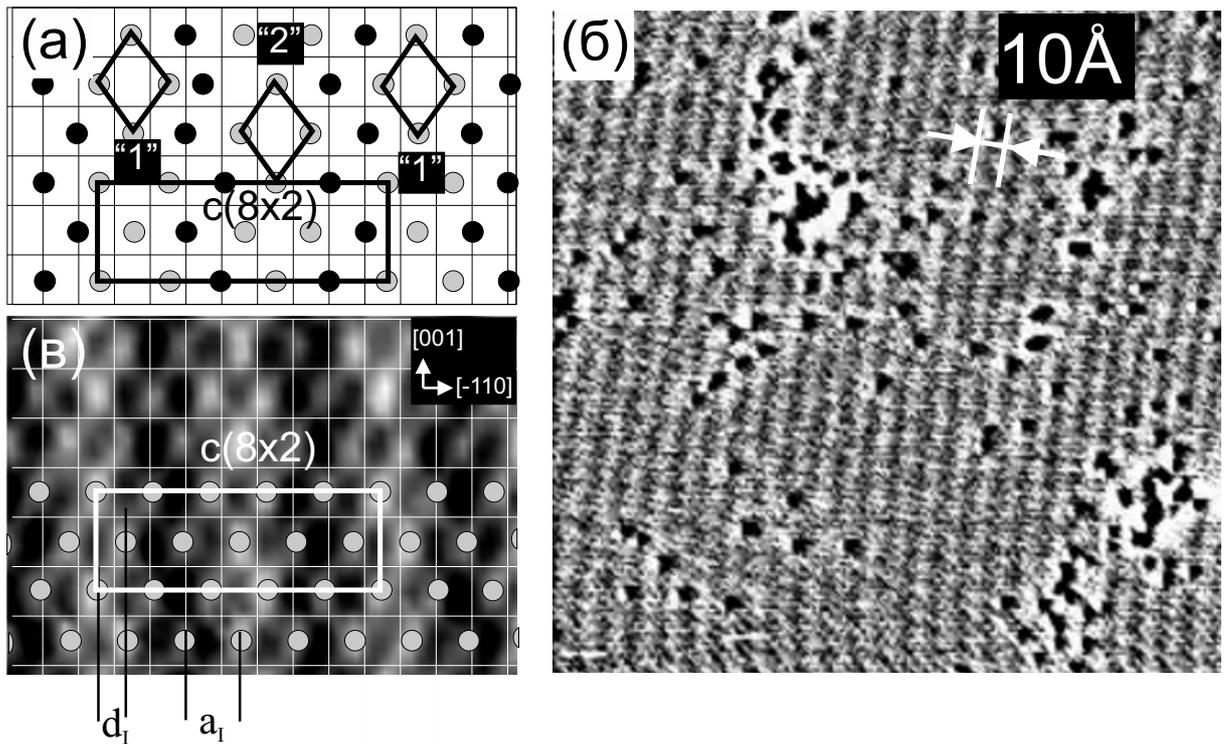


Рисунок 4.43. (а) Модель идеальной структуры доменных стенок для $Q = 0.25$, соответствующая последней стадии формирования доменных стенок: каждый домен содержит одну элементарную ячейку $c(2 \times 2)$. (б) СТМ-изображение ($276 \times 293 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.25 \text{ нА}$, $U_s = -700 \text{ мВ}$) йодированной поверхности $\text{Cu}(110)$, записанное для параметра расщепления $Q \approx 0.25$. (в) Наложение сетки, соответствующей атомной решетке $\text{Cu}(110)$ на СТМ-изображение с атомарным разрешением ($Q = 0.25$). Структура описывается квазигексагональной решеткой с элементарной ячейкой $c(8 \times 2)$ и соотношением $M : N = 5 : 4$, которая означает, что 5 рядов йода, параллельных направлению $[001]$ (со средним расстоянием между ними $d_I = a_I/2 = 2.05 \text{ \AA}$) покрывают расстояние, равное 4 постоянным решетки меди $a = 2.56 \text{ \AA}$.

го параллельными только при 0 К [1]. При $T > 0 \text{ К}$ начинаются флуктуации, при этом активизируются случайные прыжки атомов между доменными стенками и доменами, что приводит к трудностям в однозначном определении адсорбционных позиций атомов йода в доменных стенках по отношению к подложке.

Согласно теории фазовых переходов, дальнейшее увеличение количества атомов йода на поверхности должно приводить к увеличению числа доменных стенок и сокращению расстояния (l) между ними [1, 194]. Формирование доменных стенок завершается в тот момент когда, значение l становится равным размеру одной

ячейки соразмерной решетки, в данном случае $c(2 \times 2)$. На Рисунке 4.43а показана идеальная модель такой структуры в случае адсорбции на грань Cu(110). Атомы йода, показанные светлыми кругами, формируют по одной элементарной ячейке $c(2 \times 2)$ в каждом домене. Доменная стенка (атомы показаны черным цветом) представляет собой зигзаг, в котором атомы занимают положения типа длинного мостика. Такая структура описывается элементарной ячейкой $c(8 \times 2)$ и соответствует степени расщепления в ДМЭ $Q = 0.25$.

На Рисунке 4.43б представлено экспериментальное СТМ-изображение йодированной поверхности Cu(110), соответствующее степени расщепления $Q = 0.25$. На изображении отчетливо видны чередующиеся темные и светлые полосы с периодом $\approx 10 \text{ \AA}$. На Рисунке 4.43в показан фрагмент СТМ-изображения из (б) с наложенной сеткой, соответствующей решетке Cu(110). Видно, что только один самый яркий ряд атомов из каждой светлой полосы содержит атомы в положении между четырьмя атомами подложки. Остальные атомы занимают положения, промежуточные между длинным мостиковым положением из положением между четырьмя атомами меди. Период решетки на СТМ-изображении, действительно, хорошо соответствует $8a$ ($a = 2.56 \text{ \AA}$ - постоянная решетки меди в направлении $\langle 110 \rangle$). Таким образом, СТМ-измерения свидетельствуют о том, что при 300 К для $Q = 0.25$ наблюдается сильная релаксация доменных стенок, в результате которой структура становится очень близка к однородно сжатой квазигексагональной структуре с ближайшими расстояниями I-I: 4.10 \AA , 4.16 \AA , 4.16 \AA . Можно считать, что структура $c(8 \times 2)$ представляет собой частично-соразмерную решетку с соизмеримостью $M : N = 5 : 4$ (5 рядов I, параллельных направлению [100], распределены на расстояние, соответствующее 4 минимальным межатомным расстояниям в решетке Cu). Легко показать, что параметр расщепления Q и степень покрытия θ для частично-соразмерной решетки йода на поверхности Cu(110) связаны с M и N следующим образом:

$$Q = (M - N)/N \quad (4.1)$$

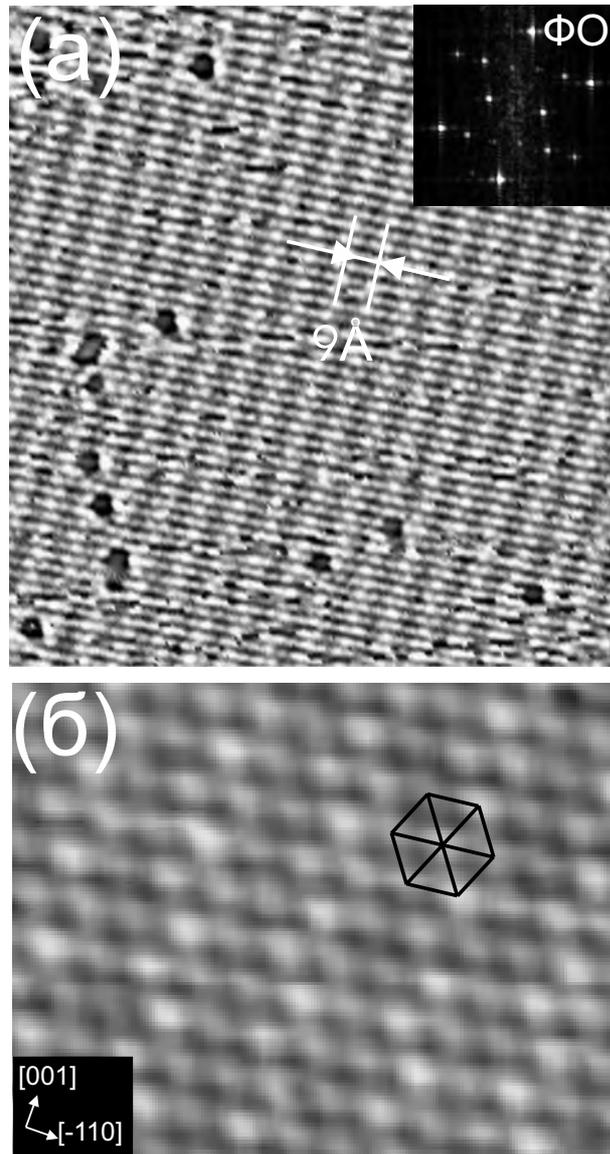


Рисунок 4.44. (а) СТМ-изображение ($209 \times 246 \text{ \AA}^2$; $I_t = 0.5 \text{ нА}$, $U_s = -550 \text{ мВ}$) йодированной поверхности $\text{Cu}(110)$, соответствующее максимальному расщеплению на дифракционной картине $Q \approx 0.27$. Фурье-образ СТМ-изображения показан на вставке. (б) Фрагмент СТМ-изображения насыщенного монослоя йода на поверхности $\text{Cu}(110)$, показанный с атомным разрешением.

$$\theta = M/2N \quad (4.2)$$

Таким образом, зная степень расщепления Q , по картине дифракции можно достаточно точно определить степень покрытия:

$$\theta = (Q + 1)/2. \quad (4.3)$$

Как следует из данных ДМЭ, насыщенному монослойному покрытию йода на грани $\text{Cu}(110)$ соответствует степень расщепления $Q = 0.266 \pm 0.002$. На СТМ-

Таблица 4.3. Частично-соразмерные фазы йода ($n \times 2$) на поверхности Cu(110), соответствующие соизмеримости $M : N$ ($M < 50$) и удовлетворяющие соотношению $|Q - 0.266| < 0.01$ (соизмеримость $M : N$ означает, что M строк адсорбата, параллельных направлению [100] укладываются на расстоянии, равному N постоянных решеток подложки)

M	N	Ячейка	Q	Отклонение $ Q - 0.266 $
14	11	(14×2)	0.2727	0.0067
19	15	(30×2)	0.2667	0.0007
24	19	(19×2)	0.2632	0.0028
33	26	(52×2)	0.2692	0.0032
43	34	(68×2)	0.2647	0.0013
47	37	(37×2)	0.2702	0.0042

изображении, полученном для насыщенного покрытия, отчетлива видна сверхструктура из полос с периодом $\approx 9 \text{ \AA}$ (Рисунок 4.44а). На Рисунке 4.44б показан увеличенный фрагмент СТМ-изображения из (а). Оказывается, что структуру можно описать однородно-сжатой квазигексагональной решеткой со средними межатомными расстояниями несколько меньшими, чем в структуре $c(8 \times 2)$. Сверхструктура связана с периодическим повторением адсорбционных положений йода относительно решетки меди. Строго определить период совпадения двух решеток из СТМ-изображений достаточно трудно, ввиду того, что не существует критерия абсолютного совпадения положений атомов йода относительно решетки меди. В этой связи, в данной работе был найден приблизительный период сверхструктуры, который соответствует степени расщепления, полученной из ДМЭ. Были отображены все возможные частично-соразмерные решетки йода (для $M < 50$), которые удовлетворяют соотношению $|Q - 0.266| < 0.01$ (см. Таблицу 4.3). Видно, что наилучшее согласие рассчитанного значения Q с экспериментальным получается для структуры $c(30 \times 2)$, которой соответствует степень покрытия $\theta = 0.63$ МС и расстояния I–I: 4.04 \AA , 4.14 \AA , 4.14 \AA . Отметим, что средние межатомные расстояния

могут быть получены из прямых измерений на СТМ-изображениях. Такие локальные измерения продемонстрировали полное согласие с величинами, полученными из данных ДМЭ. Таким образом, ближайшие расстояния I–I для случая при максимально сжатой решетки оказываются не меньше, чем диаметр Ван-дер-Ваальса йода.

4.4.2. Система I/Ag(110)

4.4.2.1. Введение в систему I/Ag(110)

Структуры, формируемые йодом на поверхности Ag(110), были изучены в работе *Барди и Ровида* [59] методом дифракции медленных электронов. Было установлено, что при низких покрытиях йод формирует на поверхности Ag(110) структуру $c(2 \times 2)$, которая впоследствии сжимается вдоль направления $\langle 110 \rangle$ с образованием квазигексагональной структуры. В работах [294–296] адсорбция йода на поверхности серебра (110) изучалась теоретически. Было показано, что положение между четырьмя атомами подложки является наиболее выгодным.

В данном разделе представлено исследование поверхностных структур, формируемых йодом на поверхности Ag(110). Целью работы являлось изучение перехода из соразмерной фазы в несоразмерную фазу в монослое йода при увеличении степени покрытия.

Все эксперименты проводились сверхвысоковакуумной установке (Установка 1, ГЛАВА 2). Образец монокристаллического серебра, вырезанный вдоль плоскости (110), подготавливался циклами травления ионами Ar^+ (1 кэВ) длительностью 20-30 минут с последующим прогревом при 720 К. В подготовительной камере адсорбция йода на поверхность серебра производилась при помощи напуска через капилляр, при этом давление в камере возрастало не более чем на 3×10^{-10} Торр. Длительность каждого цикла адсорбции составляла 20 секунд. В аналитической камере адсорбция происходила из объема камеры, куда йод напускался так, чтобы давление в камере не превышало 1×10^{-9} Торр. Все СТМ-исследования

проводились при комнатной температуре с остаточным давлением в камере не более 1×10^{-10} Торр.

При ТФП-расчетах использовался GGA-PBE обменно-корреляционный функционал [175] и псевдопотенциал PAW [208]. Для описания волновых функций валентных электронов был выбран базис плоских волн с энергией отсечки 400 эВ. Электронные итерации проводились до тех пор, пока изменение полной энергии не становилось меньше 10^{-4} эВ. Оптимизация атомных координат происходила до тех пор, пока силы, действующие на атомы, не становились меньше 10^{-2} эВ/Å. Для вычисления релаксации положения ионов использовался метод сопряжённых градиентов. Интегрирование зоны Бриллюэна выполнялось с использованием сетки Монкхорста-Пэка [178] размерами $4 \times 8 \times 1$. Для моделирования поверхности серебра (110) с адсорбированным йодом использовались периодически повторяющиеся пластины, состоящие из пяти атомных слоев серебра, разделенные вакуумным промежутком в 17 Å. Адсорбированные атомы йода помещались на одну сторону пластины. Нижние три слоя серебра в ходе расчетов были зафиксированы на своих атомных положениях, в то время как два верхних слоя серебра вместе с адсорбированными атомами йода могли релаксировать.

4.4.2.2. Формирование соразмерной структуры $c(2 \times 2)$ и ее сжатие при адсорбции йода на поверхность Ag(110)

Исследования методом дифракции медленных электронов проводились при непрерывной адсорбции йода из объема камеры на поверхность образца. На Рисунке 4.45а показана картина дифракции от чистой поверхности серебра (110). На Рисунке 4.45б показана первая картина дифракции, соответствующая монослою йода. Видны диффузные пятна в положениях, соответствующих структуре $c(2 \times 2)$. Размытость пятен адсорбата может говорить о частичной разупорядоченности поверхностной структуры при комнатной температуре.

При дальнейшей адсорбции йода каждое пятно $c(2 \times 2)$ расщепляется на два

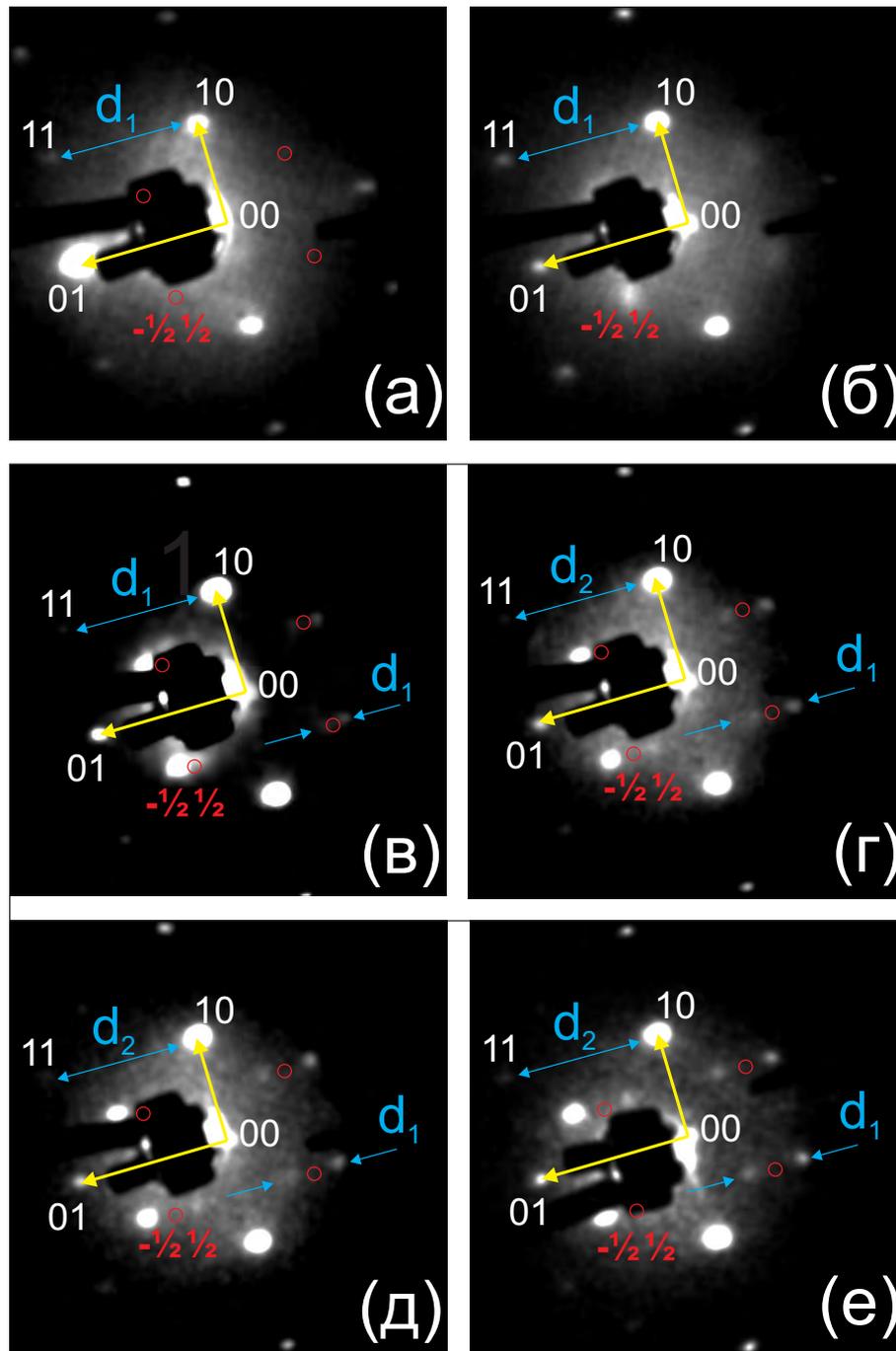


Рисунок 4.45. Картины ДМЭ ($E_0 = 89$ эВ) поверхности $\text{Ag}(110)$, записанные в ходе последовательной экспозиции I_2 при парциальном давлении йода в камере $1 \cdot 10^{-9}$ Торр. (а) Чистая поверхность $\text{Ag}(110)$ - (1×1) ; (б) Диффузная картина $c(2 \times 2)$, время напуска йода $t = 6$ мин. (в),(г),(д),(е) Дифракционные картины с различной величиной расщепления пятен с центром в положениях $c(2 \times 2)$, $t = 9$; 14 и 23 мин.

пятна, при этом пятна становятся менее размытыми с увеличением покрытия (Рисунки 4.45в-е). Для описания величины расщепления удобно ввести параметр $Q = d_1/d_2$, где d_1 - расстояние между расщепленными пятнами, d_2 - расстояние между

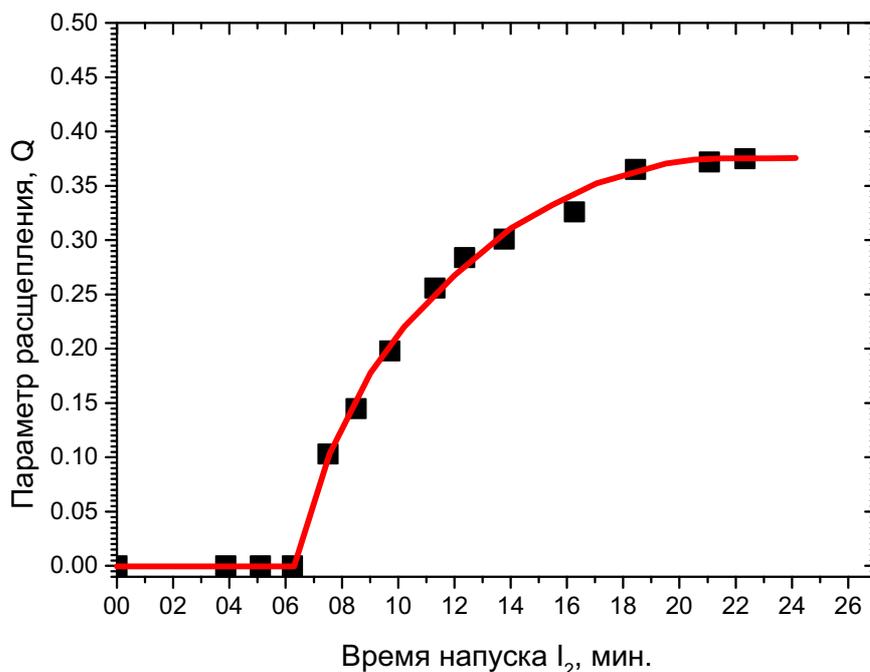


Рисунок 4.46. Зависимость параметра расщепления (Q) от времени напуска.

пятнами подложки в направлении расщепления. При адсорбции йода величина Q монотонно растет, достигая величины ≈ 0.38 при насыщении хемосорбированного покрытия, что свидетельствует о непрерывности сжатия решетки йода (Рисунок 4.46). Следует отметить, что результаты, полученные для системы $I/Ag(110)$, хорошо согласуются с результатами, полученными для системы $I/Cu(110)$, и описанными в предыдущем разделе.

На Рисунке 4.47 показана серия СТМ-изображений, полученных для различных экспозиций молекулярного йода на поверхность $Ag(110)$, и примерно соответствующая картинам ДМЭ, представленным на Рисунке 4.45. На Рисунке 4.47а показано СТМ-изображение чистой поверхности $Ag(110)-(1 \times 1)$. СТМ-изображение на Рисунке 4.47б соответствует картине ДМЭ из Рисунка 4.45б, демонстрирующую диффузную структуру $c(2 \times 2)$. Вероятно, при данной степени покрытия ($\theta \approx 0.5$ МС) и комнатной температуре слой йода достаточно мобилен, в результате чего получение атомного разрешения на террасах практически невозможно: СТМ показывает решетку серебра (1×1) . Однако, вблизи ступени или дефекта происходит стабилизация положения атомов йода, что приводит к появлению фрагмента

структуры $c(2 \times 2)$, причем атомное разрешение «затухает» по мере удаления от дефекта (Рисунок 4.47б).

При увеличении степени покрытия йода на поверхности $\text{Ag}(110)$ появляются хорошо упорядоченные линейные структуры, период которых уменьшается по мере увеличения покрытия йода. Измерения межатомных расстояний вдоль направления $[110]$ показывают, что среднее расстояние в ряду СТМ-изображений на Рисунках 4.47 сокращается с 5.12 \AA в структуре $c(2 \times 2)$ до 4.17 \AA для насыщенного слоя йода (структура на Рисунке 4.47е). Расстояния между атомными рядами йода, измеренные вдоль направления $[100]$ остаются одинаковыми и соответствуют параметру решетки $\text{Cu}(110) - 3.61 \text{ \AA}$. Таким образом, приведенные данные однозначно свидетельствуют об одноосном сжатии соразмерной решетки $c(2 \times 2)$ вдоль направления $[110]$. Как следует из СТМ-изображений на Рисунках 4.47, сжатие не является однородным, так как межатомные расстояния вдоль направления $[110]$ в сжатых фазах неодинаковы.

На Рисунках 4.47в-г видно, что светлые полосы состоят из атомов, среднее расстояние между которыми составляет $5.2 \pm 0.1 \text{ \AA}$. В промежутках между светлыми полосами атомы расположены ближе, среднее расстояние между атомами здесь составляет $4.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Таким образом, плотность атомов в темных полосах больше, то есть темные полосы можно считать доменными стенками, которые разделяют домены из светлых атомов. Поскольку при низких покрытиях йод образует структуру $c(2 \times 2)$, то можно предположить, что светлые атомы представляют из себя домены со структурой $c(2 \times 2)$. Согласно данным, приведенным в Таблице 4.4, атомы йода в фазе $c(2 \times 2)$ занимают положения в ямке между четырьмя атомами меди, что согласуется с результатами предыдущих вычислений [294–296].

Для расшифровки линейных структур на фрагменты СТМ-изображений была нанесена прямоугольная сетка, узлы которой соответствовали положениям атомов в подложке $\text{Ag}(110)$. Наложение сетки делалось таким образом, чтобы атомы из светлых полос попали в ямки между четырьмя атомами меди.

На Рисунке 4.48а показан фрагмент СТМ-изображения линейной структу-

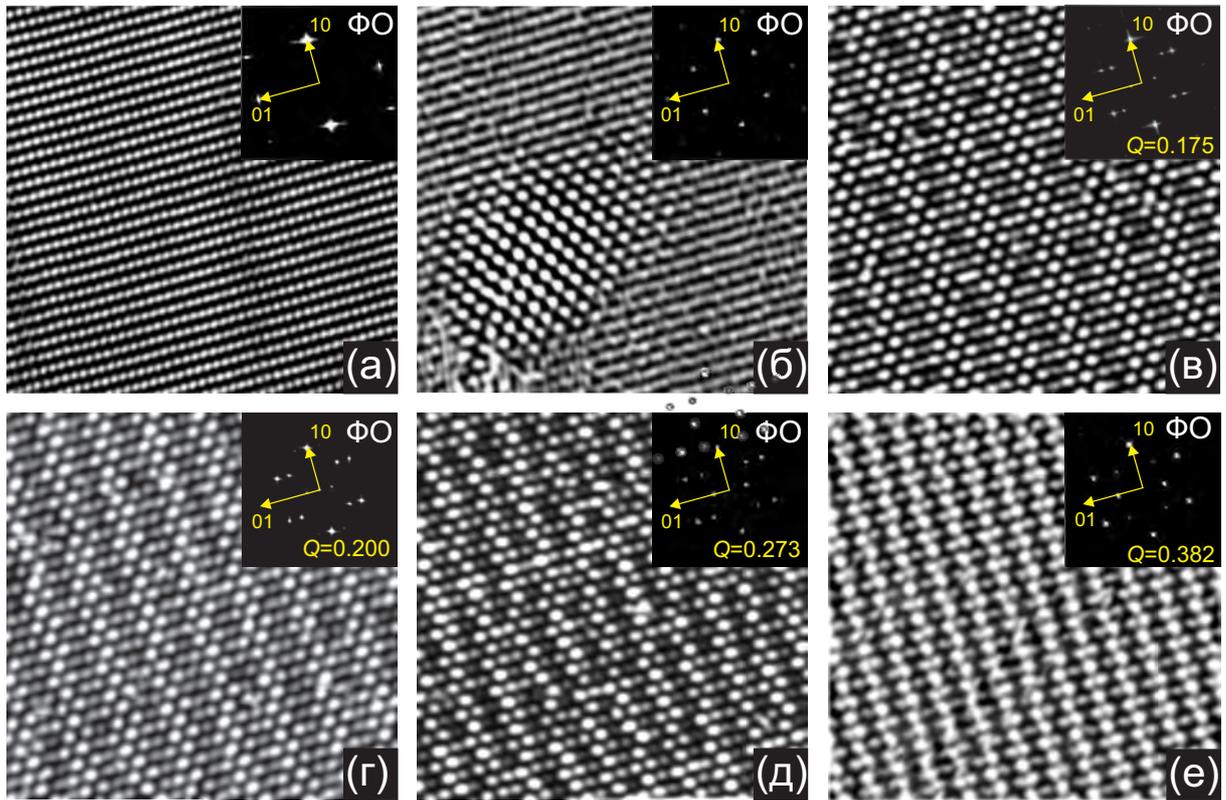


Рисунок 4.47. (а-е) СТМ-изображения ($121 \times 121 \text{ \AA}^2$, 300 К), записанные при последовательном увеличении степени покрытия йода на грани $\text{Ag}(110)$, начиная от чистой поверхности (а) до насыщения (е). На вставках показаны фурье-образы СТМ-изображений, а также обозначена величина степени расщепления (сжатия) – Q . Параметры записи СТМ-изображений: (а) $I_t=0.3 \text{ нА}$, $U_s=-30 \text{ мВ}$; (б-е) $I_t=0.3 \text{ нА}$, $U_s=-600 \text{ мВ}$.

ры из Рисунка 4.47в. Видно, что данная структура может быть описана элементарной ячейкой $c(12 \times 2)$. Видно, что, действительно, система состоит из узких антифазных доменов, в пределах которых атомы приблизительно расположены в соответствие с решеткой $c(2 \times 2)$. Домены разделены областями с более плотной

Таблица 4.4. Энергетика адсорбции йода на поверхность $\text{Ag}(110)$

Энергия, эВ	Положение атомов I в ячейке $c(2 \times 2)$			
	SB	LB	Н	Т
	короткий	длинный	в ямке	над атомом
	мостик	мостик		
E_{ads}	-1.3299	-1.3464	-1.3727	-0.9190

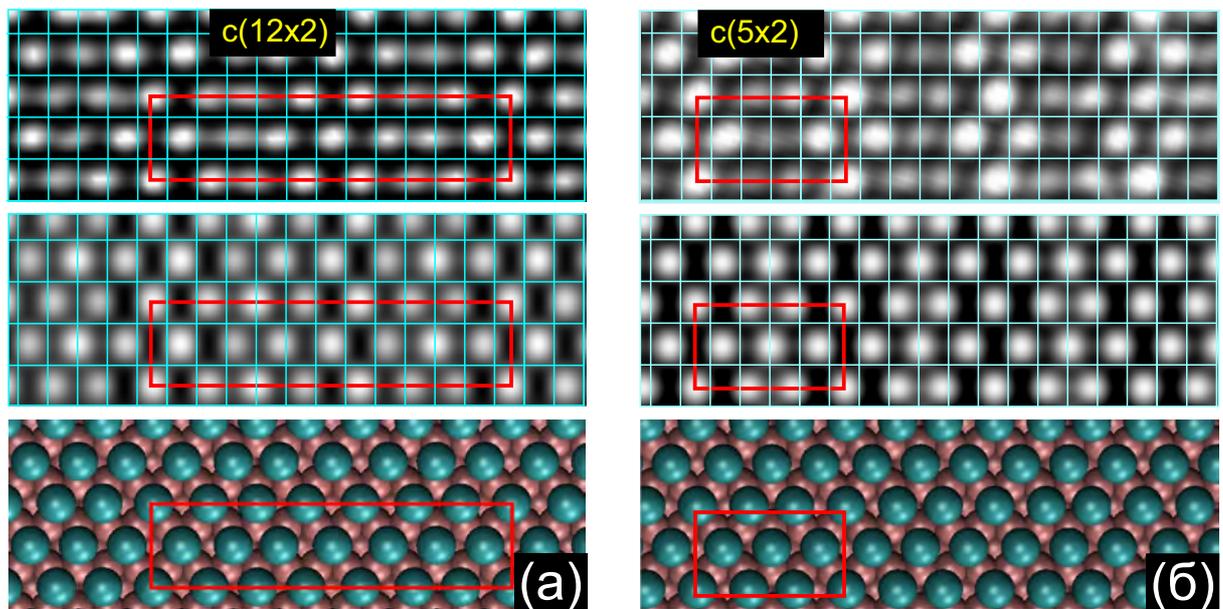


Рисунок 4.48. Фрагменты СТМ-изображений (300 К), полученные для двух степеней сжатия монослоя йода на грани Ag(110): $Q=0.175$ (а) и $Q=0.200$ (б). (в,д) Структурные модели, полученные в результате ТФП-оптимизации. Атомы серебра показаны розовыми кружками, а атомы йода - голубыми. (е,г) Теоретические СТМ-изображения, построенные в приближении *Терсоффа-Хаманна*. Для обеих структур прямоугольниками показаны элементарные ячейки: $c(12 \times 2)$ и $c(5 \times 2)$.

упаковкой атомов (доменной стенкой). В пределах стенки, атомы занимают положения, близкие к длинному мостиковому. Для ячейки $c(12 \times 2)$ было проведено ТФП-моделирование. Ниже на Рисунке 4.48а показана оптимизированная модель и теоретическое СТМ-изображение, которое хорошо соответствует экспериментальному. Из анализа атомных координат следует, что доменная стенка в действительности несколько шире, а атомы, упакованные в решетку $c(2 \times 2)$, занимают всего два атомных ряда, образуя зигзаг.

На Рисунке 4.48б показан фрагмент более плотной фазы, соответствующей решетке $c(5 \times 2)$. В этом случае, домен $c(2 \times 2)$ вырождается до одного атомного ряда, а стенка имеет приблизительно такой же профиль как на Рисунке 4.48а. Профиль доменной стенки был изучен теоретически. Для этого была выбрана система с решеткой $c(13 \times 2)$, соответствующая более низкой степени покрытия, чем структура $c(12 \times 2)$. Важно, что для структуры $c(13 \times 2)$ размер доменов $c(2 \times 2)$ существенно превышал ширину доменной стенки. На Рисунке 4.49 показана оп-

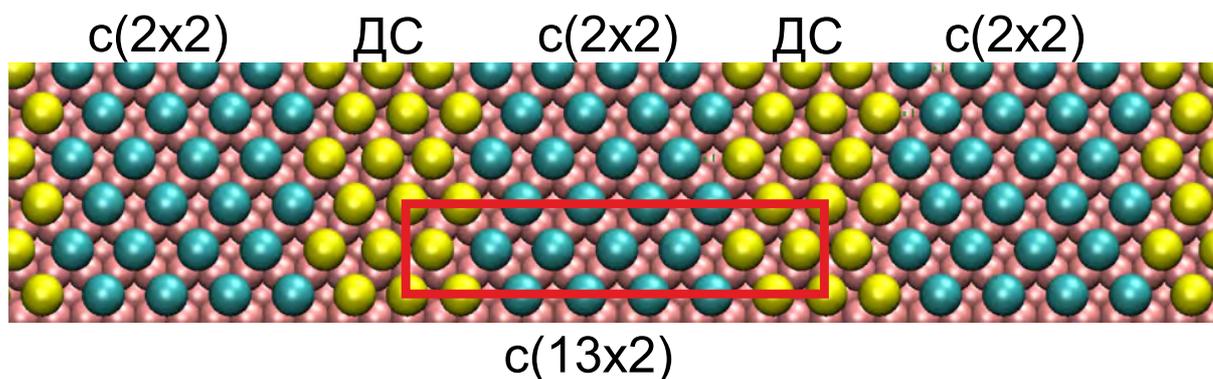


Рисунок 4.49. ТФП-оптимизированная модель слабо сжатой структуры $c(13 \times 2)$. Атомы из доменов $c(2 \times 2)$ показаны голубыми шарами, а атомы, принадлежащие к доменным стенкам - желтыми шарами.

тимизированная модель, полученная в результате ТФП-вычислений. Видно, что профиль доменной стенки (состоящей из трех атомных рядов) совпадает с профилем, полученным как из экспериментальных, так и теоретических исследований структур $c(12 \times 2)$ и $c(5 \times 2)$. К сожалению, экспериментально получить систему из доменных стенок, расположенных на больших расстояниях друг от друга, в данной работе не удалось, что может быть объяснено подвижностью слоя йода при комнатной температуре и таких степеней покрытия.

Для структур, показанных на Рисунке 4.47д-е, понятие доменных стенок теряет смысл, так как в этих случаях доменов со структурой $c(2 \times 2)$ уже не существует. Хотя модуляция межатомных расстояний в данных случаях частично сохраняется, структуры уже могут быть описаны как однородно сжатые квазигексагональные. Наблюдаемые в этих случаях линейные сверхструктуры могут быть объяснены периодическим частичным совпадением решеток адсорбата и подложки в пределах большой элементарной ячейки. Фактически речь идет о том, что атомы йода периодически оказываются в положениях, близких к симметричным положениям в ямках между четырьмя атомами меди, и, поэтому, выглядят на СТМ-кадрах более яркими, чем другие. Подобная модуляция затрудняет точное определение размера элементарной ячейки из СТМ-изображений, так как оказывается невозможным достоверно установить различие между полным и частичным совпадением положений атомов йода относительно подложки. Размер элементар-

ной ячейки и степень покрытия для частично-соразмерной решетки адсорбата может быть оценен из Фурье-образов СТМ-изображений и данных ДМЭ с использованием параметра Q .

В частности, вычисления выполненные по формуле (4.3) приводят к тому, что степень покрытия для насыщенного монослоя йода на грани Ag(110) приблизительно равна 0.69 МС ($Q \approx 0.382$). Ближайшее межатомное расстояние равно 4.18 Å. Таким образом, ближайшие расстояния I–I при максимальной сжатии решетки и в пределах доменных стенок оказываются не меньше, чем диаметр Ван-дер-Ваальса йода, как и в случае I/Cu(110).

Заключение к ГЛАВЕ 4

Таким образом, в данной ГЛАВЕ были представлены детальные исследования фазовых переходов из соразмерной в несоразмерную фазу в монослойном покрытии галогенов (Cl, I) на различных гранях г.ц.к. металлов (Ag, Cu), полученные в результате комбинации методов ДМЭ, ЭОС, СТМ и ТФП.

Грань (111) г.ц.к. металлов

Для всех исследованных систем Cl/Ag(111), Cl/Cu(111), I/Cu(111), I/Ag(111) установлено, что фазовый переход из соразмерной в несоразмерную фазу происходит за счет одноосного сжатия решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ и формирования линейных сверхплотных доменных стенок. В зависимости от типа системы были получены следующие результаты:

Cl/Ag(111). Установлено, что на первом этапе фазового перехода из соразмерной в несоразмерную фазу происходит формирование 2D газа краудионов (дефектов внедрения) и их конденсация в доменные стенки. Характерная картина ДМЭ, содержащая треугольники из шести атомов, впервые обнаруженная в работе Шард и др. [58] при температурах ниже 190 К, объяснена формированием массива линейных сверхплотных доменных стенок ($0.375 < \theta < 0.40$ МС). Переход от картины ДМЭ, содержащей треугольники из шести пятен, к диффузной картине $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ объяснен эффектом роста флуктуаций доменных стенок при повышении температуры, предсказанном теоретически [1]. Данное наблюдение снимает неопределенности интерпретации диффузной картины $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, наблюдавшейся в работах [57, 58, 65, 73, 74, 240] при 300 К.

Cl/Cu(111). Установлено, что наблюдаемые в картинах дифракции электронов структуры Cu(111)- $(n\sqrt{3} \times n\sqrt{3})R30^\circ$ -Cl [57] представляют собой одноосносжатые неоднородные решетки, состоящие из доменов со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$,

которые разделены линейными сверхплотными доменными стенками. Внутри доменных стенок атомы галогена расположены более плотно и занимают адсорбционные центры менее глубокие, чем в домене.

I/Cu(111). Сжатие соразмерной решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ происходит в диапазоне покрытий $0.33 \text{ MC} < \theta < 0.38 \text{ MC}$. Насыщенный монослой может быть описан как система сильно релаксированных сверхплотных доменных стенок, разделенных расстоянием $\approx 35 \text{ \AA}$. Минимальное расстояние I–I в доменных стенках (3.7–3.8 \AA) оказалось меньше диаметра Ван-дер-Ваальса йода, который лежит в пределах 4.0–4.3 \AA [103].

I/Ag(111). Для системы I/Ag(111) переход из соразмерной фазы $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ в несоизмерную начинается за счет одноосного сжатия решетки йода вдоль направления атомных рядов подложки. Сжатие не является однородным, на что указывает появление линейных сверхплотных доменных стенок. В насыщении расстояние между доменными стенками составляет 14 \AA .

Грань (100) г.ц.к. металлов

I/Ag(100). Установлено, что насыщенное монослойное покрытие йода на грани (100) серебра описывается соразмерной решеткой $c(2 \times 2)$. Увеличение степени покрытия приводит к зародышеобразованию фазы AgI. Фазового перехода в несоизмерную фазу не происходит. Показано, что характер связи атомов йода с поверхностью серебра близок к ковалентному.

I/Cu(100). Показано, что при комнатной температуре хемосорбированный йод формирует на поверхности Cu(100) пять различных структурных фаз в зависимости от степени покрытия: $p(2 \times 2)$, жидкая фаза, $c(6 \times 2)$, $c(14 \times 2)$ и $c(5 \times 2)$. Установлено, что для единственной полностью соразмерной фазы $p(2 \times 2)$ все атомы занимают симметричные эквивалентные положения между четырьмя атомами под-

ложки. Другие твердые фазы являются одноосносжатыми, причем атомы в них занимают различные позиции по отношению к атомам подложки. Фазовые переходы $p(2 \times 2) \rightarrow$ жидкость, жидкость $\rightarrow c(6 \times 2)$, и $c(6 \times 2) \rightarrow c(14 \times 2)$ могут быть отнесены к переходам первого рода, а переход $c(14 \times 2) \rightarrow c(5 \times 2)$ к фазовым переходом второго рода.

Грань (110) г.ц.к. металлов

I/Cu(110). Показано, что на первой стадии взаимодействия молекулярного йода с поверхностью меди (110) формируется простая соразмерная решетка $c(2 \times 2)$, соответствующая степени покрытия $\theta = 0.5$ МС. Установлено, что дальнейшее увеличение степени покрытия приводит к одноосному сжатию решетки йода в направлении $\langle 110 \rangle$. Механизм сжатия описывается моделью плотных линейных доменных стенок. Формируемое при $\theta = 0.63$ МС, насыщенное монослойное покрытие йода описывается однородно сжатой квазигексагональной решеткой $c(30 \times 2)$. Фазовый переход $c(2 \times 2) \rightarrow c(30 \times 2)$ является переходом второго рода.

I/Ag(110). Показано, что на первой стадии взаимодействия I_2 с поверхностью Ag(110) происходит формирование простой соразмерной решетки (2×2) , соответствующей степени покрытия $\theta = 0.5$ МС. Установлено, что дальнейшая адсорбция приводит к сжатию решетки йода в направлении $\langle 110 \rangle$ и формированию плотных линейных доменных стенок. Насыщенное монослойное покрытие, формируемое при $\theta = 0.69$ МС, описывается однородно сжатой квазигексагональной решеткой.

Результаты данной главы опубликованы в работах [109, 247, 297–309].

Глава 5

Реконструкционные фазовые переходы

5.1. Система Cl/Ag(111)

5.1.1. Интерпретация картин дифракции от хлорированной поверхности Ag(111) и формирование антифазных островков (3×3)

Как уже было отмечено в ГЛАВЕ 4, структура хлорированной поверхности Ag(111) изучалась методом дифракции медленных электронов [58, 65, 73–76, 224] и EXAFS [58, 240]. Было установлено, что адсорбция хлора на поверхность Ag(111) приводит к появлению «сложной» картины в обратном пространстве (ДМЭ и ФО СТМ), которая интерпретировалась как (3×3) [65, 74], (10×10) [58, 224], (17×17) [310] или как результат двойной дифракции на эпитаксиальном слое AgCl(111) [73, 75]. Фактически все наблюдаемые картины были очень похожи, однако, интерпретировали были по-разному. В этой связи на момент начала исследований четкой модели, соответствующей «сложной» картины дифракции, не существовало.

В данном разделе представлено детальное СТМ-ДМЭ исследование данной структуры, которое было выполнено при поддержке ТФП-расчетами. Все эксперименты были проведены в многокамерной установке (Установка 2, ГЛАВА 2), имевшей в своем составе низкотемпературный СТМ (Omicron LT STM, 5–77 К) и дифрактометр медленных электронов. Адсорбция молекулярного хлора проводилась через капилляр, расположенный перед поверхностью образца. Для подготовки образца Ag(111) использовались циклы ионного травления (Ar^+ , 1 кэВ) и отжига до температуры 800 К. Температура образца при адсорбции варьировалась в диапазоне 130–300 К.

На Рисунке 5.1а показана картина ДМЭ, полученная в результате хлорирования поверхности Ag(111) при комнатной температуре. Дифракционная картина

содержит множество пятен, причем наиболее яркие расположены между интегральными пятнами приблизительно на расстоянии 0.72 в единицах обратной решетки от пятна (00), что согласуется с литературными данными [58, 65, 73–76, 224]. При охлаждении полученной системы до 100 К картина ДМЭ не менялась.

На СТМ-изображениях системы, полученных при 5 К, видны островки треугольной формы размером 15-30 Å, окруженные несколько разупорядоченной структурой, в которой атомы хлора приблизительно занимают положения в решетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (Рисунок 5.1б). СТМ-изображения, записанные при 77 К, демонстрировали точно такую же структуру поверхности. На Рисунке 5.1в показан фурье-образ СТМ-изображения из Рисунка 5.1а. Видно, что положение и распределение пятен обратном пространстве на фурье-образе и картине ДМЭ очень похожи. Вклад от разупорядоченной фазы заключается в увеличении уровня диффузного фона.

Локальная структура каждого из островков хорошо описывается элементарной ячейкой (3×3) размером $8.67 \text{ \AA} \times 8.67 \text{ \AA}$ (см. Рисунок 5.1г). Как следует из Рисунка 5.1г, соседние островки (3×3) являются антифазными. Следовательно, весь массив островков можно рассматривать как систему антифазных доменов (3×3) . Следует отметить, что полное число возможных неэквивалентных доменов со структурой (3×3) на поверхности (111) равно девяти. Хорошо известно, что появление антифазных доменов приводит к расщеплению пятен адсорбата на дифракционной картине [311–313] (или фурье-образе СТМ-изображения). Действительно, пятна на Рисунке 5.1а формируют группы вокруг положений (3×3) , то есть дифракционная картина может быть описана как «расщепленная» (3×3) . Расщепление, наблюдаемое на картинах ДМЭ и ФО СТМ не связано с упорядочением островков (3×3) . Согласно *МакКи и др.* [312] расщепление связано с интерференцией пучков, дифрагирующих на антифазных доменах. *Хоустон и Парк* [314] показали, что «резкое» расщепление может наблюдаться от системы с широким распределением размеров антифазных доменов. Степень расщепления определяется средним размером доменов. *МакКи и др.* [312] рассмотрели как вли-

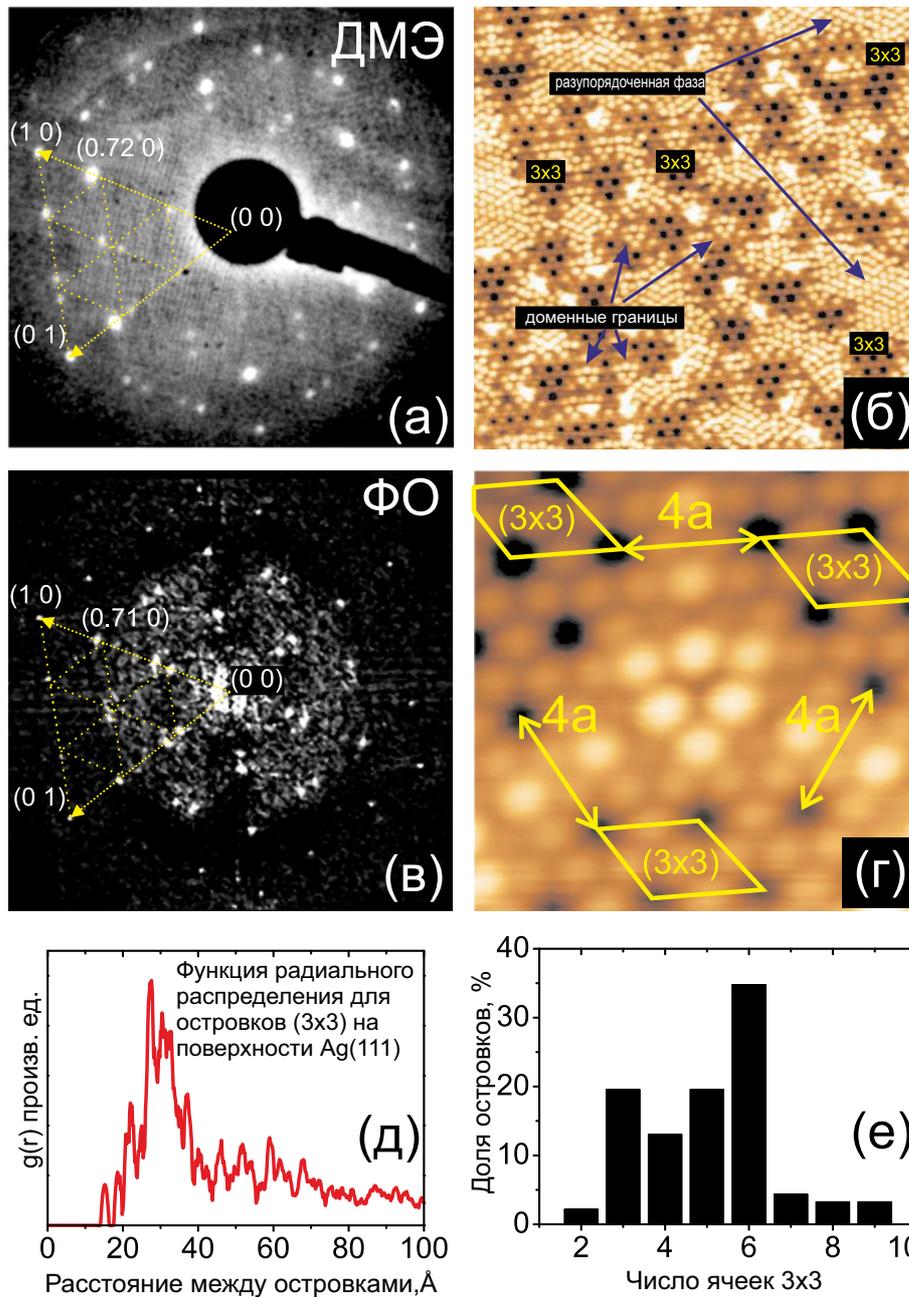


Рисунок 5.1. (а) Картина ДМЭ ($E_0=76$ эВ, 300 К), от хлорированной поверхности $\text{Ag}(111)$, соответствующая покрытию, близкому к насыщению; (б) СТМ-изображение с атомным разрешением ($200 \times 200 \text{ \AA}^2$, $U_s = -1$ В, $I_t = 1.6$ нА, 5 К), полученное от той же поверхностной структуры, что и картина дифракции в (а); (в) Фурье-образ СТМ-изображения из (б); (г) СТМ-изображение характеристической границы, разделяющей три антифазных домена со структурой (3×3) . Положения пятен (3×3) в обратном пространстве в (а) и (в) соответствуют узлам сетки, нанесенной на соответствующие изображения; (д) Функция радиального распределения (ФРП) для 2D массива островков (3×3) , полученная из анализа СТМ-изображений; (е) Распределение островков (3×3) по размерам, показанное как функция числа ячеек (3×3) в островке.

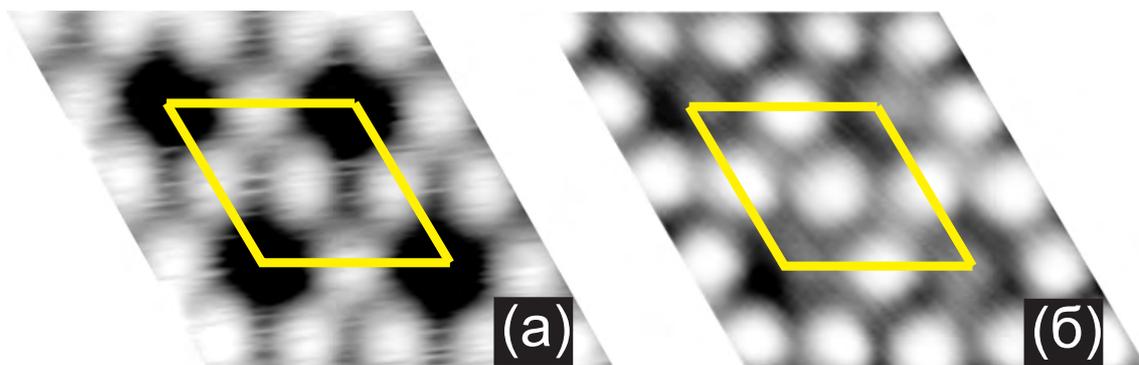


Рисунок 5.2. СТМ-изображения высокого разрешения островков (3×3), полученные при 5 К для различных параметров сканирования. (а) $U_s = -773$ мВ, $I_t = 0.2$ нА; (б) $U_s = 50$ мВ, $I_t = 2.0$ нА.

яет распределение доменов по поверхности на дифракционную картину. Согласно авторам расщепление основных пятен адсорбата сохраняется. Расщепление определяется размером доменов и расстояниями между ними. В случае островков (3×3) распределения по размеру ($10\text{--}20 \text{ \AA}$) и среднему расстоянию между ними ($20\text{--}40 \text{ \AA}$) оказываются достаточно узкими (Рисунок 5.1д,е), что, вероятно, и делает возможным наблюдение четких картин расщепления в ДМЭ и на ФО СТМ. Таким образом, структура хлора в среднем несоизмерима подложке. Ясно, что все попытки описать такую структуру однодоменной частично-совпадающей решеткой приводили к нестыковкам в интерпретации данных.

5.1.2. Детали атомной структуры островков (3×3)

На Рисунке 5.2а показан увеличенный фрагмент СТМ-изображения островка (3×3). На СТМ-изображении видны кольца из атомов, окружающие темные впадины. Каждое светлое пятно на Рисунке 5.2а можно приписать к отдельному атому хлора. Такая интерпретация основана на том, что при всех использованных параметрах сканирования ($-2 \text{ В} \div +2 \text{ В}$), отдельные атомы хлора на субмонослойной стадии адсорбции ($0.01 \div 0.3 \text{ МС}$) визуализируются как светлые пятна.

Степень покрытия для структуры (3×3) с учетом только ярких атомов составляет, таким образом, 0.33 МС . Однако, как следует из данных, представленных в ГЛАВЕ 4, при 0.33 МС хлор формирует на поверхности $\text{Ag}(111)$ соразмерную

структуру $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, в то время как картина, показанная на Рисунке 5.1а, наблюдается при большем покрытии. В этой связи резонно предположить, что в темных впадинах также присутствуют атомы хлора. Для подтверждения данной гипотезы были записаны СТМ-изображения при различных значениях туннельного тока и напряжений на образце. Оказалось, что увеличение туннельного тока до значений больше 2 нА при значениях напряжения на образце меньших 100 мВ приводит к появлению во впадине небольшого светлого пятна (см. Рисунок 5.2б). Если приписать данное пятно дополнительному атому хлора, то степень покрытия для фазы (3×3) составит 0.44 МС. Следует также отметить, что дополнительные атомы смещены относительно центров дырок и могут занимать одно из шести возможных положений в соответствии с симметрией 6-го порядка. (Рисунок 5.1б).

Важно отметить, что все яркие атомы, принадлежащие доменам (3×3) , расположены ниже, чем атомы от окружающего разупорядоченного слоя $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ на величину около 0.5 \AA безотносительно к напряжению на образце. Атомная модуляция в пределах островков (3×3) также равна 0.5 \AA . Указанные наблюдения позволяют утверждать, что формирование фазы (3×3) связано с реконструкцией подложки. Дополнительным аргументом в пользу такого предположения является наблюдение ярких объектов на границах островков (3×3) (Рисунок 5.1б), которые можно приписать к избытку атомов серебра, которые были удалены из подложки в результате реконструкции.

5.1.3. Расшифровка реконструкции (3×3)

Для расшифровки атомной структуры (3×3) , использовалось моделирование методом теории функционала плотности с использованием PAW потенциалов [208] и PBE обменно-корреляционного функционала [175]. Энергия отсечки составляла 425 эВ. Для моделирования поверхности Ag(111) использовалась пластина, состоящая из пяти слоев серебра, два нижних слоя которой были фиксированы, а атомы трех верхних слоев могли релаксировать. Интегрирование зоны Брилл-

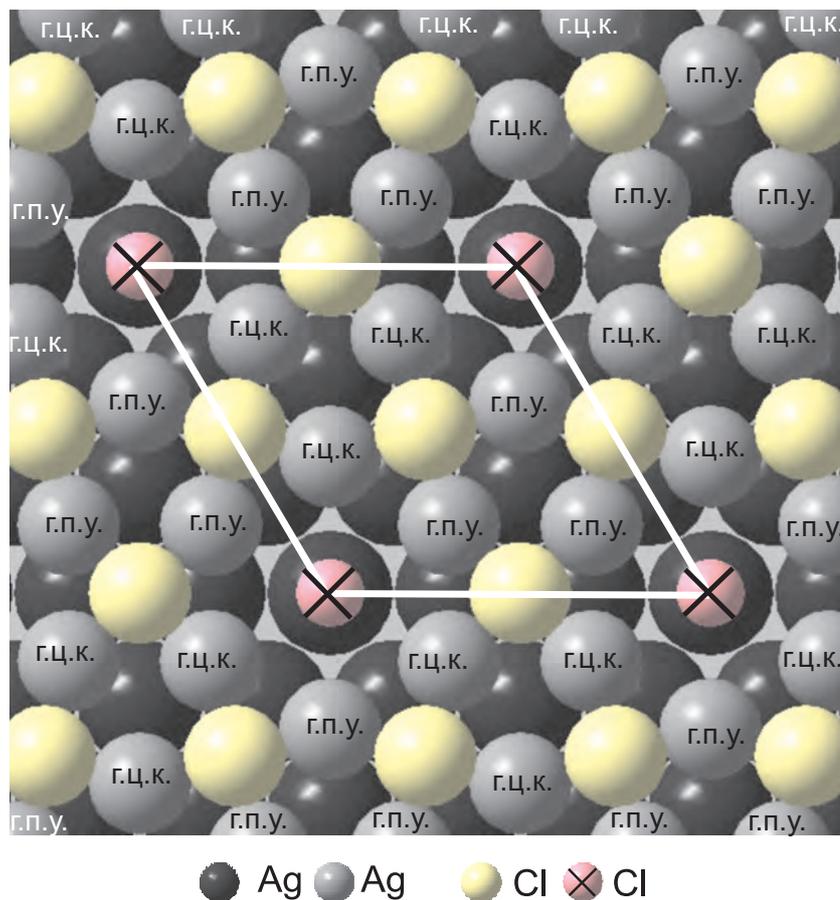


Рисунок 5.3. Атомная модель реконструкции (3×3) . В ячейке (3×3) располагаются шесть атомов серебра, формирующих два треугольника. В одном треугольнике атомы серебра находятся в положениях г.ц.к., а в другом – г.п.у. Атомы хлора адсорбированы в положения между четырьмя атомами серебра, а также в угловых дырках.

люэна выполнялось с использованием сетки Монкхорста-Пэка (Monkhorst-Pack) [178], соответствующей $(24 \times 24 \times 1)$ сетке в элементарной ячейке (1×1) поверхности Ag(111). Вакуумный промежуток между пластинами составлял 20 \AA . Энергия адсорбции определялась по формуле (2.22). Теоретические СТМ-изображения вычислялись из данных ТФП с использованием подхода *Терсоффа-Хаманна* [159], при этом рассматривались состояния между E_F and $E_F - 0.8 \text{ эВ}$. Моделирование СТМ-изображений было выполнено для двух расстояний между иглой и образцом: $2\text{-}3 \text{ \AA}$ and $3\text{-}4 \text{ \AA}$, которые соответствовали двум типам параметров, использовавшихся в эксперименте (большой ток/ низкое напряжение – малое расстояние или малый ток/высокое напряжение – большое расстояние).

Для построения подходящей структурной модели для фазы (3×3) были ис-

пользованы идеи, заложенные в модель реконструкции $\text{Ag}(111)\text{-}p(4\times 4)\text{-O}$ [315, 316]. Используя данный подход, в пределах ячейки (3×3) было оставлено только шесть атомов Ag. Три из них сохранили свой г.ц.к. положения, в то время как другие три были перемещены в позиции г.п.у. В результате, между полученными треугольниками из атомов серебра для адсорбции атомов хлора возникли адсорбционные места с симметрией, близкой к симметрии 4-го порядка (Рисунок 5.3). Дополнительные атомы хлора могут быть помещены в дырки в углах ячейки. Полученная атомная конфигурация была использована в качестве стартовой в ТФП-расчетах.

На Рисунке 5.4 представлены оптимизированные атомные структуры и соответствующие теоретические СТМ-изображения. Вначале была протестирована модель, показанная на Рисунке 5.3, в которой дополнительные атомы в дырках отсутствуют. Оказалось, что теоретическое СТМ-изображение на Рисунке 5.4а хорошо воспроизводит экспериментальное, однако, пятно в дырке не проявлялось при всех используемых в моделировании параметрах. Другими словами, полностью воспроизвести экспериментальное СТМ-изображение без учета дополнительного атома в дырке не удастся. На Рисунке 5.4б представлена модель, в которой присутствуют дополнительные атомы хлора в угловых дырках. Вычисления показывают, что при больших расстояниях между иглой и образцом атомы в дырках не видны, однако, при малом расстоянии – атомы в дырках становятся видимы.

В модели, показанной на Рисунке 5.4б, атомы хлора в угловой дырке находятся над атомами серебра второго слоя. Чтобы проверить, является ли данная конфигурация локальным минимумом, в стартовой модели атом хлора был смещен на 0.1 \AA от центра дырки. Результат оптимизации координат показан на Рисунке 5.4в. Оказалось, что смещение атома хлора на 0.7 \AA относительно центра дырки в направлении плотноупакованных рядов $\text{Ag}(111)$ оказывается энергетически выгодным. В результате такого смещения атом хлора оказывается на одинаковом расстоянии $\approx 2.7 \text{ \AA}$ относительно двух атомов серебра из реконструированного слоя и одного атома серебра из дырки (Рисунок 5.4), т.е. фактически атом хлора

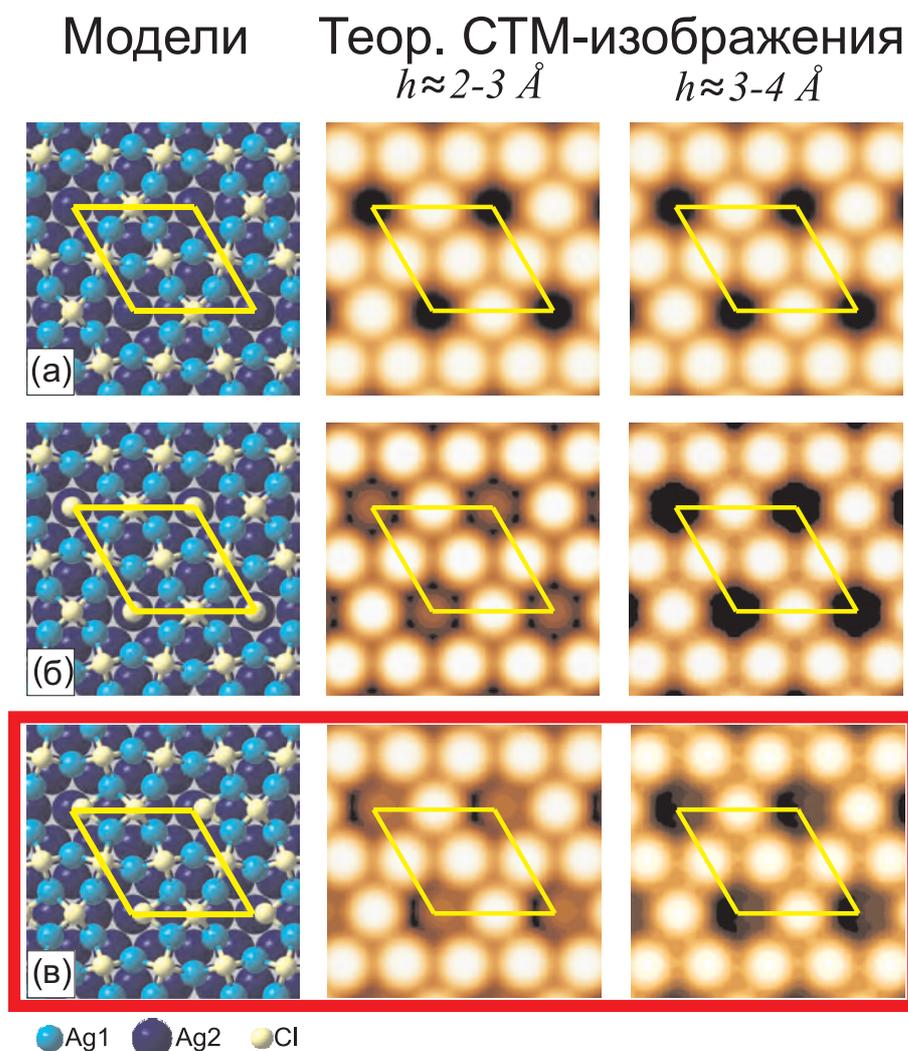


Рисунок 5.4. Структурные модели фазы (3×3) и соответствующие теоретические СТМ-изображения, вычисленные в рамках подхода Терсоффа-Хаманна для двух расстояний между иглой и образцом: $2-3 \text{ \AA}$ and $3-4 \text{ \AA}$. (а) в угловых дырках отсутствуют атомы хлора (степень покрытия 0.33 MC); (б) атом хлора в дырке помещен в симметричное положение над атомом серебра второго слоя (степень покрытия 0.44 MC); (в) наиболее энергетически выгодная структура, в которой атом хлора в дырке смещен от центра на расстояние 0.7 \AA в направлении рядов серебра $\text{Ag}(111)$ (степень покрытия 0.44 MC).

смещается в положение с симметрией 3-го порядка. Такая тенденция не кажется удивительной, если принять во внимание, что в фазе $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, соответствующей степени покрытия 0.33 MC , атомы хлора адсорбируются в положения с симметрией 3-го порядка типа г.ц.к., и межатомное расстояние Cl-Ag при этом составляет $2.62-2.66 \text{ \AA}$ (согласно данным, представленным в ГЛАВЕ 3 и работе [241]).

Таблица 5.1. Энергии адсорбции для различных структур из атомов хлора на поверхности Ag(111).

Структура	θ (МС)	E_{ads} (эВ/атом)
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (г.ц.к.)	0.33	-1.543
(3×3) Рисунок 5.4а	0.33	-1.320
(3×3) Рисунок 5.4б	0.44	-1.342
(3×3) Рисунок 5.4в	0.44	-1.360

В Таблице 5.1 представлены значения энергий адсорбции для рассмотренных выше моделей (3×3) в сравнении с энергией адсорбции для структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Выигрыш в энергии конфигурации со смещенным атомом в дырке (Рисунок 5.4в) по сравнению с симметричной конфигурацией (Рисунок 5.4б) составляет 18 мэВ на атом. На теоретическом СТМ-изображении, полученном для малого расстояния между иглой и образцом, также как в эксперименте, в дырке наблюдается светлое пятно смещенное относительно центра (Рисунок 5.2б). Отметим, что в силу симметрии системы нахождение атома в дырке в одном из шести эквивалентных положений равновероятно.

В дополнение, были сделаны попытки поместить атомы серебра в угловые дырки вместо атомов хлора. В этом случае, как и в случае атомов хлора, теоретические СТМ-изображения демонстрируют светлое пятно внутри дырки. Однако, оказалось, что атом серебра в дырке избегает смещенной конфигурации, оставаясь в симметричном положении, что не соответствует эксперименту. Более того, данная модель не соответствует степени покрытия, определенной для фазы (3×3) .

При поиске оптимальной структурной модели для фазы (3×3) методом ТФП было протестировано множество других структурных моделей. В частности, модель простого слоя (3×3) и модель коррозионного слоя, предложенная *Ровида и др.* [74] разрушались в ходе оптимизации координат, приводя к теоретическим СТМ-изображениям, которые не совпадают с экспериментальными.

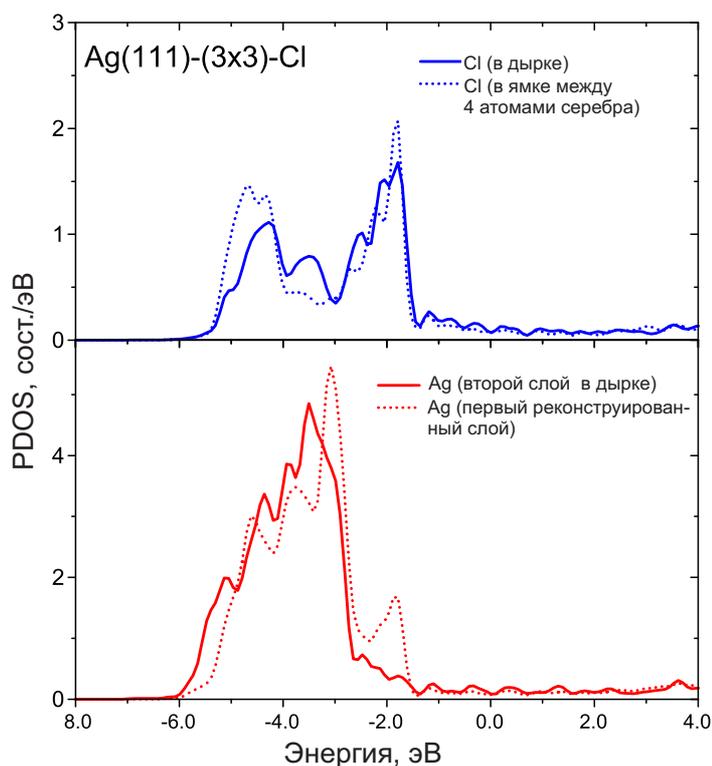


Рисунок 5.5. Парциальные плотности электронных состояний (PDOS) серебра и хлора, соответствующие структуре $\text{Ag}(111)-(3 \times 3)\text{-Cl}$. Энергия отсчитывается от уровня Ферми.

Представленные в данном разделе экспериментальные и теоретические результаты (Рисунок 5.4 и Таблица 5.1) в какой-то степени коррелируют с данными, полученными в теоретической работе *Гава и др.* [242], в которой авторы установили, что при степенях покрытия выше 0.33 МС модуль энергии адсорбции уменьшается. Более того, при критической степени покрытия 0.5 МС смешанная над- и под-поверхностная адсорбционная конфигурация начинает конкурировать с простой адсорбцией над слоем серебра. В этом смысле фаза (3×3) может рассматриваться как начальная стадия формирования такого смешанного слоя, так как атомы хлора в дырке оказываются выше верхнего слоя серебра только на 0.5 \AA .

Для финальной модели (3×3) были также вычислены кривые парциальной плотности электронных состояний для хлора и серебра (Рисунок 5.5). Видно, что PDOS-кривые для хлора и серебра как в области занятых, так и незанятых состояний пересекаются, что свидетельствует о ковалентном характере связи. Следует отметить, что похожие кривые были получены в работе *Гава и др.* [242] для простого слоя хлора на поверхности $\text{Ag}(111)$.

5.2. Система Cl/Cu(110)

5.2.1. Введение в систему Cl/Cu(110)

В данном разделе представлены результаты исследования адсорбции молекулярного хлора на поверхность Cu(110) методами СТМ и ДМЭ, а также результаты расчетов, методом функционала плотности. В результате проделанной работы удалось объяснить все наблюдаемые в системе Cl/Cu(110) явления и построить модели структур, возникающих на поверхности в результате последовательных реконструкций.

Все эксперименты проводились в сверхвысоковакуумных установках (Установка 1 и 2, ГЛАВА 2). Установка 1 оснащена сканирующим туннельным микроскопом GPI-300 (рабочая температура 300 К), квадрупольным масс-спектрометром, анализатором типа «цилиндрическое зеркало» для электронной оже-спектроскопии, трехсеточным анализатором электронов для дифракции медленных электронов, ионной пушкой и системой напуска газов. Ряд измерений проводились в Установке 2, которая имела в своем составе низкотемпературный СТМ (Omicron LT STM, рабочая температура 5–77 К) и дифрактометр медленных электронов. Базовое давление в установке обычно не превышало $2 \cdot 10^{-10}$ Торр. Для подготовки образцов Cu(110) в сверхвысоком вакууме использовались повторяющиеся циклы ионного травления (Ar^+ , 1 кэВ) и отжига при температуре 950 К.

5.2.2. Данные ЭОС и ДМЭ

На Рисунке 5.6 показана зависимость отношения оже-пиков хлора и меди (η) от времени экспозиции молекулярным хлором поверхности Cu(110) при 300 К. Согласно графику на первой стадии адсорбции ($\eta < 1.0$) наблюдается быстрый линейный рост величины η . При дальнейшей адсорбции рост соотношения оже-пиков Cl/Cu замедляется, и система приходит к насыщению при $\eta \approx 1.4$. Важно, для оже-линии Cl $L_{2,3}VV$ (182 эВ) не было зафиксировано изменений в форме и положении вплоть до экспозиций 650 с, что свидетельствует о том, что хлор

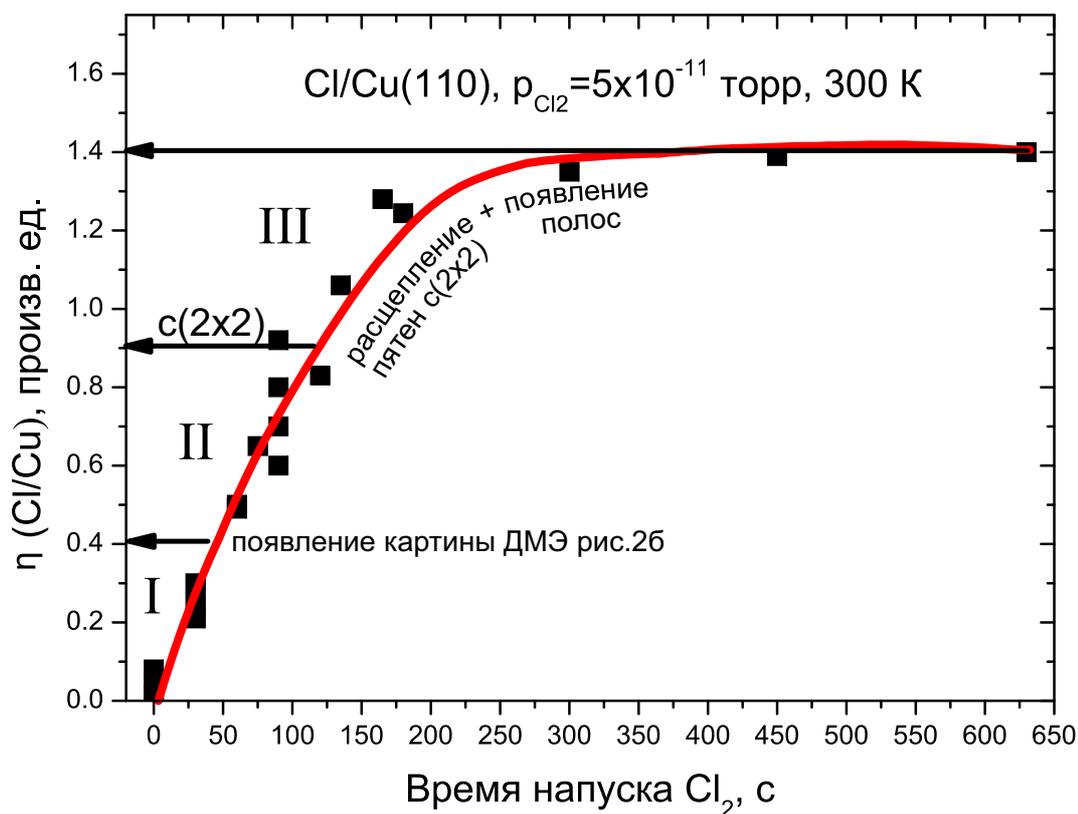


Рисунок 5.6. Отношение η интенсивностей оже-пиков Cl $L_{2,3}VV$ и Cu $M_{2,3}VV$, представленное как функция времени адсорбции молекулярного хлора на поверхность Cu(110) при комнатной температуре. Обозначены различные структуры, наблюдаемые на картинах дифракции.

остается в хемосорбированном состоянии.

Для того, чтобы проследить за всеми упорядоченными фазами, которые хлор может формировать на грани Cu(111), была получена серия из картин ДМЭ, отражающая изменения в структуре поверхности в ходе непрерывной адсорбции хлора (Рисунок 5.7). На Рисунке 5.7а показана дифракционная картина от чистой поверхности Cu(110). При $\eta=0.4$ на поверхности формируется первая упорядоченная фаза, дифракционная картина от которой представлена на Рисунке 5.7б. Из Рисунка 5.7б видно, что между пятнами от подложки появляется множество дополнительных пятен адсорбата, которые формируют линии параллельные вектору (1,0). Данное наблюдение указывает, что произошло удвоение периодичности в направлении [001] и значительное увеличение периода в направлении $[1\bar{1}0]$. Было установлено, что по мере адсорбции хлора расстояние a между соседними пятнами в направлении вектора (1,0) непрерывно уменьшается. Для описания картин

ДМЭ, соответствующих покрытиям с $0.4 < \eta < 0.9$, был использован параметр расщепления S , равный отношению a/b (где b – расстояние между пятнами (0,1) и (1,1) подложки). Для первой упорядоченной структуры $S \approx 0.13 \pm 0.01$. При $\eta = 0.9$ значение S становится равным нулю, при этом картина ДМЭ трансформируется из расщепленной в простую $c(2 \times 2)$ (Рисунки 5.6 и 5.7в).

Дальнейшая адсорбция хлора приводит к одноосному расщеплению пятен $c(2 \times 2)$ (Рисунок 5.7г). Для описания данного перехода удобно ввести еще один параметр расщепления Q , определяемый соотношением c/b (c – расстояние между пятнами адсорбата). Оказалось, что по мере роста степени покрытия значение Q непрерывно растет, достигая максимума на величине $Q \approx 0.4$.

При $Q \gtrsim 0.3$ ($\eta \gtrsim 1.1$) на дифракционных картинах появляются новые линии из пятен, параллельные вектору (1,0). Согласно картине ДМЭ из Рисунка 5.7д, расстояние между новыми пятнами меньше, чем характерное расщепление c . Новые пятна имеют другую природу, чем пятна расщепленной картины $c(2 \times 2)$. Действительно, при увеличении энергии падающего пучка пятна из расщепленной картины $c(2 \times 2)$ двигаются к центру экрана, в то время как группа из новых пятен двигается в противоположном направлении вдоль вектора (1,0). Для картины ДМЭ, показанной на Рисунке 5.7д, параметр расщепления Q равен 0.37.

После достижения максимального расщепления $Q \approx 0.4$ интенсивность расщепленных дублетов вокруг положений $c(2 \times 2)$ начинает уменьшаться до полного исчезновения пятен (Рисунок 5.7е). При дальнейшей адсорбции хлора заметных изменений в картине ДМЭ не происходит.

Таким образом, по результатам измерений, выполненных методами ЭОС и ДМЭ, можно выделить три диапазона покрытий, характеризующихся определенным диапазоном η и дифракционной картиной.

I. $\eta < 0.4$. Нет упорядоченных структур. II. $0.4 < \eta < 0.9$. Появление первой упорядоченной картины ДМЭ (Рисунок 5.7б) и ее трансформация в $c(2 \times 2)$. III. $0.9 < \eta < 1.4$. Расщепление пятен $c(2 \times 2)$ и появление новых пятен вблизи насыщения.

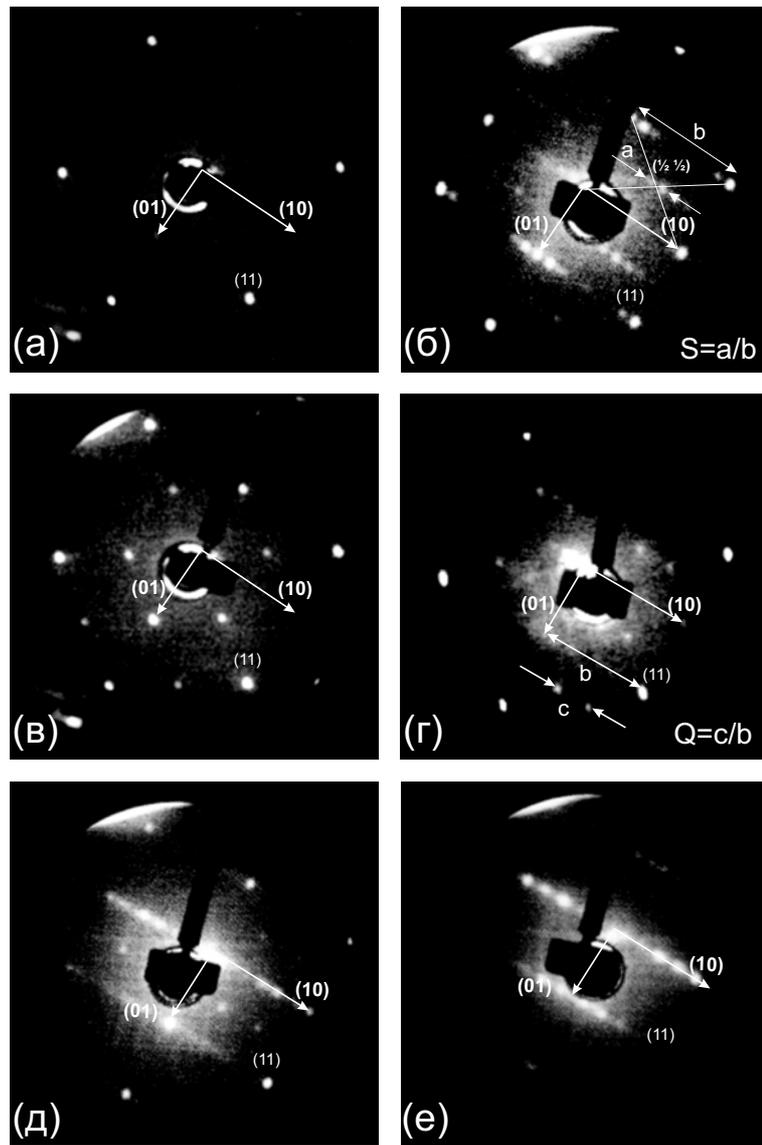


Рисунок 5.7. Дифракционные картины поверхности $\text{Cu}(110)$, полученные в результате последовательной адсорбции хлора. Энергия падающих электронов $E_0=110$ эВ. Показаны вектора обратной решетки.

В последующих разделах представлены детальные структурные данные, полученные методом СТМ в процессе заполнения поверхности хлором. При этом в качестве характеристического параметра для обозначения каждой из полученных атомных структур использована степень покрытия поверхности хлором θ , определяемая из СТМ-изображений.

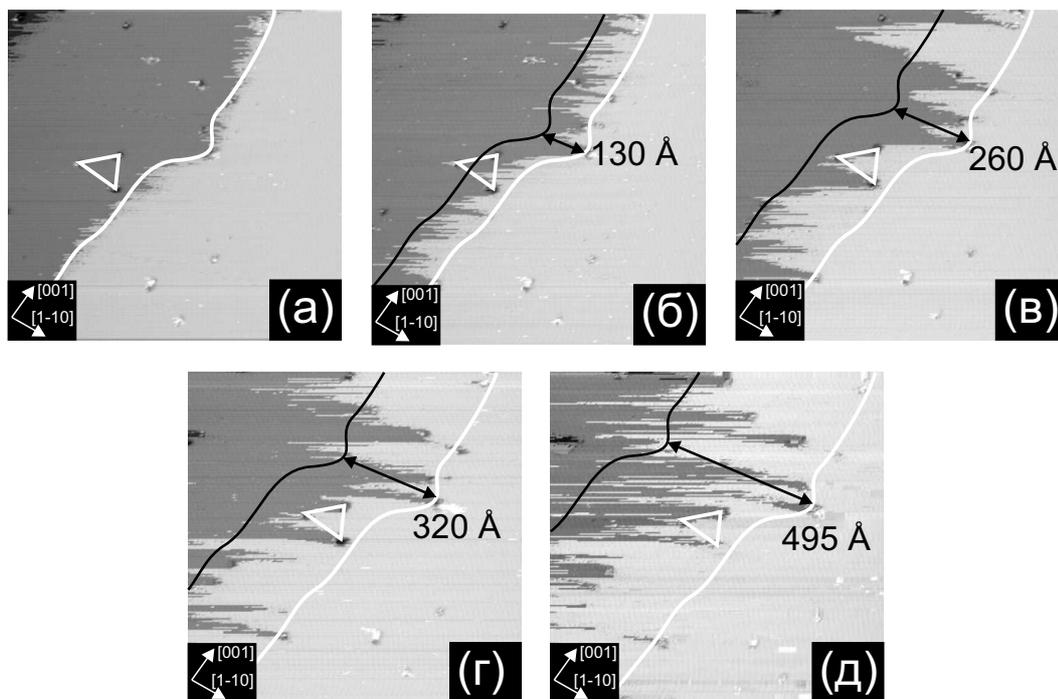


Рисунок 5.8. СТМ-изображения ($1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$, $U_s = -1 \text{ В}$, $I_t = 0.3 \text{ нА}$, $T = 300 \text{ К}$), полученные при непрерывной адсорбции Cl_2 на грань $\text{Cu}(110)$. Давление в пучке хлора 5×10^{-11} Торр. Экспозиция: (а) 0 с. (б) 10 с. (в) 25 с. (г) 35 с. (д) 50 с. Контур атомной ступени чистой поверхности $\text{Cu}(110)$ показан белой линией. Треугольник построен на группе дефектов, которые не меняют своего положения на флуктуирующей поверхности. Черная линия показывает средний уровень флуктуаций положения ступени.

5.2.3. Низкие покрытия (зона I): $\eta < 0.4$

При небольшой степени покрытия ($\eta < 0.4$) и комнатной температуре упорядоченных структур из атомов хлора на грани $\text{Cu}(110)$ не образуется. На Рисунке 5.8 представлена серия СТМ-изображений, которые были получены при адсорбции Cl_2 на поверхность $\text{Cu}(110)$ при 300 К. Как видно из Рисунка 5.8, адсорбция хлора сопровождается заметному росту флуктуаций ступеней. Данное явление связано с большим массопереносом на поверхности и может быть связано с реконструкцией подложки, которая, согласно представленным данным, может быть изучена только при пониженной температуре. В этой связи для исследований был использован низкотемпературный сканирующий микроскоп, работающий при температуре 5 К.

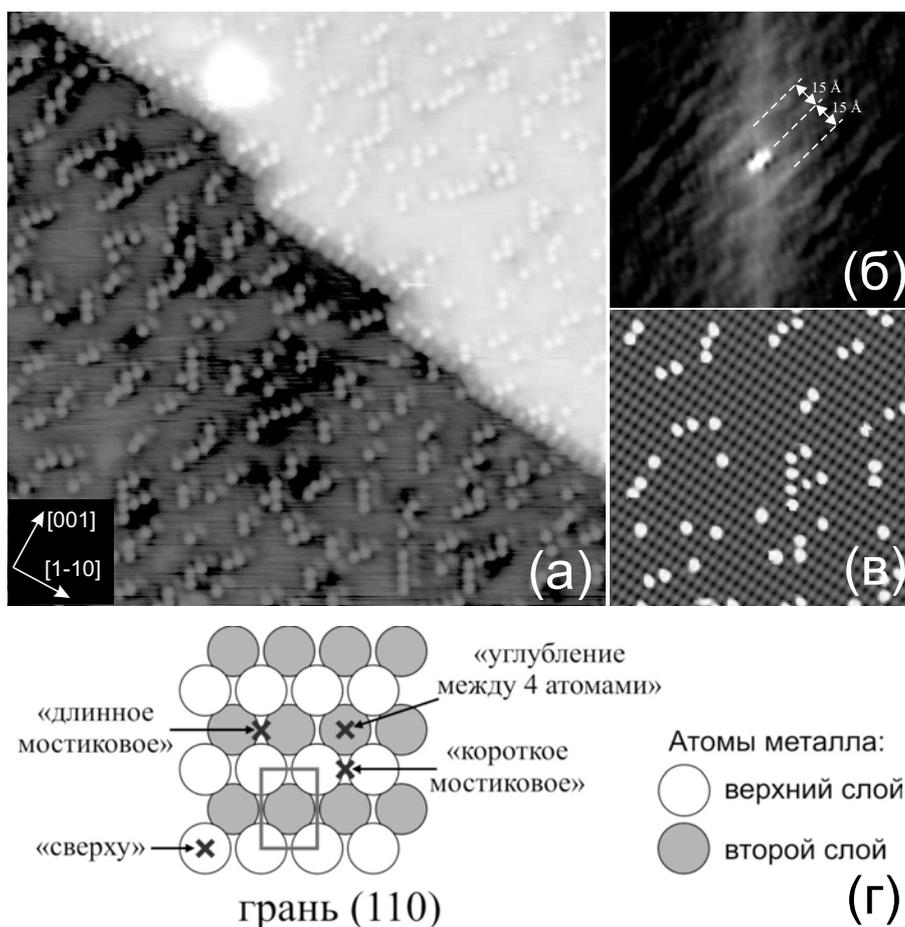


Рисунок 5.9. (а) СТМ-изображение ($180 \times 180 \text{ \AA}^2$, 5 К) хлорированной поверхности Cu(110), соответствующее степени покрытия $\theta \approx 0.08 \text{ МС}$; (б) автокорреляционное преобразование фрагмента изображения (а) ($123 \times 123 \text{ \AA}^2$), на котором видна периодичность в направлении $[1\bar{1}0]$; (в) СТМ-изображение ($65 \times 65 \text{ \AA}^2$), на котором одновременно присутствуют атомы адсорбата (хлора) и решетка Cu(110). Атомы хлора занимают положения типа короткого мостика (см. (г)); (г) возможные места адсорбции атомов хлора на грани Cu(110).

5.2.3.1. Сверхнизкие покрытия. Предпочтительные места адсорбции

На Рисунке 5.9 показано СТМ-изображение (5 К) поверхности Cu(110), соответствующее степени покрытия 0.08 МС. Видно, что все атомные ступени декорированы атомами хлора, которые расположены несколько ниже ($\approx 0.2 \text{ \AA}$) атомов хлора, адсорбированных на террасе.

Интересно, что даже для такой низкой степени покрытия атомы хлора распределены по террасе не случайным образом. Согласно Рисунку 5.9а атомы хлора формируют цепочки, параллельные направлению $[001]$ подложки. Кроме того, цепочки расположены приблизительно на одинаковых расстояниях друг от друга

Таблица 5.2. Результаты ТФП-расчетов энергии адсорбции (E_{ads}) атомов хлора на грани Cu(110) для двух возможных решеток $c(2 \times 2)$ и $p(2 \times 1)$. В таблице для каждого из адсорбционных положений приведены ближайшие межатомные расстояния Cl–Cu (R_{nn}) и расстояния между атомом хлора и верхней плоскости меди (110) (R_{plane}). Структурные модели йодида серебра, которые тестировались в ходе ТФП-расчетов.

	p(2×1)			c(2×2)		
	E_{ads}	R_{nn}	R_{plane}	E_{ads}	R_{nn}	R_{plane}
	(эВ)	(Å)	(Å)	(эВ)	(Å)	(Å)
В углублении между 4 атомами меди (hollow - H)	-1.741	2.634	1.404	-1.754	2.674	1.480
Короткое мостиковое положение (short bridge - SB)	-2.059	2.239	1.828	-2.095	2.244	1.838
Длинное мостиковое положение (long bridge - LB)	-1.762	2.346	1.707	-1.912	2.329	1.592
Сверху над атомом (on top - T)	-1.588	2.110	2.032	-1.657	2.115	2.115

со средним периодом 12–15 Å (см. Рисунок 5.9б). В цепочках расстояния между атомами составляют 3.61 Å (как в решетке $p(2 \times 1)$) и 4.43 Å (как в решетке $c(2 \times 2)$).

На Рисунке 5.9в показано СТМ-изображение, на котором одновременно видна как атомы хлора, так и атомная решетка Cu(110). Видно, что местом адсорбции атомов хлора является положение «короткого мостика».

Места адсорбции отдельных хлора были исследованы теоретически с применением ТФП. На Рисунке 5.9г показаны все возможные адсорбционные положения с высокой симметрией, которые могут реализоваться на грани Cu(110). В Таблице 5.2 приведены результаты расчетов энергий адсорбции, проведенные для двух

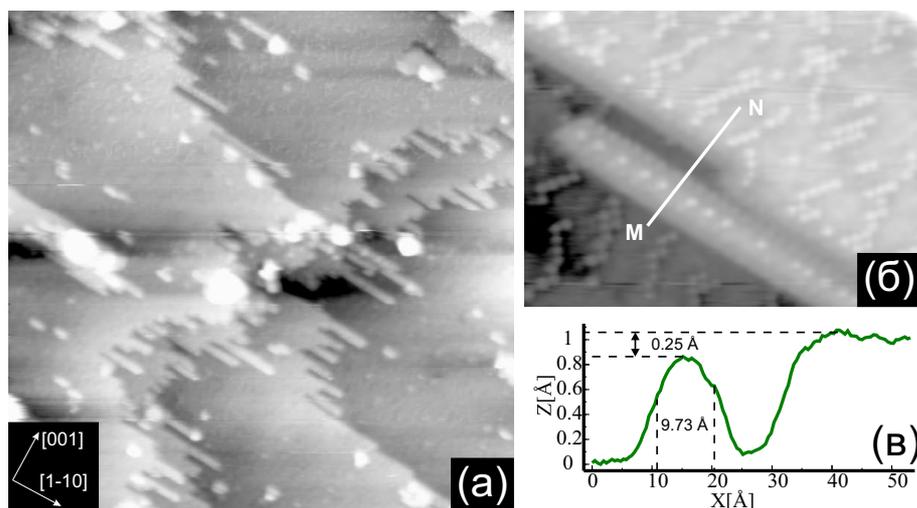


Рисунок 5.10. (а) СТМ-изображение ($610 \times 610 \text{ \AA}^2$, 5 К) хлорированной поверхности меди (110) ($\theta \approx 0.13 \text{ МС}$); (б) увеличенный фрагмент реконструированного участка поверхности; (в) профиль СТМ-изображения на Рисунке (б), построенный вдоль линии MN.

решеток из атомов Cl на грани Cu(110) – $c(2 \times 2)$ и $p(2 \times 1)$.

Анализ таблицы позволяет заключить, что для обеих решеток наиболее предпочтительным местом адсорбции является положение типа «короткого мостика», в полном согласии с экспериментом.

5.2.4. Реконструкция поверхности типа $1 \times n$

При адсорбции дополнительного хлора на поверхность Cu(110), представленную на Рисунке 5.9а, плотность цепочек не увеличивается, вместо этого начинается реконструкция поверхности (Рисунок 5.10). На СТМ-изображении видно, что конфигурация ступеней меняется: на поверхности появляются узкие полосы («пальцы»), которые растут от ступеней на низлежащую террасу вдоль направления $[1\bar{1}0]$. Оказывается, что высота «пальцев» равна высоте атомной ступени, а ширина близка к трем и четырем межатомным расстояниям в направлении $[001]$ ($\approx 10 \text{ \AA}$ и $\approx 15 \text{ \AA}$). Иными словами «пальцы» являются фрагментами плоскости (110) шириной в несколько ячеек подложки. Атомы хлора занимают положения вдоль всей длины на краях «пальцев», как и на краях «обычных» ступеней. Кроме того, согласно СТМ, атомы хлора также адсорбированы и в центре полос.

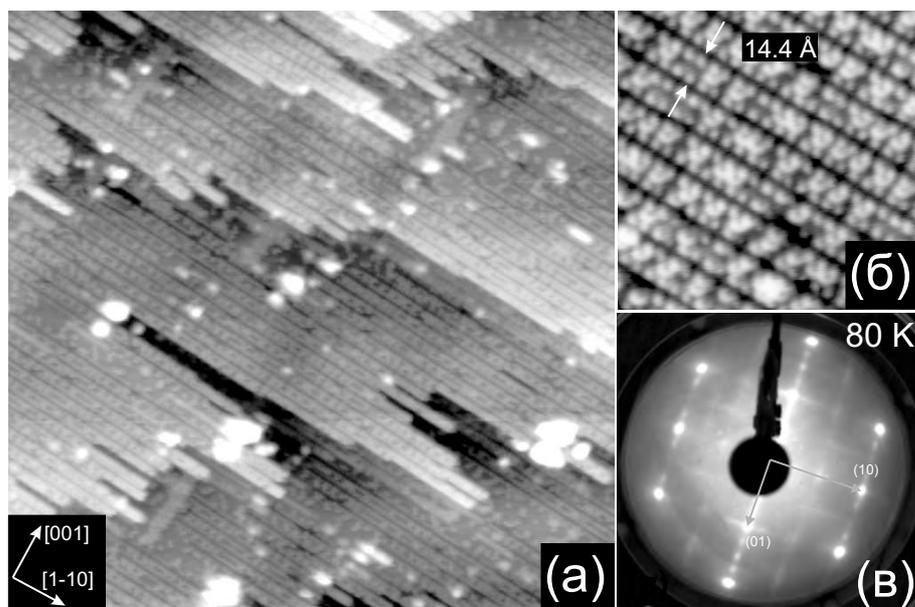


Рисунок 5.11. (а) СТМ-изображение ($500 \times 500 \text{ \AA}^2$, 5 К) полностью реконструированной поверхности меди (110) ($\theta \approx 0.31 \text{ МС}$); (б) увеличенный фрагмент ($83 \times 83 \text{ \AA}^2$) изображения из (а); (в) дифракционная картина ($E_0=120 \text{ эВ}$, 80 К), соответствующая $\theta \approx 0.31 \text{ МС}$.

При увеличении степени покрытия хлором растет и число «пальцев», и их длина, что, в конце концов, приводит к тому, что вся поверхность оказывается реконструированной (Рисунок 5.11а). При этом происходит упорядочение реконструкции, в результате чего на поверхности формируется упорядоченная сверхструктура из полос с периодом $14.4 \pm 0.1 \text{ \AA}$, с большой точностью равным учетверенному межатомному расстоянию вдоль направления [001] (Рисунок 5.11б). Сформировавшиеся эквидистантные полосы разделены рвам с глубиной около 0.5 \AA . На Рисунке 5.11в представлена соответствующая СТМ-изображению картина дифракции, полученная при температуре 80 К. Видно, что на ней проявляются дополнительные пятна, указывающие на увеличение периодичности системы в направлении [001] в четыре раза. В перпендикулярном направлении на ДМЭ-картине в диффузных полосах проявляются пятна, соответствующие удвоенному периоду подложки.

Анализ атомной структуры наблюдаемой реконструкции позволяет заключить, что на поверхности сосуществуют два типа полосатых структур, отличающихся периодом в направлении [001]. На Рисунке 5.12 представлено СТМ-изоб-

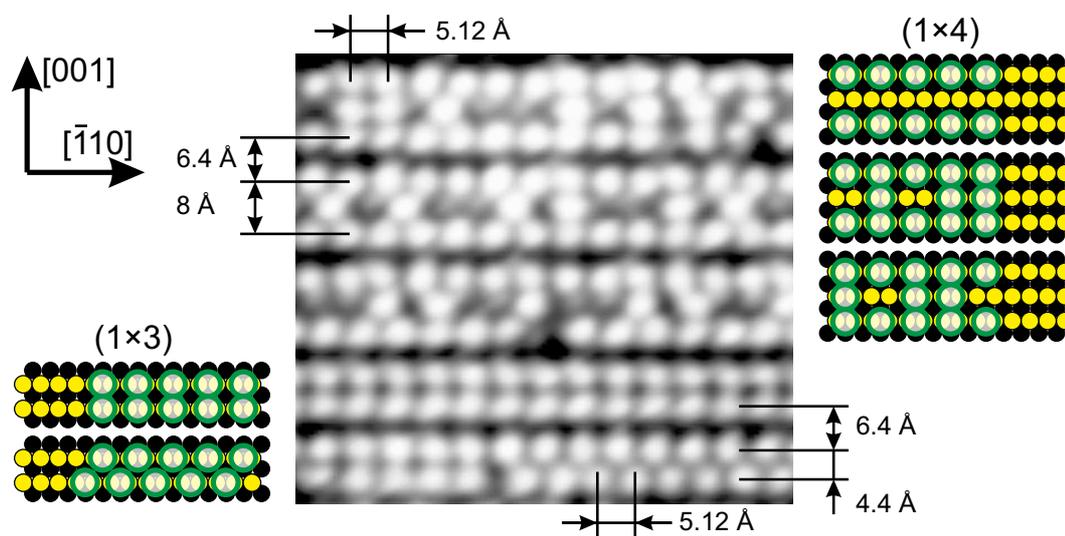


Рисунок 5.12. СТМ-изображение ($48 \times 36 \text{ \AA}^2$, 5 К) реконструкционной фазы на поверхности $\text{Cu}(110)$. Черным цветом показаны атомы верхнего нереконструированного слоя меди, а желтым цветом – атомы меди, участвующие в реконструкции. Атомы хлора показаны зелеными окружностями.

ражение, на котором сверху присутствуют широкие, а внизу – узкие полосы. В широких полосах число рядов из атомов хлора равно трем, а среднее расстояние между рядами составляет $8.0 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Минимальное межатомное расстояние вдоль атомных рядов хлора равно $\approx 5.1 \text{ \AA}$, т.е. удвоенному периоду решетки меди в направлении $[1\bar{1}0]$. Интересно отметить, что средний ряд хлора полностью не заполнен, а атомы в нем располагаются неупорядоченно. Полосы реконструкции разделены рвами шириной $6.4 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Оказывается, что ширина полос больше на 0.8 \AA удвоенного периода решетки меди, а ширина рва на столько же меньше его. В результате, их суммарная ширина с высокой точностью совпадает с четырьмя периодами $\text{Cu}(110)$ вдоль направления $[001]$. Из-за того, что атомы хлора в среднем ряду неупорядочены, вся структура в целом оказывается, строго говоря, неперидической, что и объясняет наличие диффузных полос на картине дифракции (см. Рисунок 5.11в). Локальная степень покрытия для реконструкции с широкими полосами может быть определена подсчетом атомов на СТМ-изображении заданной площади. По результатам вычислений $\theta \approx 0.31 \text{ МС}$. На Рисунке 5.12 справа вверху показана модель реконструкции подложки (1×4) . Фактически можно считать, что

в данном случае реализуется реконструкция «пропущенного ряда» (missing row): полоса состоит из трех плотноупакованных рядов меди, а ров сформирован пропущенным рядом. Атомы хлора помещаются на полосы реконструкции и занимают положения типа короткого мостика (SB). Для полного согласия с СТМ-данными, атомы хлора на краю полосы должны быть смещены в сторону рва примерно на 0.4 \AA .

Как уже было отмечено, помимо реконструкции (1×4) , на поверхности существуют участки со структурой меньшего периода – (1×3) (см. Рисунок 5.12). Реконструкция также состоит из полос, однако, в ней расстояние между рядами равно $4.4 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Как и в случае реконструкции (1×4) , полосы разделены рвами шириной $6.4 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Период реконструкции, равен 10.8 \AA и равен утроенному расстоянию в решетке меди вдоль направления $[001]$. На Рисунке 5.12 слева внизу показана модель реконструкции (1×3) . Видно, что ее основу составляют два атомных ряда меди, чередующихся с одним пропущенным рядом. Атомы хлора, располагающиеся над полосами, занимают положения типа короткий мостик (SB). Как и в случае (1×4) , они смещены по направлению ко рвам на расстояние 0.4 \AA . Локальная степень покрытия, для реконструкции (1×3) равна $\theta = 0.33 \text{ MC}$. Согласно данным СТМ и ДМЭ, реконструкция (1×3) занимает незначительную часть поверхности.

Наличие дифракционной картины от реконструированной поверхности (1×4) (Рисунок 5.11) делает возможным исследование ее упорядочение в широком диапазоне температур с использованием ДМЭ. Оказалось, что диффузные максимумы, которые соответствуют удвоенной периодичности вдоль полос реконструкции (т.е. расстоянию Cl–Cl) исчезают при нагреве до 190 K . Вероятно, при этой температуре пропадает порядок в структуре из атомов хлора на полосах реконструкции. Однако, пятна, соответствующие реконструкции (1×4) , остаются видимыми до 260 K . Таким образом, стабильная упорядоченная реконструкция (1×4) не существует при 300 K . Вероятно при комнатной температуре происходят непрерывные флуктуации, связанные с возникновением и исчезновением полос, а также про-

пущенных рядов. Именно эти явления, оказываются ответственными за эффект флуктуации ступеней, обнаруженный в СТМ при 300 К (Рисунок 5.8).

5.2.5. Реконструкция типа «разреженных доменных стенок» и формирование решетки $c(2 \times 2)$ (зона II): $0.4 \leq \eta \leq 0.9$

5.2.5.1. СТМ-данные (300 К)

При $\eta \approx 0.4$ на СТМ-изображениях, полученных при 300 К, появляется система упорядоченных полос, параллельных направлению [001] (Рисунок 5.13а). Следует отметить, что при этом флуктуаций ступеней не наблюдается. Непосредственно после формирования период полос составляет 15–20 Å, однако, по мере роста степени покрытия расстояние между полосами увеличивается. При расстоянии между полосами около 40 Å, их упорядочение ухудшается и профиль меняется с линейного на зигзагообразный. Более того, полосы становятся подвижными под влиянием иглы СТМ. Уменьшение плотности полос сопровождалось возобновлением флуктуаций ступеней (см. Рисунок 5.13в).

На Рисунках 5.13г-е представлены СТМ-изображения от указанных структур, записанные с атомным разрешением. Видно, что каждая полоса состоит из двух ярких атомных рядов, и играет роль доменной стенки между соседними доменами со структурой $c(2 \times 2)$. Действительно, межатомные расстояния в упорядоченных доменах хлора на Рисунках 5.13г,д равны 5.1 и 7.2 ± 0.1 Å, совпадая с табличными величинами: 5.12 Å и 7.22 Å [209].

На Рисунке 5.14 показаны фрагменты СТМ-изображений из Рисунков 5.13г-е одновременно с сеткой, узлы которой соответствуют положениям атомов в решетке Cu(110). Наложение сетки на СТМ-изображения делалось таким образом, чтобы атомы хлора в структуре $c(2 \times 2)$ оказались в положениях типа короткого мостика, в соответствие с ТФП-данными из Таблицы 5.2. Из Рисунка 5.14 следует, что соседние домены $c(2 \times 2)$ являются антифазными. Для грани Cu(110) в общем случае существует два типа антифазных доменов $c(2 \times 2)$, обозначенных на Рисунке 5.14

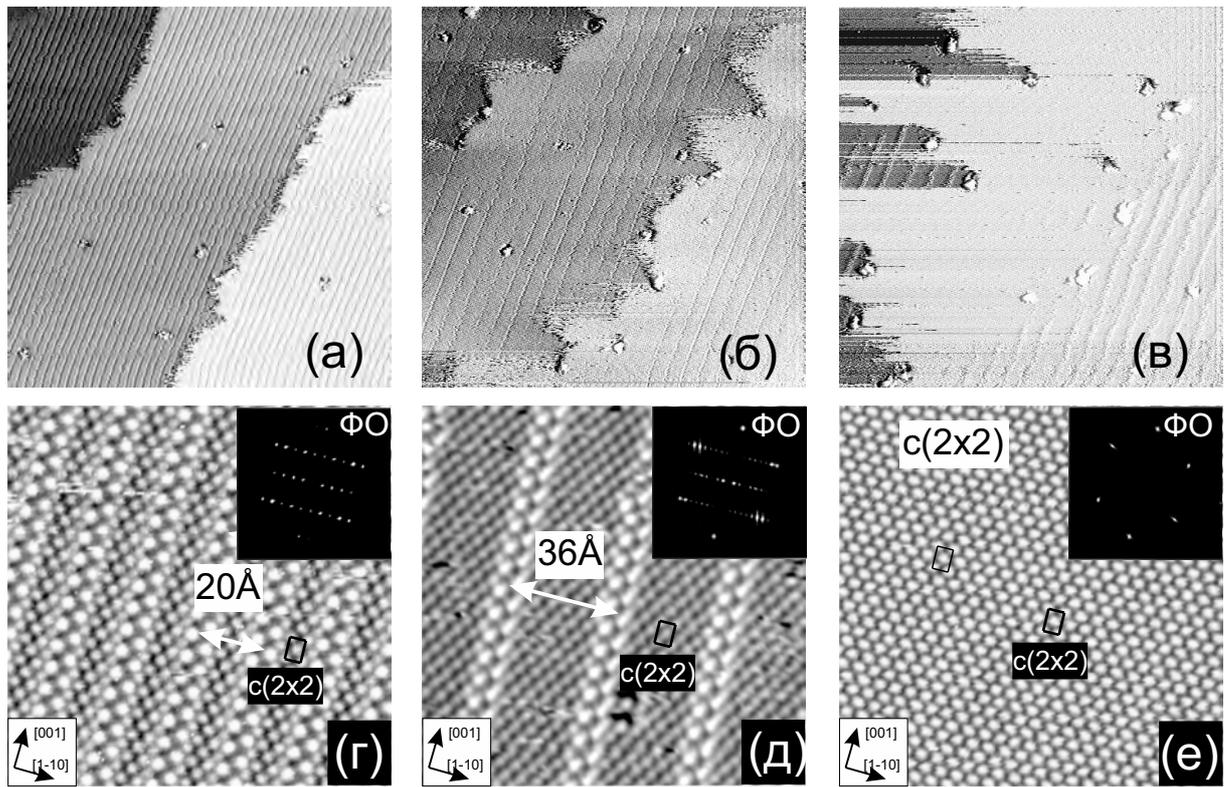


Рисунок 5.13. (а), (б), (в) Панорамные СТМ-изображения ($1041 \times 1020 \text{ \AA}^2$, 300 К), полученные при постепенном увеличении степени покрытия в диапазоне II на Рисунке 5.6; (г), (д), (е) Изображения с атомным разрешением ($121 \times 121 \text{ \AA}^2$, 300 К), соответствующие СТМ-изображениям из (а-в). СТМ-изображение (е) соответствует решетке $c(2 \times 2)$, сформированной после исчезновения полос (см. (в)). Фурье-образы СТМ-изображений представлены на вставках к (г-е).

как **A** и **B**. Известно, что формирование антифазных доменов приводит к расщеплению пятен на картинах дифракции [311]. Для антифазных доменов $c(2 \times 2)$ на грани (110) г.ц.к. кристаллов можно ввести параметр расщепления S , равный отношению расстояния между атомными рядами в домене в направлении $[1\bar{1}0]$, (в данном случае 2.56 \AA) и среднего расстояния между доменными стенками. Следует отметить, что в случае $\text{Cu}(110)$ фурье-образы (ФО) СТМ-изображений дифракционные картины эквивалентны и несут одну и ту же информацию. На вставках к Рисункам 5.13г-е показаны фурье-образы соответствующих СТМ-изображений. Видно, что чем меньше расстояние между доменными стенками, тем больше величина расщепления в обратном пространстве. В частности, для $S_{\text{ФО}} = 0.124$ (Рисунок 5.13г) среднее расстояние между доменными стенками $L \approx 20.0 \text{ \AA}$, а для $S_{\text{ФО}} = 0.070$ (Рисунок 5.13д) $L \approx 36.2 \text{ \AA}$.

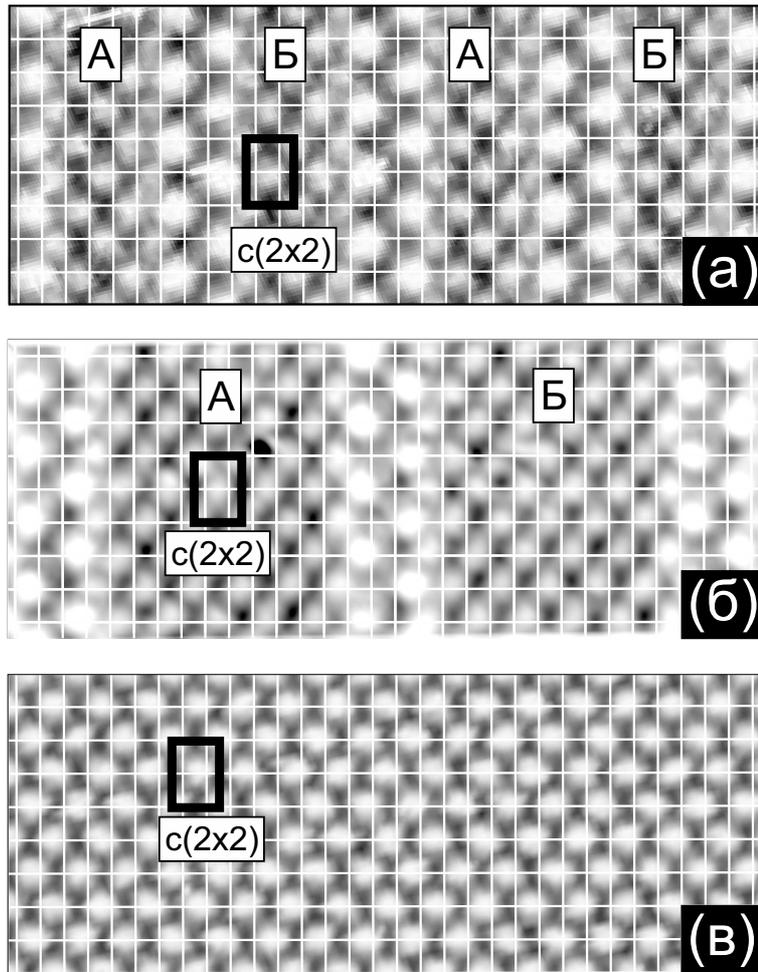


Рисунок 5.14. (а,б) СТМ-изображения ($81 \times 32 \text{ \AA}^2$, $U_s = -500 \text{ мВ}$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, 300 К) хлорированной поверхности $\text{Cu}(110)$, содержащих разреженные доменные стенки, на которые нанесена сетка, соответствующая решетке подложки; (в) однородная соразмерная структура $c(2 \times 2)$. Наложение решетки $\text{Cu}(110)$ проводилось таким образом, чтобы атомы хлора оказались в положениях типа короткого мостика.

5.2.5.2. Процесс формирования линейных разреженных доменных стенок

В данном разделе представлены результаты исследования процесса зародышеобразования системы из разреженных доменных стенок. На Рисунке 5.15а представлено СТМ-изображение, соответствующее степени покрытия с $\eta \leq 0.40$, полученное при комнатной температуре. Оказывается, что при 300 К вблизи дефекта поверхности происходит стабилизация отдельной доменной стенки при низких степенях покрытия, при которых домены $c(2 \times 2)$ еще не сформированы. Из СТМ-изображения видно, что для данной степени покрытия при 300 К слой хлора подвижен, в результате чего атомное разрешение на большей части кадра

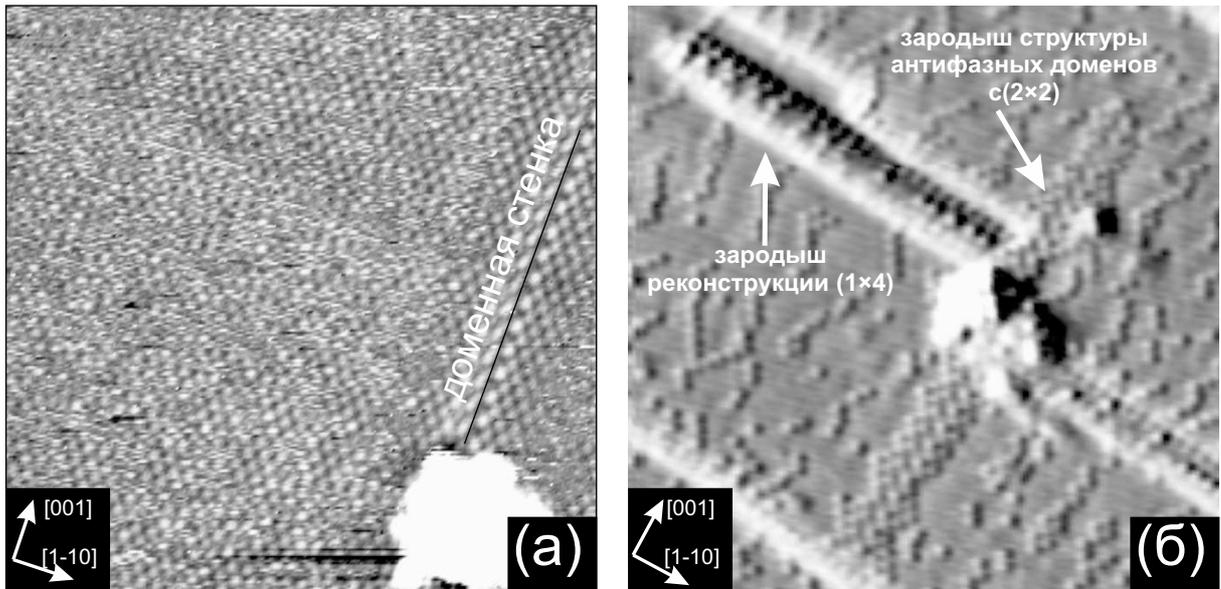


Рисунок 5.15. (а) СТМ-изображение ($163 \times 163 \text{ \AA}^2$, $U_s = -500 \text{ мВ}$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$) хлорированной поверхности $\text{Cu}(110)$, демонстрирующее стабильную при 300 К одиночную доменную стенку; (б) СТМ-изображение ($158 \times 158 \text{ \AA}^2$, $U_s = -500 \text{ мВ}$, $I_t = 2 \text{ нА}$, 5 К), на котором видны одиночные доменные стенки вблизи дефектов, окруженные цепочками из атомов Cl.

отсутствует. Однако, на небольших участках вблизи доменной стенки проявляется устойчивая структура $c(2 \times 2)$, причем доменная стенка представляет собой прямую линию. Измерения, проведенные при 5 К также показали, что формирование отдельных доменных стенок около дефектов возможно при очень низких степенях покрытия даже на стадии, предшествующей реконструкции ($1 \times n$) (см. Рисунок 5.15б).

Сценарий меняется при достижении степени покрытия в $\theta \approx 0.31 \text{ МС}$, когда на всей поверхности реализуется реконструкция (1×4). При увеличении степени покрытия выше 0.31 МС наблюдается активный рост фазы с разреженными доменными стенками, разделяющих антифазные домены $c(2 \times 2)$. В результате, данная структура постепенно замещает реконструкцию (1×4) (см. Рисунок 5.16). Следует отметить, что стенки являются линейными объектами и ориентированы четко вдоль направления $[001]$. Из Рисунка 5.16 следует, что в основе разреженной доменной стенки должна лежать линейная структура, которая формируется в первую очередь, в то время как заполнение доменов $c(2 \times 2)$ является вторичным

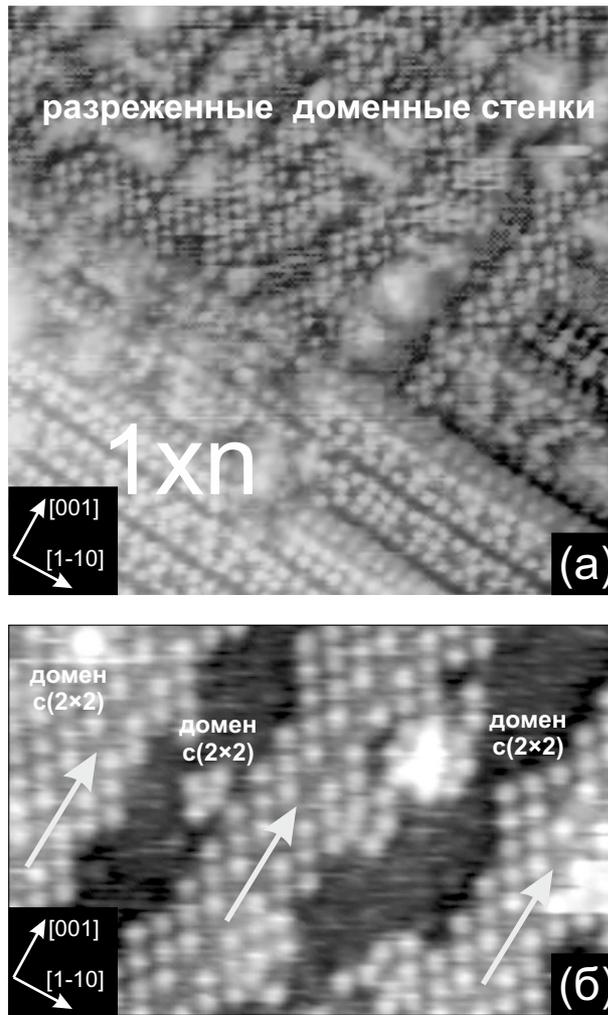


Рисунок 5.16. (а) СТМ-изображение ($250 \times 250 \text{ \AA}^2$, $U_s = -200$ мВ, $I_t = 1$ нА, 5 К) участка хлорированной поверхности $\text{Cu}(110)$, на котором одновременно присутствуют плоскости с реконструкцией типа $(1 \times n)$, а также незаполненные домены со структурой $c(2 \times 2)$ между линейными доменными стенками. (б) Фрагмент СТМ-изображения ($97 \times 63 \text{ \AA}^2$). Стрелками показаны разреженные линейные доменные стенки.

процессом. Действительно, согласно СТМ-изображению, формирование доменов $c(2 \times 2)$ происходит за счет пристраивания атомов хлора к доменной границе, а не наоборот.

5.2.5.3. Расшифровка атомной структуры разреженных доменных стенок

Для установления структуры разреженных доменных стенок было использовано моделирование методом функционала плотности. В ходе вычислений, были протестированы пять различных моделей, представленных на Рисунке 5.17. В мо-

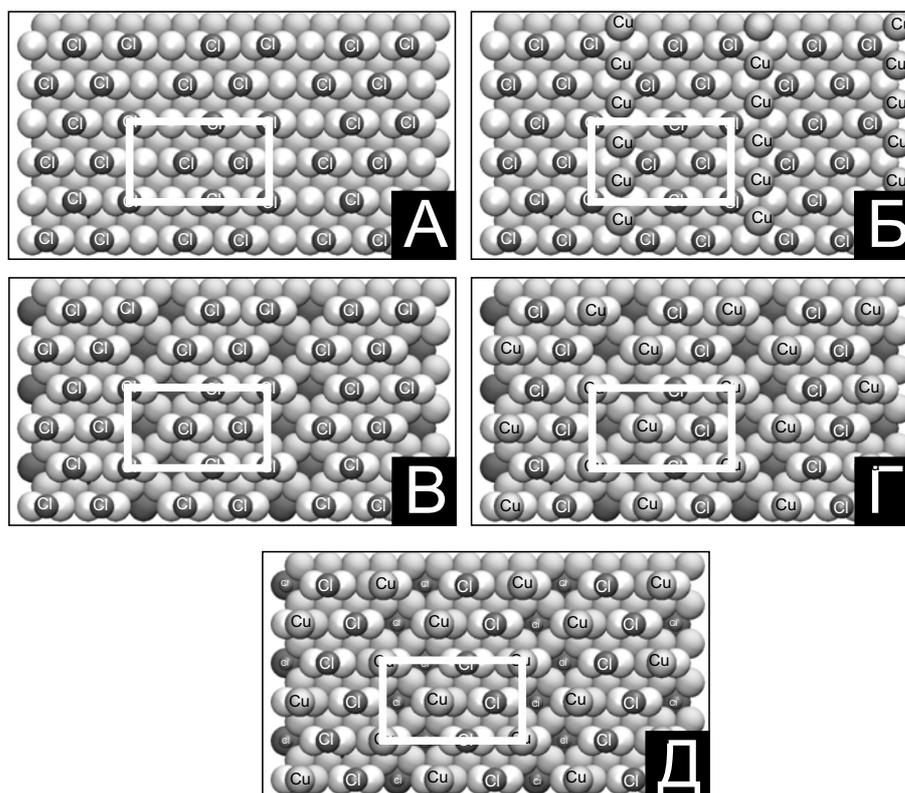


Рисунок 5.17. Стартовые конфигурации возможных структур с разреженными доменными стенками, использовавшиеся в ТФП-вычислениях. Для каждой модели показана ячейка (5×2), использовавшаяся в расчетах.

дели **А** разреженная доменная стенка сформирована как граница между доменами $c(2 \times 2)$ из атомов хлора, адсорбированных на нереконструированной поверхности $\text{Cu}(110)$. В модели **Б** доменная стенка содержит дополнительный ряд из атомов меди. В модели **В** внутри доменной стенки присутствуют вакансии в верхнем слое меди, формирующие зигзагообразную линию. Модель **Г** была сконструирована из модели **С** путем замены атомов хлора, примыкающих к границе, на атомы меди. В модели **Д**, полученной из модели **Г**, вакансии заполнены дополнительными атомами хлора.

Оказалось, что оптимизация координат, проведенная для моделей **Г** и **Д** приводит к нестабильности структур и их разрушению. В этой связи, в дальнейшем анализе они не участвуют.

Из экспериментальных СТМ-изображений (Рисунок 5.18) следует, что существует заметная зависимость контраста на СТМ-кадрах от напряжения на образце.

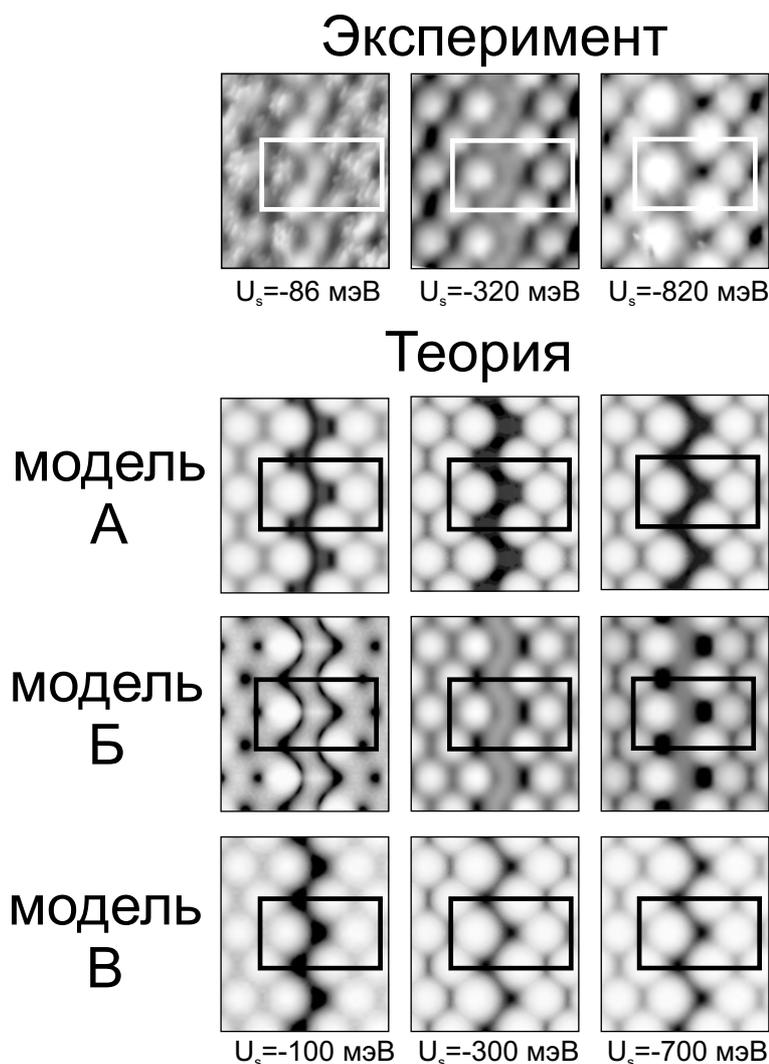


Рисунок 5.18. Вверху: экспериментальные СТМ-изображения фрагмента разреженной доменной стенки, полученные для различных напряжений между иглой и образцом. Внизу: теоретические СТМ-изображения фрагмента разреженной доменной стенки, построенные для моделей А, Б, В для тех же напряжений, что и экспериментальное.

В этой связи, для моделей **А**, **Б** и **В** с использованием подхода *Терсоффа-Хаманна* [159] были построены теоретические СТМ-изображения в диапазоне напряжений $U_s = -1.0 \div -0.1 \text{ В}$ и проведено сравнение с экспериментом (см. Рисунок 5.18). Оказалось, что для моделей **А** и **В** теоретические СТМ-изображения не воспроизводят зависимость яркости атомов, примыкающих к доменной стенке, от напряжения на образце. Более того, обе указанные модели не воспроизводят проявление плавной зигзагообразной структуры внутри доменной стенки. Напротив, модель **Б** полностью воспроизводит СТМ-изображения при указанных на Рисунке 5.18) напряжениях смещения.

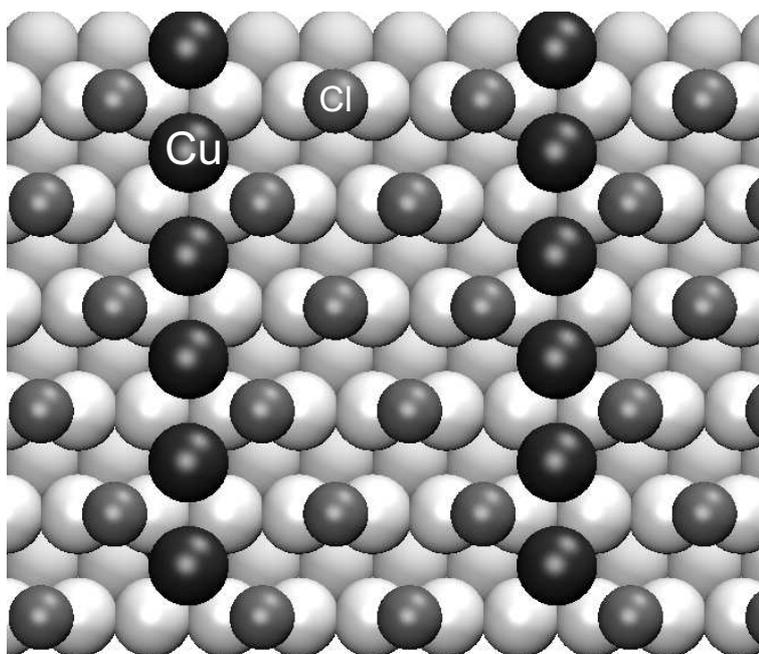


Рисунок 5.19. Модель доменной границы в системе Cl/Cu(110), полученная в результате оптимизации координат в ходе ТФП-расчетов.

Таким образом, по результатам ТФП-моделирования была установлена атомная структура разряженных линейных доменных стенок в системе Cl/Cu(110) при степени покрытия $\theta < 0.5$ МС. Показано, что эксперименту лучше всего соответствует модель **Б** (Рисунок 5.18), в рамках которой на поверхности Cu(110) появляется дополнительный ряд меди, к которому с двух сторон примыкают атомы хлора в структуре $c(2 \times 2)$. В ходе адсорбции хлора на систему из доменных стенок наблюдается их «разбегание», при этом происходит выброс «лишних» атомов меди из адсорбционного слоя. Данное утверждение позволяет объяснить усиление флуктуаций ступенек на СТМ-изображениях по мере формирования структуры $c(2 \times 2)$ при $\theta = 0.5$ МС (см. Рисунок 5.13в).

5.2.6. Сжатие решетки $c(2 \times 2)$ и фасетирование поверхности (зона III):

$$0.90 < \eta < 1.40$$

5.2.6.1. Сжатие решетки $c(2 \times 2)$

Как следует из данных ДМЭ для системы Cl/Cu(110), представленных на Рисунке 5.7, увеличение степени покрытия выше 0.5 МС приводит к расщеплению пятен $c(2 \times 2)$. Обычно, подобное расщепление связывают с одноосным сжатием решетки $c(2 \times 2)$ вдоль направления $\langle 110 \rangle$ [59, 304]. В частности, именно такой механизм реализуется в случае I/Cu(110) и I/Ag(110) (см. ГЛАВУ 4 и [59, 304]).

В случае системы Cl/Cu(110) сценарий сжатия оказывается не таким простым. Действительно, увеличение степени покрытия выше 0.5 МС ($\eta > 0.9$) приводит к потере атомного разрешения в СТМ при комнатной температуре. Такое наблюдение не соответствует предыдущим экспериментам для других систем. Во всех случаях сжатие решетки хлора, наоборот, приводило к стабилизации структуры и улучшению атомного разрешения [308, 310].

Чтобы разобраться в механизме сжатия были проведены низкотемпературные СТМ-измерения. На Рисунке 5.20 показано СТМ-изображение (5 К) хлорированной поверхности Cu(110) для степени покрытия немного превышающей уровень 0.5 МС и соответствующее четкой картине ДМЭ $c(2 \times 2)$. Видно, что на большей части поверхности присутствует однородная структура $c(2 \times 2)$. Однако, увеличение количества адсорбированных атомов хлора приводит к появлению двух типов объектов, обозначенных на СТМ-кадре как I и II.

Объект I – это область локального сжатия решетки $c(2 \times 2)$, связанная с внедрением дополнительного атома хлора (Рисунок 5.21). Дефект внедрения представляет собой линейный объект – краудион, вытянутый вдоль направления $[1\bar{1}0]$ и состоящий из трех атомов. Атом в центре занимает энергетически выгодное короткое мостиковое положение, в то время как два его соседа смещены в положения «сверху над атомом». Длина краудиона равна приблизительно 7.7 \AA , а расстояния между атомами внутри дефекта составляют 3.85 \AA . Краудионы в других системах

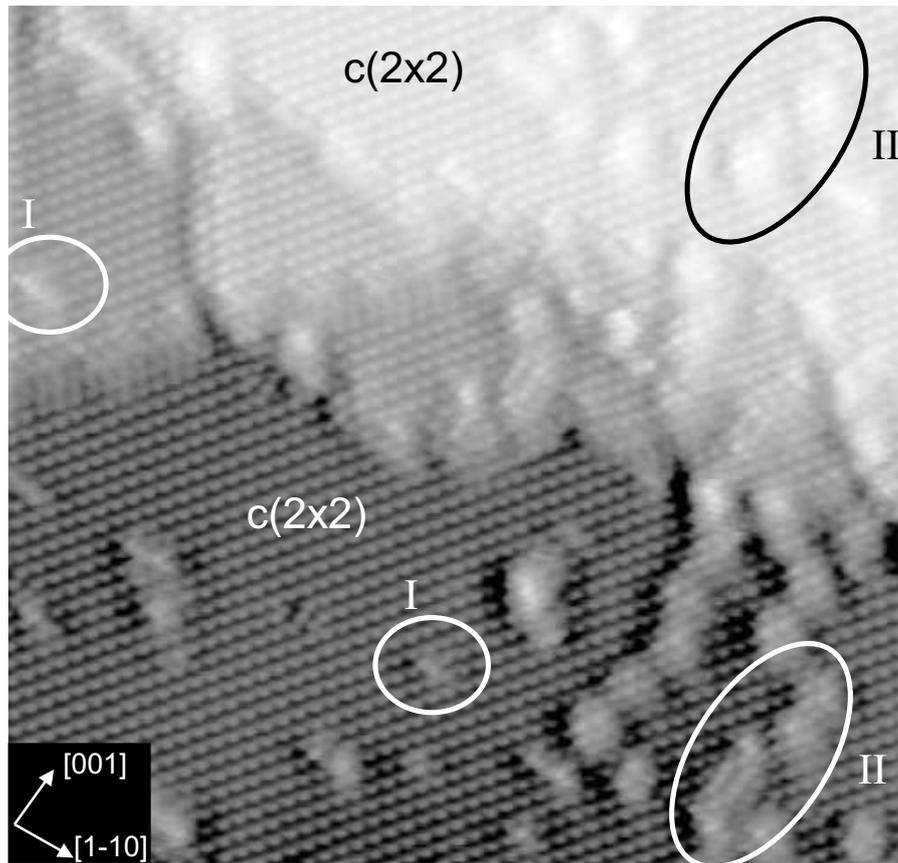


Рисунок 5.20. СТМ-изображение ($175 \times 170 \text{ \AA}^2$, $U_s = -200 \text{ мВ}$, $I_t = 1 \text{ нА}$, 5 К) хлорированной поверхности $\text{Cu}(110)$ на начальном этапе сжатия решетки $c(2 \times 2)$, соответствующее четкой дифракционной картине $c(2 \times 2)$ ($\theta \gtrsim 0.5 \text{ МС}$).

(например, $\text{Cl}/\text{Ag}(111)$, ГЛАВА 4) способны играть важную роль при переходе из соразмерной в несоизмерную фазу. В данном случае, появление краудионов не является доминирующим механизмом сжатия, которое, прежде всего, определяется формированием объектов типа II. Объекты типа II выглядят на СТМ-изображениях как более светлые, чем решетка $c(2 \times 2)$ образования (Рисунок 5.20). Их высота составляет $0.5\text{-}0.7 \text{ \AA}$ и не зависит от приложенного напряжения между иглой и образцом. Объекты II появляются как поодиночке, так и образуют линейные структуры, ориентированные параллельно направлению $[001]$ подложки (Рисунок 5.20).

На Рисунке 5.22 показаны увеличенные фрагменты СТМ-изображений объектов типа II с наложенной сеткой, узлы которой соответствуют атомам меди в решетке $\text{Cu}(110)$. Совмещение сетки делалось таким образом, чтобы атомы хлора

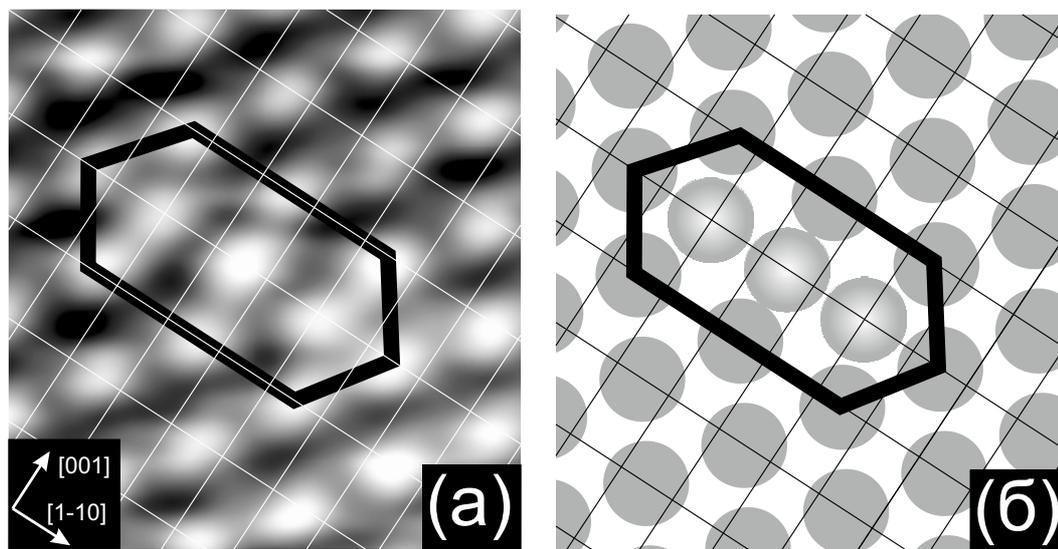


Рисунок 5.21. (а) СТМ-изображение отдельного дефекта внедрения (краудиона) в решетке хлора $c(2 \times 2)$ на грани $\text{Cu}(110)$; (б) структурная модель краудиона.

из окружающей структуры $c(2 \times 2)$ оказались в положении короткого мостика. По результатам наложения становится ясно, что домены $c(2 \times 2)$ по обе стороны от объектов II являются антифазными. Кроме того, согласно Рисунку 5.22, яркие объекты состоят из атомов хлора, занимающих позиции «над атомом» на поверхности меди (110). Межатомное расстояние внутри ярких объектов соответствует расстоянию между атомами в решетке $c(2 \times 2)$. Однако, расстояние между атомами объекта II и атомами в соседней решетке $c(2 \times 2)$ оказывается заметно меньшим, что указывает на то, объекты типа II являются областями с повышенной плотностью атомов.

Согласно результатам ТФП-расчетов, представленных в Таблице 5.2, адсорбционное место «над атомом», является наименее выгодным положением. Более того, такие атомы должны быть выше атомов в положении короткого мостика примерно на 0.28 \AA . Данное значение существенно ниже значения высоты объектов II ($0.5-0.7 \text{ \AA}$), полученного из экспериментальных СТМ-изображений. Следовательно, есть основания полагать, что появление объектов II связано с реконструкцией поверхности.

Для построения модели реконструкции достаточно рассмотреть структуру ее одного элемента. Такой элемент сформирован из двух ярких рядов атомов

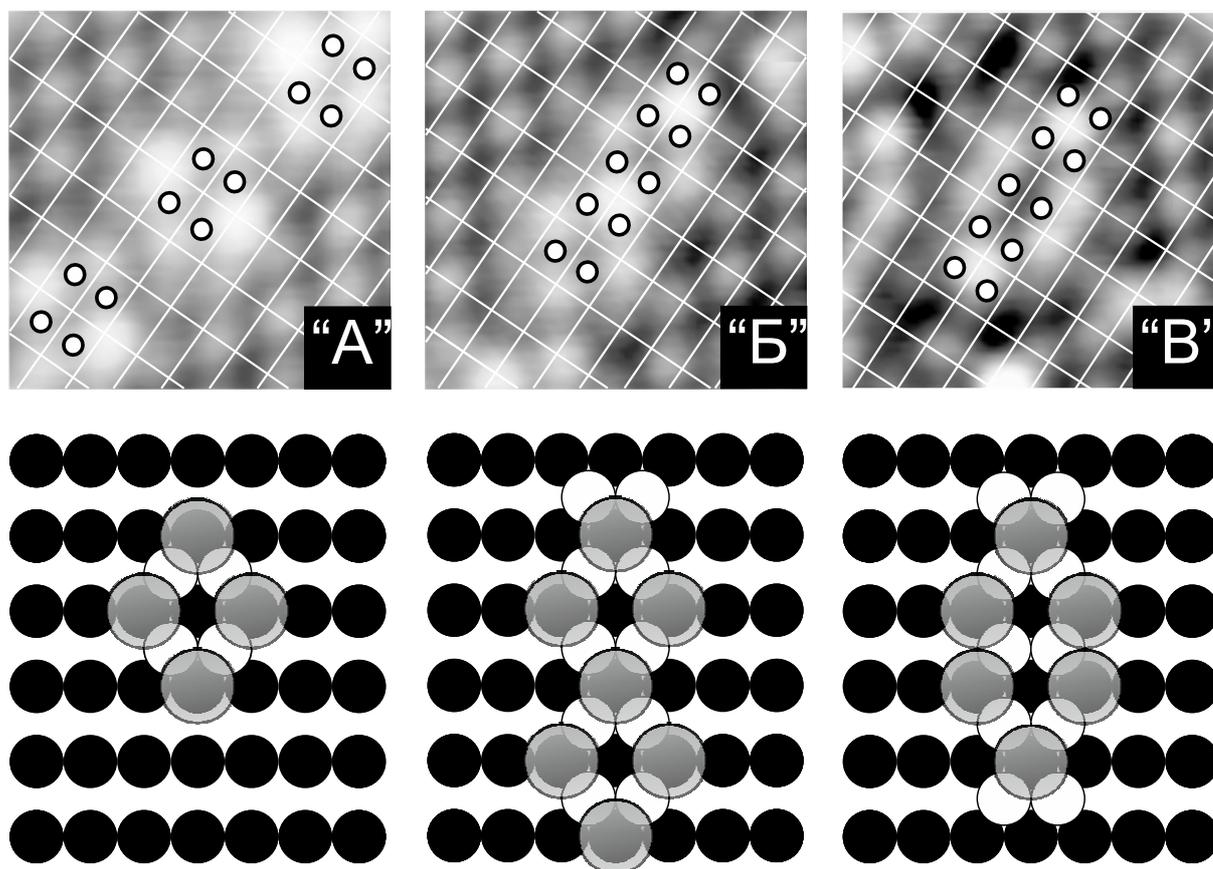


Рисунок 5.22. Фрагменты СТМ-изображений ($25 \times 25 \text{ \AA}^2$, $U_s = -900 \text{ мВ}$, $I_t = 0.5 \text{ мА}$, 5 К) и структурные модели для трех объектов типа II: «А», «Б», «В». Все структуры построены по принципу реконструкции добавленных рядов, т.к. основой для всех структур является полоса из спаренных рядов меди (белые круги), параллельных направлению $[001]$.

хлора, параллельных направлению $[001]$ и расположенных друг от друга на расстоянии 4.7 \AA . На поверхности существуют подобные элементы различной длины от 7.2 \AA до нескольких десятков ангстрем. Внизу на Рисунке 5.22 представлены модели, объясняющие структуру объектов II. Основой данных элементов является полоса из двух дополнительных рядов атомов меди, атомы в которых занимают естественное положение между четырьмя атомами нереконструированного слоя $\text{Cu}(110)$. Такая полоса фактически может рассматриваться как узкая терраса (110) , шириной в одну элементарную ячейку. Атомы хлора занимают положения на краях одноатомных ступеней (параллельных направлению $[001]$) по обе стороны от полосы. Такая атомная ступень образована участком плоскости (100) . Таким образом, атомы хлора занимают адсорбционные положения «между тремя атомами»

меди в плоскости (100), при этом относительно исходной плоскости (110) они занимают положение близкое к «сверху над атомом». Из эксперимента следует, что они смещены в сторону центра сдвоенного ряда меди примерно на величину 0.2 \AA . Наблюдаемая вариативность длины реконструированных участков легко объясняется различной длиной сдвоенных рядов меди на различных участках.

На обоих концах сдвоенного ряда формируются ступени ориентации $[1\bar{1}0]$, образованные участком плоскости (111). Следовательно, атомы хлора, расположенные на концах сдвоенных рядов примерно будут занимать положение «в ямке между тремя атомам» на плоскости (111). Такие атомы Cl располагаются ниже на 0.09 \AA , чем атомы расположенные на ступени в ориентации $[001]$, что особенно отчетливо заметно на Рисунке 5.22 (структура «А»). Существует еще одна конфигурация, в которой атомы хлора располагаются над двойным рядом меди, занимая положения «в ямке между четырьмя атомам» (Рисунок 5.22, структуры «Б» и «В»). В этом случае, эти атомы выглядят ярче, чем другие, при этом их высота над атомами хлора из нижележащей террасы $c(2 \times 2)$ составляет $0.9 \div 1.0 \text{ \AA}$. Эта величина может быть также получена из ТФП-расчетов (Таблица 5.2) как разность между высотой атомов на разных террасах, когда первый атом находится в положении короткого мостика, а второй в ямке между четырьмя атомами.

На Рисунке 5.23 представлена серия из СТМ-изображений хлорированной поверхности $\text{Cu}(110)$, соответствующая постепенно увеличивающейся степени покрытия хлором в диапазоне $\theta > 0.5 \text{ МС}$. Согласно Рисунку 5.23а на поверхности присутствуют два типа структур. Первая фаза состоит из антифазных доменов $c(2 \times 2)$, разделенных объектами типа «Б» из Рисунка 5.22. Другая фаза сформирована параллельными рядами из атомов хлора, периодически расположенных вдоль направления $[1\bar{1}0]$. Период такой сверхструктуры равен $\approx 13 \text{ \AA}$, что примерно соответствует 5 периодам решетки меди в этом направлении ($2.56 \text{ \AA} \times 5 = 12.8 \text{ \AA}$). В направлении $[001]$ атомы хлора располагаются на расстоянии $\approx 3.6 \text{ \AA}$, практически равному периоду $\text{Cu}(110)$ вдоль направления $[001]$ (3.61 \AA). Другими словами, сверхструктура представляет собой упорядочение с периодом $5a$ объектов типа

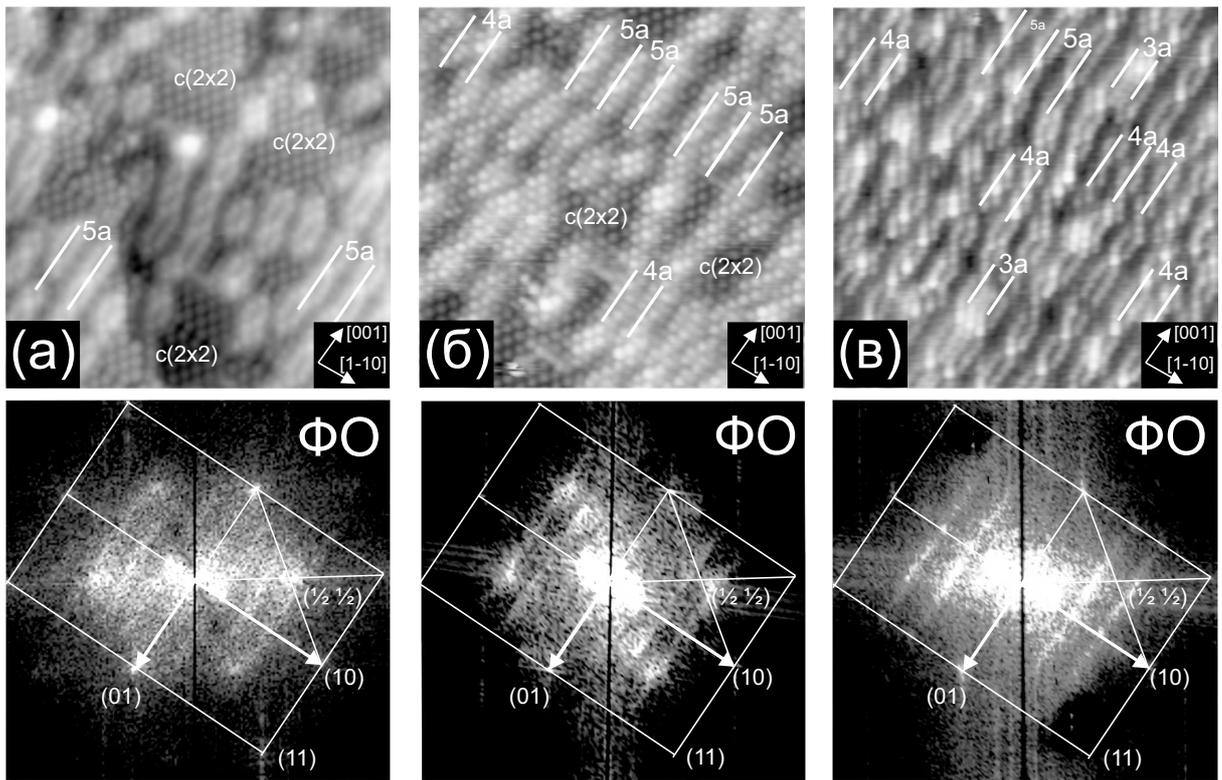


Рисунок 5.23. СТМ-изображения ($134 \times 130 \text{ \AA}^2$, 5 К) и их фурье-образы, полученные при постепенном увеличении степени покрытия хлора ($\theta > 0.5 \text{ МС}$). Видны области с различной локальной периодичностью реконструкции, а также антифазные домены из атомов хлора со структурой $c(2 \times 2)$. (а) $U_s = -900 \text{ мВ}$, $I_t = 0.5 \text{ мА}$, (б) $U_s = -200 \text{ мВ}$, $I_t = 2 \text{ мА}$, (в) $U_s = -1.6 \text{ В}$, $I_t = 2 \text{ мА}$.

«В» из Рисунка 5.22. На террасе между объектами помещается один ряд из атомов хлора, параллельный направлению $[001]$, атомы в котором занимают положения типа короткого мостика. Следовательно, рассмотренную сверхструктуру можно описать как $(5 \times m)$, где $m > 2$.

Согласно СТМ-изображению, представленному на Рисунке 5.23б, увеличение степени покрытия хлором приводит к уменьшению среднего расстояния между рядами объектов и сокращению доменов $c(2 \times 2)$. В некоторых расстояние между рядами объектов снижается до $4a$. При дальнейшем увеличении степени покрытия домены $c(2 \times 2)$ исчезают (Рисунок 5.23в), а объекты формируют более плотные структуры с периодами $4a$ и $3a$. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что процесс сжатия решетки хлора на грани $\text{Cu}(110)$ происходит за счет добавления спаренных рядов меди, параллельных направлению $[001]$. Дополнительные атомы хлора располагаются на спаренных рядах. Фактически наличие

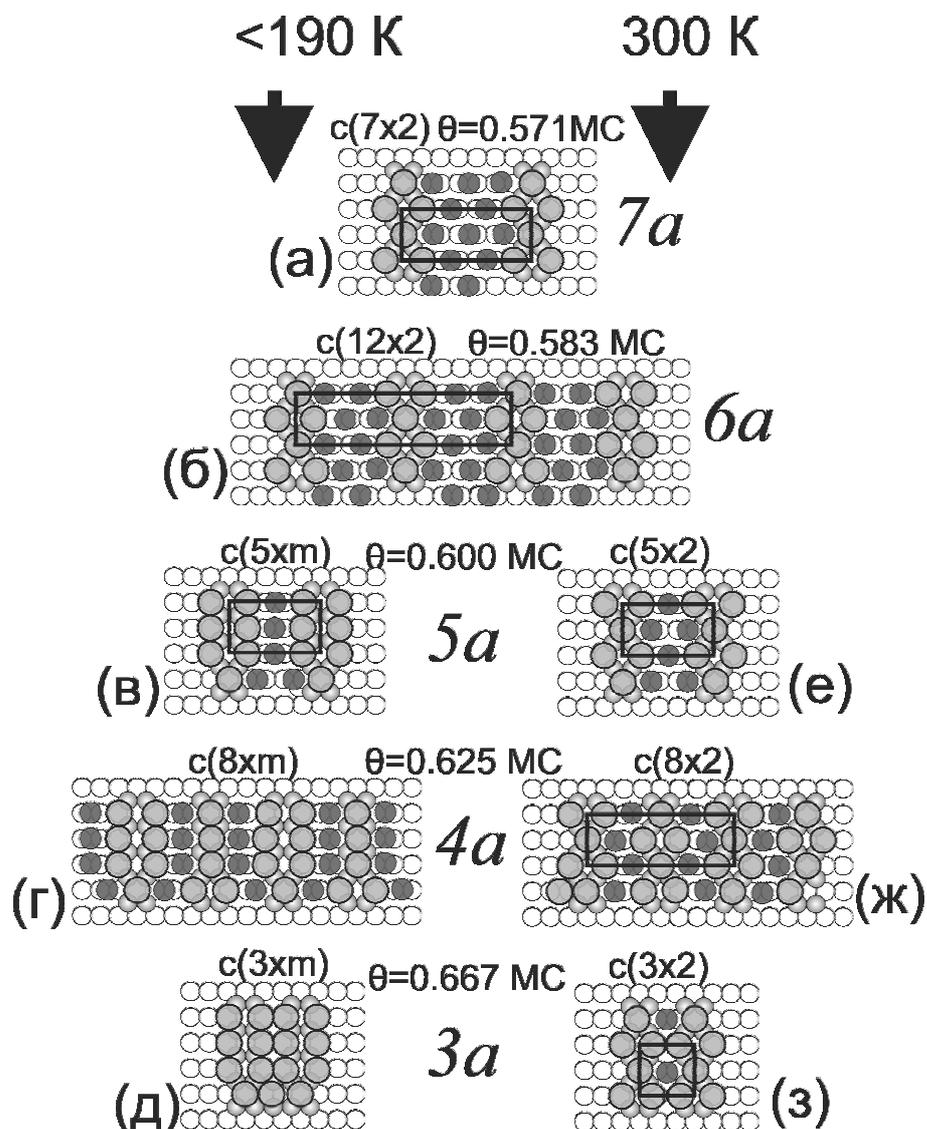


Рисунок 5.24. Эволюция структур на хлорированной поверхности Cu(110), соответствующих реконструкции «добавленных двойных рядов» ($\theta > 0.5\text{ MC}$). Показаны структуры с различными расстояниями l между сдвоенными добавленными рядами меди для измерений при низкой и комнатной температуре. Для значения l , равного $7a$ (а) и $6a$ (б), формирование структур не зависит от температуры. Для меньших расстояний ($5a$, $4a$, $3a$) при низких температурах наблюдаются структуры (в, г, д), а при комнатной температуре (е, ж, з), соответственно.

объектов реконструкции увеличивает количество мест для адсорбции атомов хлора.

На Рисунке 5.24а-д представлены модели реконструкции поверхности для различных расстояний между спаренными рядами меди в диапазоне от $7a$ до $3a$, наблюдаемые в СТМ при 5 K . Отметим, что расстояние 2 соответствует новому сплошному слою из атомов меди. Из Рисунков 5.24а, б становится ясно, что

в случае расстояний между спаренными рядами меди больше, чем $5a$ ($6a$ и $7a$) и разделяющих домены $c(2 \times 2)$, стенки могут быть только объектами типа «В» из Рисунка 5.22. Действительно, использование в модели объектов типа «Б» не позволяет воспроизвести сжатие решетки хлора. Уменьшение расстояния между спаренными рядами меди до $5a$ (Рисунок 5.24в) приводит к вырождению доменов $c(2 \times 2)$ до одного ряда из атомов хлора, адсорбированных в положения типа короткого мостика. Другие атомы хлора располагаются на спаренных рядах меди и занимают положения «между четырьмя атомами меди» по центру спаренного ряда, либо на краях в положениях типа «между тремя атомами меди в плоскости (100)». Если расстояние между спаренными рядами меди уменьшается до $4a$ (см. Рисунок 5.24г), то ряды из адсорбированных атомов хлора, занимающих положения типа короткого мостика сохраняются, в то время как на каждом втором сдвоенном ряде из атомов меди хлор адсорбирован в центре в положения «между четырьмя атомами меди». Дальнейшее сближение спаренных рядов до $3a$ приводит к тому, что атомы хлора могут быть размещены только на них сверху в положения близкие к «между тремя атомами меди в плоскости (100)», так как атомам хлора, адсорбированным на террасе, не остается места (Рисунок 5.24д). При дальнейшем увеличении степени покрытия спаренные ряды меди сближаются до расстояния $2a$, что означает формирование сплошного дополнительного слоя меди, т.е. переход к нереконструированной поверхности, на которой размещен несоразмерный слой из атомов хлора.

Следует отметить, что анализ СТМ-изображений и соответствующих моделей, представленный на Рисунках 5.23 и 5.24а-д не объясняет всех имеющихся экспериментальных данных. В частности, согласно Рисунку 5.23, фурье-образы СТМ-изображений, полученных при 5 К, не соответствуют картинам ДМЭ, полученным при 300 К (см. Рисунок 5.7). Действительно, для всех трех представленных на Рисунке 5.23 покрытий на фурье-образах доминируют полосы параллельные вектору обратной решетки меди (01). Помимо полос на Рисунке 5.23а,б на фурье-образах присутствуют малоинтенсивные размытые пятна, соответствующие

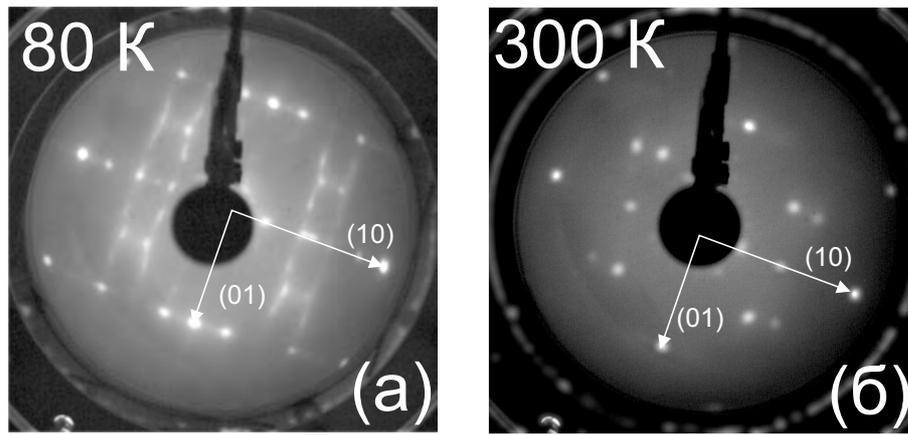


Рисунок 5.25. Картины ДМЭ ($E_0=75$ эВ) от хлорированной поверхности Cu(110), соответствующие той же степени покрытия хлора, что и СТМ-изображения, представленные на Рисунке 5.23б: (а) 80 К; (б) 300 К.

расщеплению пятен $c(2 \times 2)$.

В этой связи, хлорированная поверхность Cu(110) ($\theta \approx 0.58-0.60$ МС) соответствующая СТМ-кадру, представленному на Рисунке 5.23б, была изучена более подробно. На Рисунке 5.25 показаны картины ДМЭ от указанной системы, полученные при температуре подложки 300 К и 80 К. Картина дифракции, полученная при низкой температуре, хорошо соответствует фурье-образу на СТМ-изображении из Рисунка 5.23б.

Низкотемпературная картина ДМЭ имеет ряд характерных черт, таких как присутствие полос, вытянутых вдоль направления вектора обратной решетки меди (01). Полосы и расщепленные пятна $c(2 \times 2)$ сосуществуют, при этом расстояние между полосами оказывается несколько больше, чем величина расщепления. Действительно, отношение расстояния между полосами к величине вектора обратной решетки меди (01) равно ≈ 0.2 , а параметр расщепления Q для $c(2 \times 2)$, равен 0.146. Полосы на картине ДМЭ могут быть связаны со структурой $(5 \times m)$, для которой нет четкой периодичности в направлении $[001]$, в то время как, периодичность вдоль направления $[1\bar{1}0]$ присутствует и равна $5a$. Ясно, что именно период $5a$ и определяет расстояние между полосами на картине дифракции ($a/5a = 0.2$). Как уже отмечалось выше, присутствие расщепленных пятен $c(2 \times 2)$ связано с наличием антифазных доменов $c(2 \times 2)$, разделенных объектами типа «В».

Нагрев системы до комнатной температуры приводит к обратимому структурному фазовому переходу, при котором полосы полностью исчезают, а на дифракционной картине остаются только расщепленные пятна вокруг положений $c(2 \times 2)$.

При структурном фазовом переходе, вероятно, происходит изменение положений атомов хлора на сдвоенных атомных рядах меди. В результате все объекты типа «В» превращаются в объекты типа «Б». В результате в новой структуре возникает четкая периодичность вдоль направления $[001]$, равная $2b$ ($b=3.61 \text{ \AA}$ – постоянная решетки $\text{Cu}(110)$ в направлении $[001]$). Между сдвоенными рядами атомы хлора остаются упакованными в структуру $c(2 \times 2)$. На Рисунках 5.24е-з показаны модели, соответствующие структурам существующим при комнатной температуре, для различных расстояний между сдвоенными рядами в диапазоне от $7a$ до $2a$ (представлены рядом с соответствующими низкотемпературными структурами – Рисунки 5.24в-д). Видно, что все фазы можно воспроизвести, используя в качестве строительных блоков объекты типа «Б» и располагая атомы между ними в положения типа короткого мостика.

5.2.6.2. Несоразмерная структура

При 300 К атомное разрешение возникает на СТМ-изображениях только для степеней покрытия $\theta > 0.65 \text{ МС}$. Согласно моделям, представленным на Рисунке 5.24, при степени покрытия 0.67 МС на поверхности $\text{Cu}(110)$ должна присутствовать структура (3×2) .

На Рисунке 5.26а представлено СТМ-изображение, полученное при 300 К, которое соответствует степени расщепления $Q \approx 0.380$ как на картине дифракции, так и на фурье-образе. Ясно, что хлор формирует квазигексагональную решетку со средними межатомными расстояниями $\approx 3.9 \text{ \AA}$. Полученное значение Q больше значения 0.33 , характерного для реконструкции с $l=3a$, поэтому структура является несоразмерной (частично-соразмерной) квазигексагональной решеткой

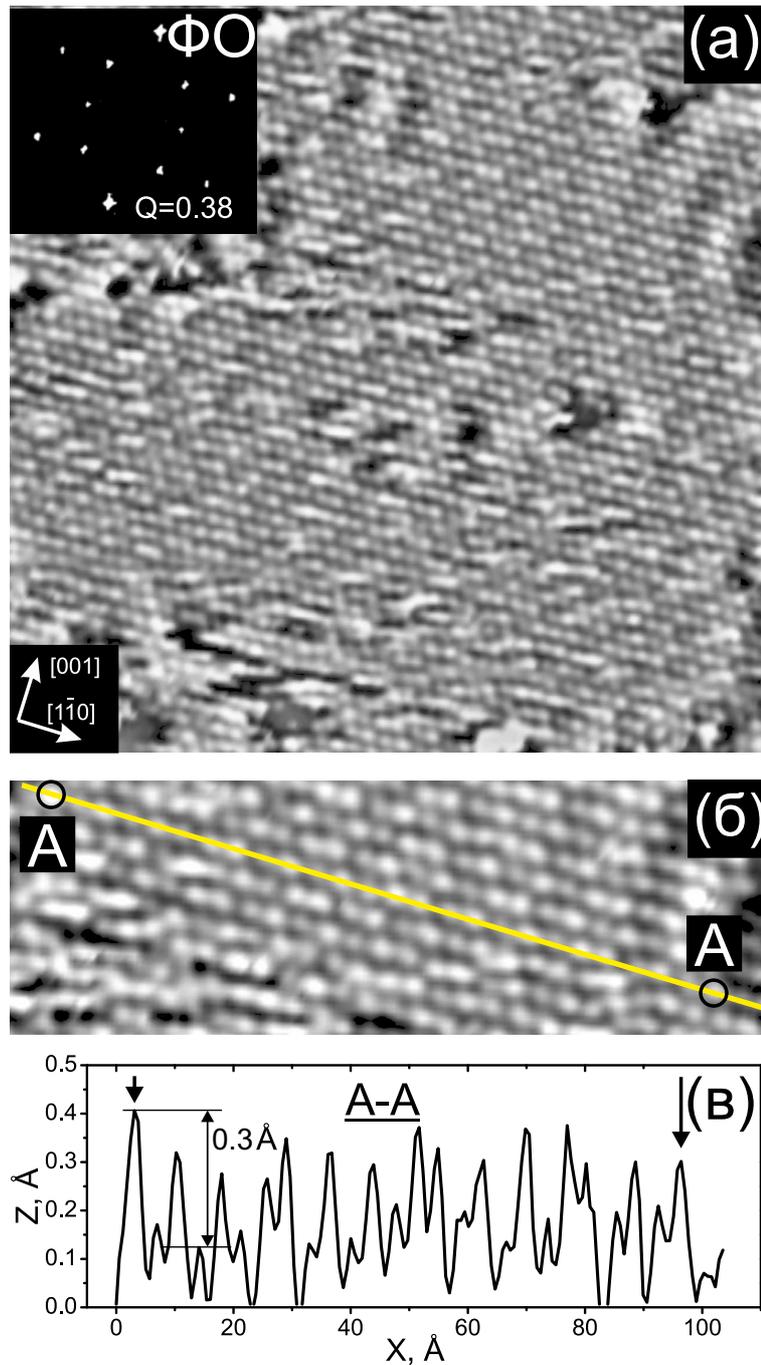


Рисунок 5.26. (а) СТМ-изображение ($130 \times 130 \text{ \AA}^2$, $U_s = -250 \text{ мВ}$, $I_t = 0.3 \text{ нА}$, 300 К) и его фурье-образ для максимально-сжатого слоя хлора на нереконструированной террасе (110); (б) увеличенный фрагмент с нанесенной ячейкой (3×2).

хлора. На Рисунке 5.26в представлен профиль, построенный вдоль линии А–А на фрагменте кадра из Рисунка 5.26б. Видно, что перепад высот не превышает $0.2\text{--}0.3 \text{ \AA}$, что соответствует перепаду высот между атомами хлора, адсорбированным в различные положения на нереконструированной подложке, чем перепаду высот в реконструкции с дополнительными рядами меди (см. Таблицу 5.2). Следо-

вательно можно считать, что квазигексагональная решетка хлора расположена на нереконструированной поверхности Cu(110). Определение мест адсорбции атомов хлора в несоразмерной решетке из экспериментальных СТМ-данных невозможно. Однако, есть основания предполагать, что атомы хлора расположены в каналах, сформированных атомами меди. В этом случае атомы хлора будут занимать положения между «длинным мостиковым» и «в ямке между четырьмя атомами меди», тем самым избегая невыгодное положение «над атомом» меди. Следует также отметить, что при формировании нового сплошного слоя из атомов меди после слияния спаренных рядов атомы хлора непосредственно оказываются в указанных выше позициях.

Для определения мест адсорбции были использованы ТФП-вычисления. Для удобства моделирования была выбрана сравнительно небольшая ячейка $c(13 \times 2)$, в которой вдоль направления $[1\bar{1}0]$ были равномерно распределены 9 атомов хлора. Структуре $c(13 \times 2)$ соответствует степень расщепления 0.385 и степень покрытия 0.69 МС. Хотя данные величины несколько превышают экспериментально наблюдаемые на Рисунке 5.26, можно считать, что ячейка $c(13 \times 2)$ подходит для адекватного описания несоразмерной структуры хлора. В рамках расчетов, были протестированы две начальные конфигурации **A** и **B**. В конфигурации **A** атомы хлора занимают положения в каналах, сформированных атомами меди, а в конфигурации **B** – их положения варьируются между коротким мостиком и над атомом меди. На Рисунке 5.27 представлены результаты оптимизации координат для моделей **A** и **B**, построены теоретические СТМ-изображения и приведены значения энергий адсорбции (-1.740 эВ/атом для **A** и -1.668 эВ/атом для **B**). Следовательно, модель **A** оказывается более выгодной, что подтверждает сделанное выше предположение.

Следует также отметить, что при степени покрытия ≈ 0.6 МС на поверхности начинается процесс фасетирования, который происходит одновременно со сжатием решетки хлора на террасе. Более того, можно заключить, что несоразмерная решетка хлора на плоскости Cu(110) является метастабильной, так как она спо-

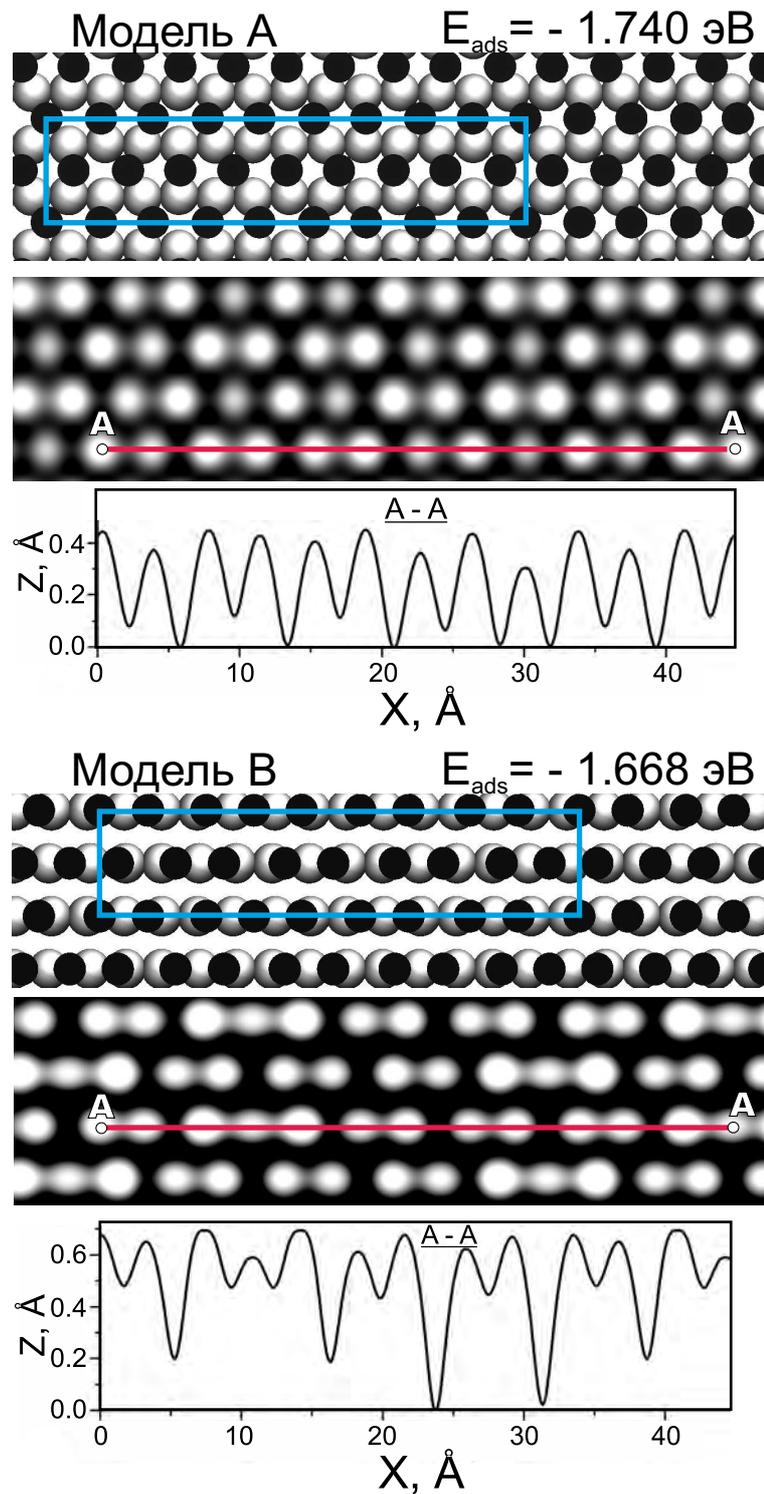


Рисунок 5.27. Результаты ТФП-моделирования структуры (13×2) на грани Cu(110). Для двух моделей А и В были рассчитаны оптимизированные структуры, теоретические СТМ-изображения и профили теоретических СТМ-изображений ($U_s = -1$ В). В модели А ряды хлора, параллельные направлению подложки в $[1\bar{1}0]$, смещены к канавкам, образованным атомными рядами подложки. В модели В положение атомов хлора ряды хлора совпадают с атомными рядами подложки в направлении $[1\bar{1}0]$.

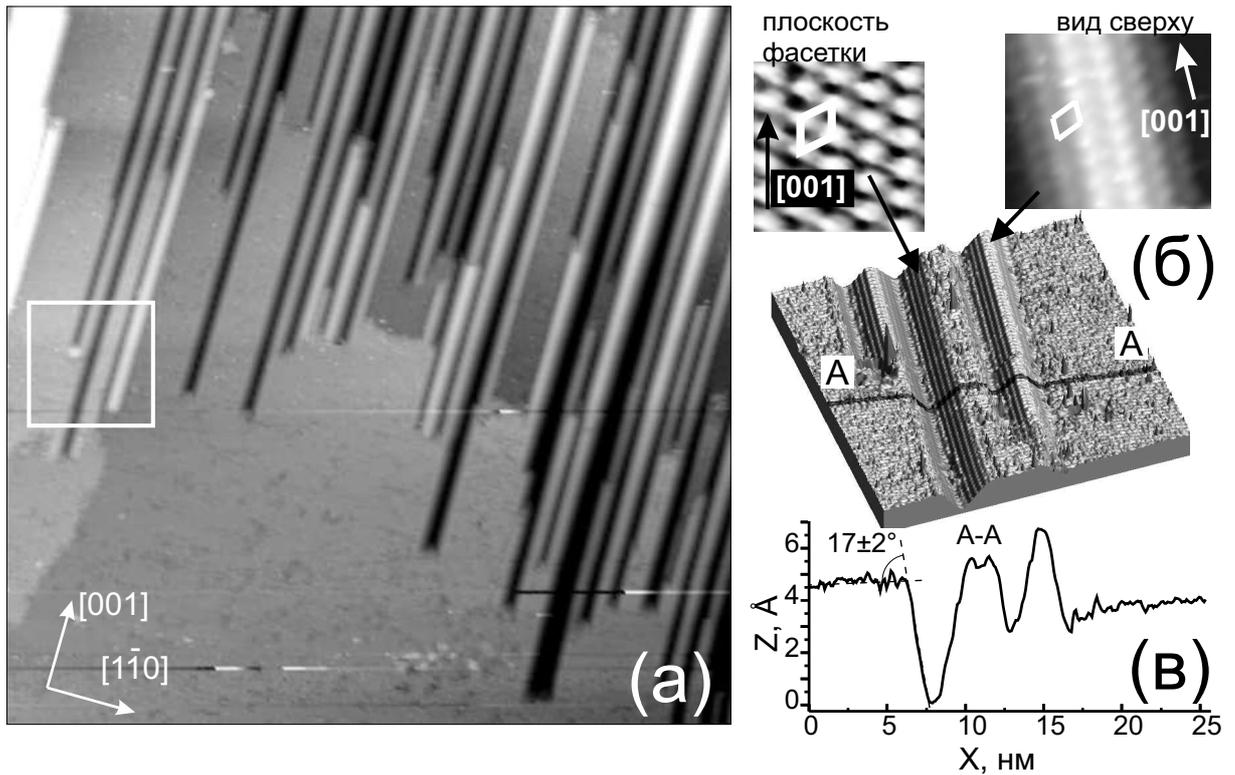


Рисунок 5.28. (а) СТМ-изображение ($1500 \times 1500 \text{ \AA}^2$, $U_s = -1500 \text{ мВ}$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, 300 К) частично фасетированной поверхности $\text{Cu}(110)$; (б) увеличенный фрагмент изображения размером $250 \times 250 \text{ \AA}^2$; (в) профиль сечения СТМ-кадра вдоль линии А-А.

собна спонтанно превращается в фасетки в ходе сканирования при воздействии СТМ-иглы. Атомная структура фасеток и механизм их формирования представлены в следующем разделе.

5.2.6.3. Фасетирование

При достижении критической степени покрытия $\theta > 0.6 \text{ МС}$ морфология хлорированной поверхности начинает значительно изменяться. На СТМ-изображении, представленном на Рисунке 5.28а, видно что на поверхности появляются борозды ориентированные в направлении $[001]$. Характерная ширина борозд составляет $30\text{-}50 \text{ \AA}$, а глубина $3\text{-}15 \text{ \AA}$. Длина борозд оказывается очень большой и варьируется от нескольких сот до нескольких тысяч ангстрем. Следует отметить, что борозды, распространяясь вдоль направления $[001]$, пересекают атомные ступени с другой ориентацией.

На Рисунке 5.28б показано трехмерное СТМ-изображение фрагмента поверхности из Рисунка 5.28а, выделенного белым квадратом. Видно, что каждая борозда сформирована двумя атомными плоскостями, угол между которыми и плоскостью террасы составляет $17 \pm 2^\circ$ (Рисунок 5.28в).

Исходя из величины измеренного угла можно предположить, что фасетки сформированы плоскостями $\{210\}$. Действительно, угол между плоскостями (210) и (110) составляет 18.4° , что в пределах погрешности ($\pm 2^\circ$) совпадает с экспериментальным значением. Следовательно, можно заключить, что адсорбция хлора приводит к фасетированию поверхности. На вставке к Рисунку 5.28б показано СТМ-изображение с атомным разрешением одной стороны фасетки. Измеренные параметры элементарной ячейки, показанной на рисунке белым цветом, равны 3.7 \AA и 4.4 \AA . Данные величины хорошо согласуются с параметрами для структуры $\text{Cu}(210)\text{-}(1 \times 1)\text{-Cl}$, равными 3.61 \AA и 4.43 \AA .

Для анализа мест адсорбции атомов хлора на фасетках были использованы ТФП-расчеты. На Рисунке 5.29 показана модель поверхности (210) и обозначены места адсорбции атомов хлора, характеризующиеся высокой симметрией: А, В, С, D, Е, Н и Т. Оптимизация координат приводит к другим местам адсорбции, обозначенным как ВН, С1, Е1 и Т1 (см. Рисунок 5.29 и Таблицу 5.3). По результатам расчетов удалось установить, что атомы хлора из положений А, В, D и Н переходят в новое положение – ВН. Согласно Таблице 5.3 позиция ВН является наиболее энергетически выгодным положением атома хлора на грани (210) меди. Другие места адсорбции (С1, Е1 и Т1), соответствующие стартовым конфигурациям С, Е и Т, оказываются невыгодными.

В положении ВН атом хлора образует три одинаковые связи длиной 2.37 \AA с тремя атомами меди (двумя атомами из верхнего слоя и одним из второго). Ближайшее межатомное расстояние Cl–Cl при этом оказывается равным 3.64 \AA . Отметим, что данная величина близка как к постоянной решетке на грани $\text{Cu}(110)$, так и к диаметру Ван-дер-Ваальса хлора [317].

На Рисунке 5.30 представлена модель атомной структуры фасетки. Согласно

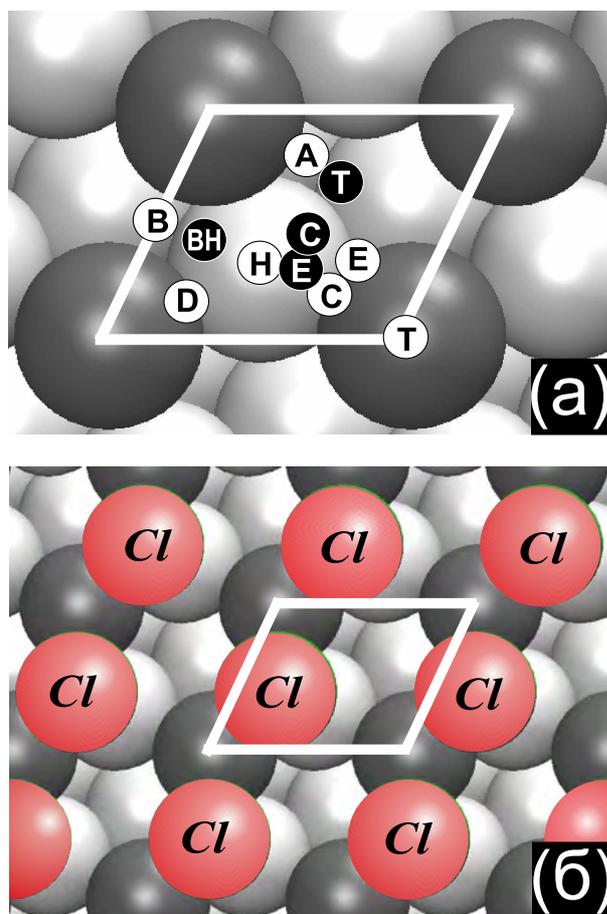


Рисунок 5.29. (а) Модель твердых шаров чистой поверхности Cu(210). Возможные адсорбционные положения атомов хлора показаны белыми кружками. Черные кружки указывают позиции хлора, полученные в результате оптимизации координат в ТФП-расчетах; (б) Структура из атомов хлора (показаны красным цветом), адсорбированных в наиболее энергетически выгодных местах на поверхности Cu (210).

Таблица 5.3. Энергии адсорбции атомов хлора в различных адсорбционных положениях на грани Cu(210), полученные в результате ТФП-расчетов

Начальные положения	Оптимизированные положения	E_{ads} , эВ
A,B,D,H	BH	-2.01
C	C1	-1.86
E	E1	-1.87
T	T1	-1.73

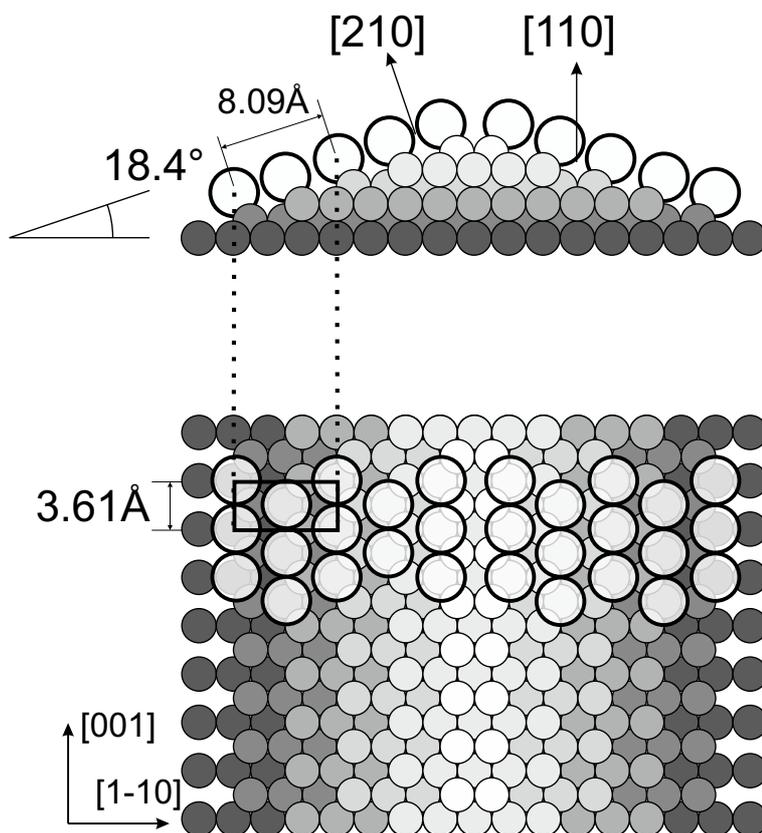


Рисунок 5.30. Модель фасетки, сформированной двумя пересекающимися плоскостями $\{210\}$. Атомы хлора показаны большими белыми кругами. В зависимости от высоты слоя атомы меди показаны в различных градациях серого.

но ТФП-расчетам, все атомы хлора занимают положения типа ВН. Межатомное расстояние Cl–Cl вдоль направления $[001]$ составляет 3.61 \AA , а вдоль другого направления оно оказывается больше (4.43 \AA). Атомы хлора, таким образом, формируют цепочки, параллельные направлению $[001]$, занимая все места адсорбции типа ВН. На верху фасетки присутствует сдвоенный ряд из атомов хлора, что согласуется с СТМ-данными из Рисунка 5.28.

При формировании фасеток на дифракционных картинах помимо пятен от сжатой структуры $c(2 \times 2)$ появлялись дополнительные рефлексы. Их поведение при изменении энергии падающих электронов указывало на то, что на поверхности появились плоскости, ориентация которых отличается от базовой (110) . При увеличении энергии электронов эти пятна разделялись на две группы. В каждой группе пятна двигались к своему собственному центру, отличному от центра дифракционной картины для плоскости (110) . Подобное поведение дифракционных

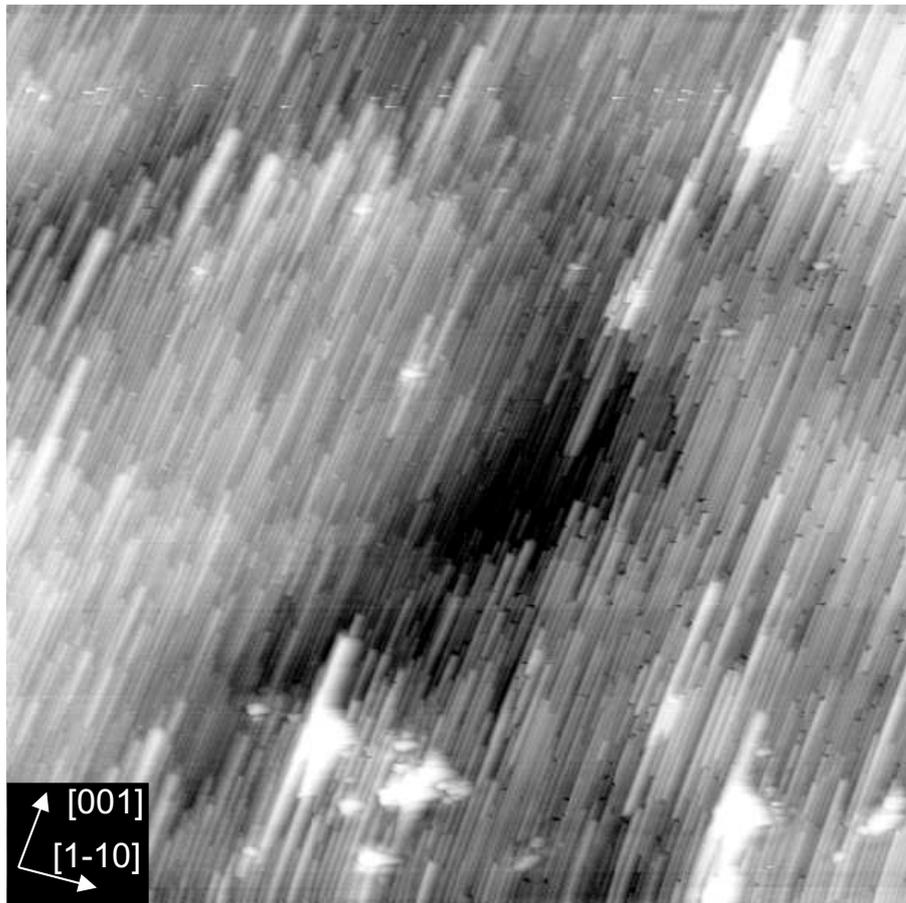


Рисунок 5.31. Панорамное СТМ-изображение ($6000 \times 6000 \text{ \AA}^2$, $U_s = -1.6 \text{ В}$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, 300 К), демонстрирующее полное фасетирование поверхности $\text{Cu}(110)$ при насыщении хемосорбированного покрытия хлора ($\eta \approx 1.4$).

рефлексов является типичным для фасетированной поверхности [318].

Согласно данным дифракции фасетирование начинается при степени покрытия $\theta \approx 0.60 \text{ МС}$. Дальнейшая адсорбция хлора приводит к увеличению яркости пятен от фасеток и к одновременному увеличению расщепления пятен вокруг положений $s(2 \times 2)$, то есть фасетирование поверхности происходит одновременно со сжатием слоя хлора на оставшихся участках плоскости (110) . Несоразмерному слою хлора на нереконструированной поверхности $\text{Cu}(110)$ соответствует степень покрытия $\theta = 0.69 \text{ МС}$. При продолжении адсорбции хлора пятна от несоразмерной структуры на грани $\text{Cu}(110)$ исчезают, а на дифракционной картине остаются пятна, связанные с фасетками. На СТМ-изображениях видно, что при насыщении покрытия ($\eta \approx 1.4$) поверхность $\text{Cu}(110)$ полностью фасетируется (Рисунок 5.31).

Согласно работе Чена и Ричардсона [318] причиной возникновения фасеток

является изменение энергии поверхности кристалла под действием адсорбата. В отсутствие адсорбата низкоиндексные грани г.ц.к. кристалла ((100), (110) и (111)) имеют наименьшую поверхностную энергию, являясь поэтому наиболее стабильными.

Появление примесей или адсорбата может изменить поверхностную энергию для определенной плоскости. В результате выгодным оказывается появление других граней, соответствующих новому минимуму поверхностной энергии. Процесс роста фасеток зависит не только от выигрыша в поверхностной энергии, а также от возможности переноса вещества по поверхности. Действительно, значительные изменения в морфологии поверхности также определяются скоростью диффузии атомов по террасам, а также средним размером террас и плотностью атомных ступеней. Все эти факторы могут оказывать существенное влияние на процесс роста фасеток.

В ряде случаев процессу фасетирования требуется дополнительный активационный фактор. В частности, при адсорбции брома на поверхность Ni(110) [122] при комнатной температуре формируются разрозненные объекты типа «бабочки», однако, нагрев поверхности до 200 °С приводил к формированию борозд, похожих на фасетки. Для системы Br/Cu(110), исследовавшейся в электрохимической ячейке [125], формирование фасеток происходило под воздействием иглы СТМ.

Заключение к ГЛАВЕ 5

В данной ГЛАВЕ доказательно продемонстрировано, что адсорбция галогенов может вызывать реконструкцию поверхности металлов.

Cl/Ag(111)

При степенях покрытия близких к насыщению адсорбция хлора приводит к реконструкции поверхности Ag(111) с формированием массива отдельных антифазных островков со структурой (3×3) . С использованием ТФП-моделирования была установлена атомная структура реконструкции, в рамках которой в элементарной ячейке (3×3) остается шесть атомов серебра в верхнем слое. Атомы хлора адсорбированы в положения с симметрией 4-го порядка. Дополнительные атомы находятся в дырках в углах ячейки, занимая несимметричные положения относительно центра. Ввиду наличия массива антифазных островков со структурой (3×3) «сложная» дифракционная картина, наблюдавшаяся в ранних работах, может описана как расщепленная (3×3) .

Cl/Cu(110)

Фазовая диаграмма хлора на грани Cu(110) оказалась очень сложной. Практически на всех стадиях адсорбции для различных степеней покрытия поверхность меди Cu(110) оказывалась реконструированной. В частности, было установлено существование четырех различных типов реконструкций, индуцированные присутствием адсорбированного хлора: реконструкция пропущенных рядов, реконструкция разреженных доменных стенок, реконструкция добавленных сдвоенных рядов меди, фасетирование. На основании данных СТМ и ТФП удалось предложить непротиворечивые структурные модели для всех наблюдавшихся в работе поверхностных фаз. Нагрев и охлаждение для большинства структур вызывал переход типа «порядок-беспорядок». Для реконструкции $(5 \times m)$ наблюдался обратимый структурный переход, заключающийся в исчезновении/появлении допол-

нительной периодичности вдоль направления [001].

Результаты данной главы опубликованы в работах [109, 247, 255, 256, 300, 309, 310, 319–321].

Глава 6

Формирование поверхностных галогенидов**6.1. Локальные поверхностные галогениды****6.1.1. Система Cl/Au(111)****6.1.1.1. Формирование квазимолекулярных структур на хлорированной поверхности Au(111)**

Как уже было отмечено в ГЛАВЕ 3, хлор при степени покрытия 0.33 МС формирует на поверхности Au(111) соразмерную решетку $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Согласно данным, опубликованным в работе [148] дальнейшая адсорбция хлора приводит к формированию структуры типа «пчелиных сот», которую авторы связывают с формированием хлоридной фазы. Однако, атомная структура и химический состав хлоридной фазы на грани Au(111) установлены не были. Кроме того, неизученным оставался процесс превращения хемосорбированного слоя в хлорид. В данном разделе представлено детальное СТМ-ТФП исследование, по результатам которого была установлена полная картина превращений на хлорированной поверхности Au(111) при степенях покрытия, превышающих 0.33 МС.

Эксперименты проводились в Установке 2, подробно описанной в ГЛАВЕ 2.

Как следует из СТМ-изображения, показанного на Рисунке 6.1а, адсорбция молекулярного хлора на поверхность Au(111) при температуре 130 К приводит к снятию исходной реконструкции и формированию простой хемосорбированной фазы $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ с одним атомом Cl на элементарную ячейку ($\theta=0.33$ МС). Данное наблюдение согласуется с данными, представленными в ГЛАВЕ 3, а также работами *Кастанаса и Коела* [192] и *Гао и др.* [148].

Небольшое увеличение степени покрытия выше уровня 0.33 МС (поддерживая температуру адсорбции 130 К) приводит к значительным изменениям в структуре поверхности (см. Рисунок 6.1б). На СТМ-изображении, показанном на

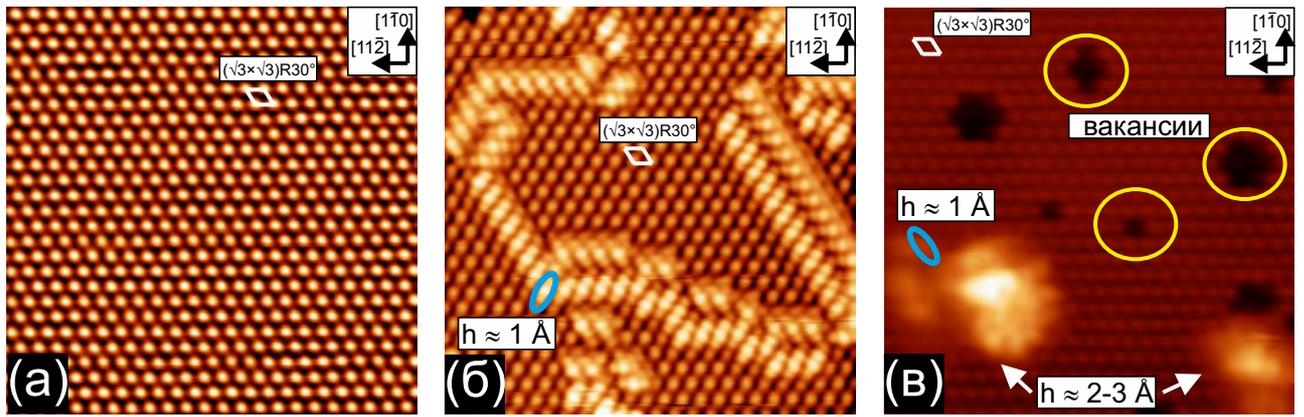


Рисунок 6.1. СТМ-изображения ($120 \times 120 \text{ \AA}^2$; $T = 5 \text{ K}$) от поверхности Au(111), полученные после хлорирования при 130 К. (а) Однородная соразмерная фаза $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (время экспозиции хлором $t_{Cl_2} = 153 \text{ с}$); (б) Появление овальных объектов (время экспозиции хлором $t_{Cl_2} = 168 \text{ с}$); (в) СТМ-изображение от поверхности, сформированной в (б), после нагрева до 300 К.

Рисунке 6.1б, отчетливо видны многочисленные объекты овальной формы. Длина объектов, измеренная на СТМ-кадрах, составляет $5.5\text{-}6.0 \text{ \AA}$, а высота – $0.8\text{-}1.0 \text{ \AA}$ (независимо от напряжения на образце в диапазоне от -1 В до $+1 \text{ В}$). Расстояния между центрами соседних объектов в линиях соответствуют ближайшим межатомным расстояниям в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (5 \AA). Линейные структуры из объектов обычно спарены, причем расстояния между линиями равны 10 \AA (см. Рисунок 6.1б). Увеличение температуры до 300 К приводит к изменениям в морфологии поверхности. Как видно из СТМ-изображения, представленного на Рисунке 6.1в, нагрев приводит к агломерации овальных объектов в трехмерные островки высотой до 3 \AA и к появлению вакансий в слое хлора на террасе. На Рисунке 6.2а показан фрагмент СТМ-изображения отдельного объекта. Видно, что каждый объект состоит из трех максимумов, причем средний максимум является наиболее ярким. На Рисунке 6.2 на СТМ-изображение была наложена сетка, соответствующая положению атомов подложки в решетке Au(111)- (1×1) . Атомы хлора, принадлежащие к невозмущенной структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ были помещены в положения типа г.ц.к. в соответствии с данными ГЛАВЫ 3 и работой [148]. В результате такого наложения оказалось, что центральный максимум в каждом объекте попадает в мостиковое положение (Рисунок 6.2а), в то время

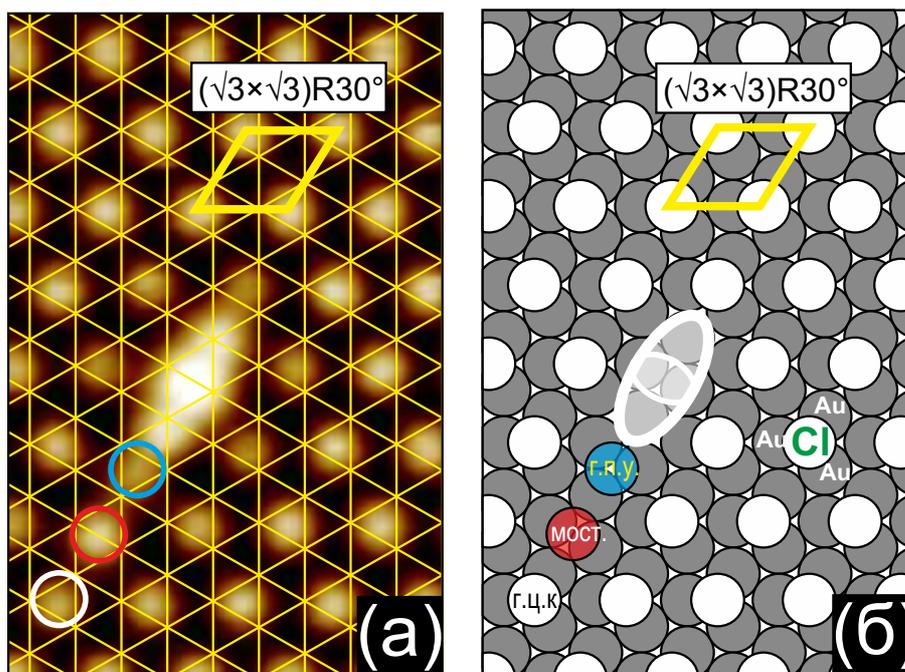


Рисунок 6.2. (а) Увеличенный фрагмент СТМ-изображения ($U_s = 0.2$ В, $I_t = 0.4$ нА, 5 К), на котором виден изолированный овальный объект, окруженный структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ structure ($\theta > 0.33$ МС). (б) Модель атомной структуры. Синим, красным и белым цветами показаны адсорбционные положения атомов хлора на поверхности Au(111) типа о.ц.к., мостика и г.ц.к., соответственно. Атомы золота верхнего слоя показаны серым цветом.

как два крайних максимума объектов попадают приблизительно в положения над атомами подложки.

Из Рисунка 6.2а видно, что формирование овальных объектов приводит к искажению решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Действительно, два атома хлора вблизи нижнего края объекта на Рисунке 6.2а сдвинуты в г.п.у. и мостиковое положения, соответственно. Такое искажение решетки хлора означает, что новые объекты расположены непосредственно на металлической поверхности и встроены в монослой хлора.

Дальнейшая адсорбция хлора ведет к увеличению плотности объектов на поверхности (Рисунки 6.3а,б) и к заметному снижению площади поверхности, занятой доменами $\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. При степенях покрытия, близких к насыщению, объекты упорядочиваются в двумерную сверхструктуру (см. Рисунок 6.3в), которая напоминает структуру «пчелиных сот», обнаруженную в работе Гао и др. [148].

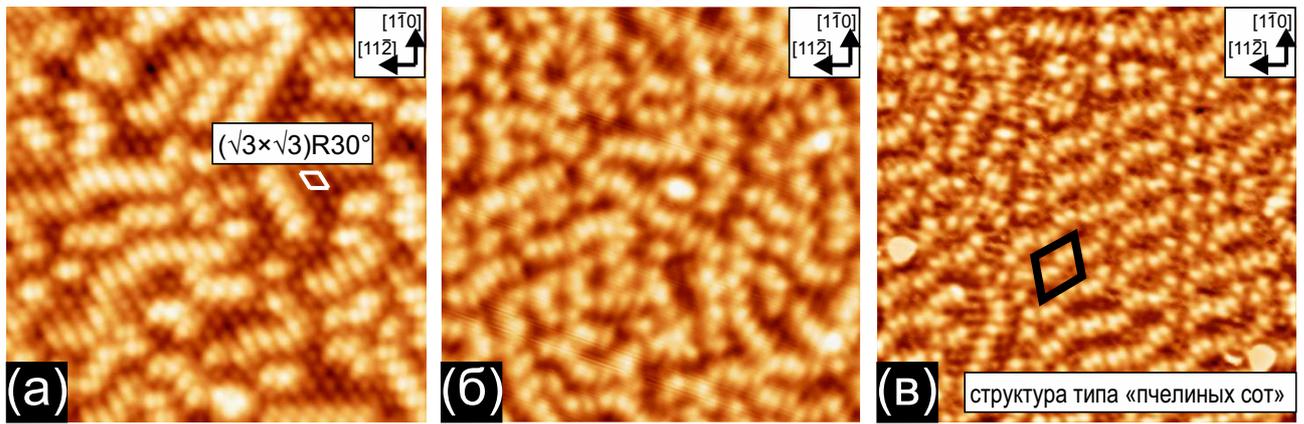


Рисунок 6.3. СТМ-изображения ($120 \times 120 \text{ \AA}^2$; $T = 5 \text{ K}$) хлорированной при 130 K поверхности Au(111), демонстрирующие сжатие слоя хлора в структуру типа «пчелиных сот». (а) Сосуществование фазы $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ и цепочечной структуры ($t_{Cl_2} = 303 \text{ с}$). (б) Исчезновение фазы $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ и формирование плотных цепочек из ярких объектов ($t_{Cl_2} = 373 \text{ с}$). (в) Формирование структуры типа «пчелиных сот» ($t_{Cl_2} = 640 \text{ с}$).

На Рисунке 6.4 показаны СТМ-изображения высокого разрешения и структурные модели, соответствующие тем же самым степеням покрытий, что и изображения на Рисунке 6.3.

Согласно Рисунку 6.4а,г увеличение степени покрытия сначала приводит к новой зигзагообразной упаковке объектов. Хотя расстояния между центрами объектов остаются равными 5 \AA , однако, переориентация цепочек в направлении $\langle 110 \rangle$ приводит к более плотной упаковке объектов с расстояниями между их осями в 4.3 \AA (Рисунок 6.4г). Дальнейший рост количества хлора на поверхности проявляется в формировании димеров из овальных объектов (Рисунок 6.4б) и более плотной упаковке объектов в цепочке. Расстояние между объектами в димерах составляет $3.0 \pm 0.1 \text{ \AA}$, то есть оказывается близким к постоянной решетки Au(111) – 2.9 \AA (Рисунок 6.4б).

На Рисунке 6.4в показан фрагмент структуры «пчелиных сот» из СТМ-изображения на Рисунке 6.3в. На Рисунке 6.4е представлена модель, в рамках которой структура «пчелиных сот» состоит из зигзагообразных цепочек из димеров, ориентированных параллельно к направлению подложки $\langle 110 \rangle$. Соседние строки сдвинуты друг относительно друга на половину периода. В результате возникают

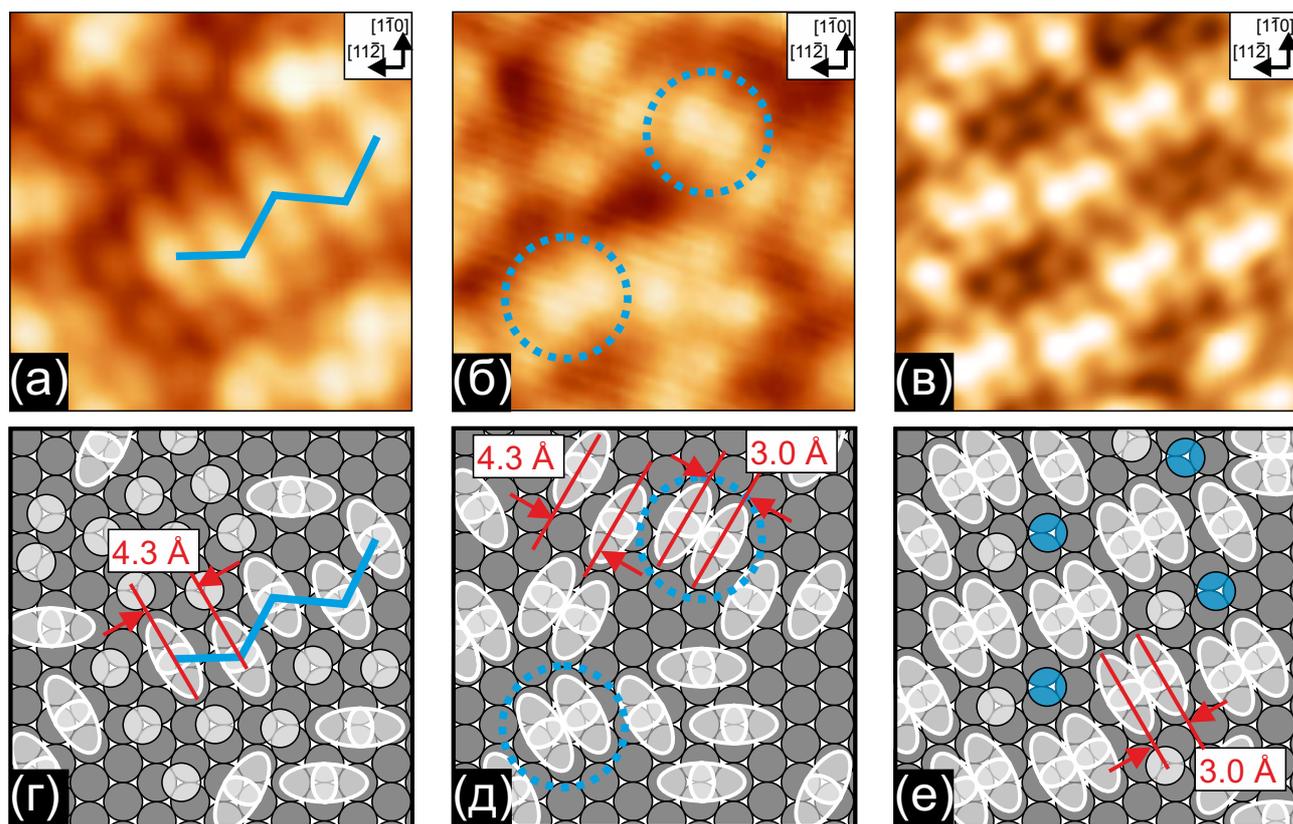


Рисунок 6.4. Фрагменты СТМ-изображений и структурные модели агломератов, формирующихся на поверхности Au(111) при увеличении степени покрытия. (а,г) структура типа зигзага; (б,д) димеры; (в,е) структура типа «пчелиных сот».

два характерных расстояния между димерами: 7.7 \AA и 12.6 \AA . Период структуры составляет 14.7 \AA (5 постоянных решетки Au(111)). В центрах колец присутствуют два хемосорбированных атома хлора, один из которых занимает положение г.ц.к., а другой – г.п.у. Таким образом, СТМ-данные свидетельствуют, что структура «пчелиных сот», обнаруженная Гао и др. [148], формируется в результате самоорганизации отдельных овальных объектов.

6.1.1.2. Идентификация квазимолекул

В данном разделе будет рассмотрен химический состав овальных объектов, наблюдаемых на хлорированной поверхности Au(111). Согласно данным, приведенным в предыдущем разделе, такого рода объекты формируются при степени покрытия, превышающей 0.33 МС. Следовательно, после заполнения слоя хемосорбированного хлора со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ требуется как минимум один

дополнительный атом хлора для построения нового объекта. Из Рисунка 6.1 в следует, что на поверхности Au(111), хлорированной при 130 К, после нагрева до 300 К помимо 3D-агломератов из овальных объектов присутствуют вакансии в монослое хлора. Поэтому можно заключить, что второй атом, необходимый для построения овального объекта, «приходит» из решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Таким образом, каждый овальный объект содержит как минимум два атома хлора. Принимая во внимание тот факт, что структура «пчелиных сот» содержит атомы золота [148], каждый овальный объект можно рассматривать как молекулу поверхностного хлорида золота (неизвестного состава), содержащую как минимум один атом золота и два атома хлора. Источником атомов золота могут быть края атомных ступеней. Основанием подобного утверждения является наблюдение повышенной концентрации овальных объектов вблизи края ступенек.

Известно, что золото образует два стабильных соединения с хлором: AuCl и AuCl₃. Монохлорид золота состоит из цепочек вида –Au–Cl–Au–Cl– [209]. Трихлорид золота состоит из молекул Au₂Cl₆, которые формируют молекулярный кристалл [322–324]. Принимая во внимание, что овальные объекты должны содержать как минимум два атома хлора, при дальнейшем анализе модели со стехиометрией монохлорида золота не рассматривались.

Для тестирования структурных моделей использовалось ТФП-моделирование. ТФП-расчеты выполнялись с использованием PAW потенциалов [208] и PBE обменно-корреляционного функционала [175]. Энергия отсечки составляла 400 эВ. Для подложка золота моделировалась пластиной состоящей из 4 слоев (2 слоя серебра были фиксированы при оптимизации координат). Расстояние между соседними гранями пластин составляло не менее 15 Å. Интегрирование зоны Бриллюэна выполнялось с использованием сетки Монкхорста-Пэка [178] $(2 \times 2 \times 1)$ для ячейки $(3\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ (расчет отдельных элементов и димеров) и $(5 \times 5 \times 1)$ для ячейки $\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 1 & 5 \end{pmatrix}$ (расчет структуры пчелиных сот). Для расчета СТМ-изображений интегрировались электронные состояния в диапазоне энергий между уровнем

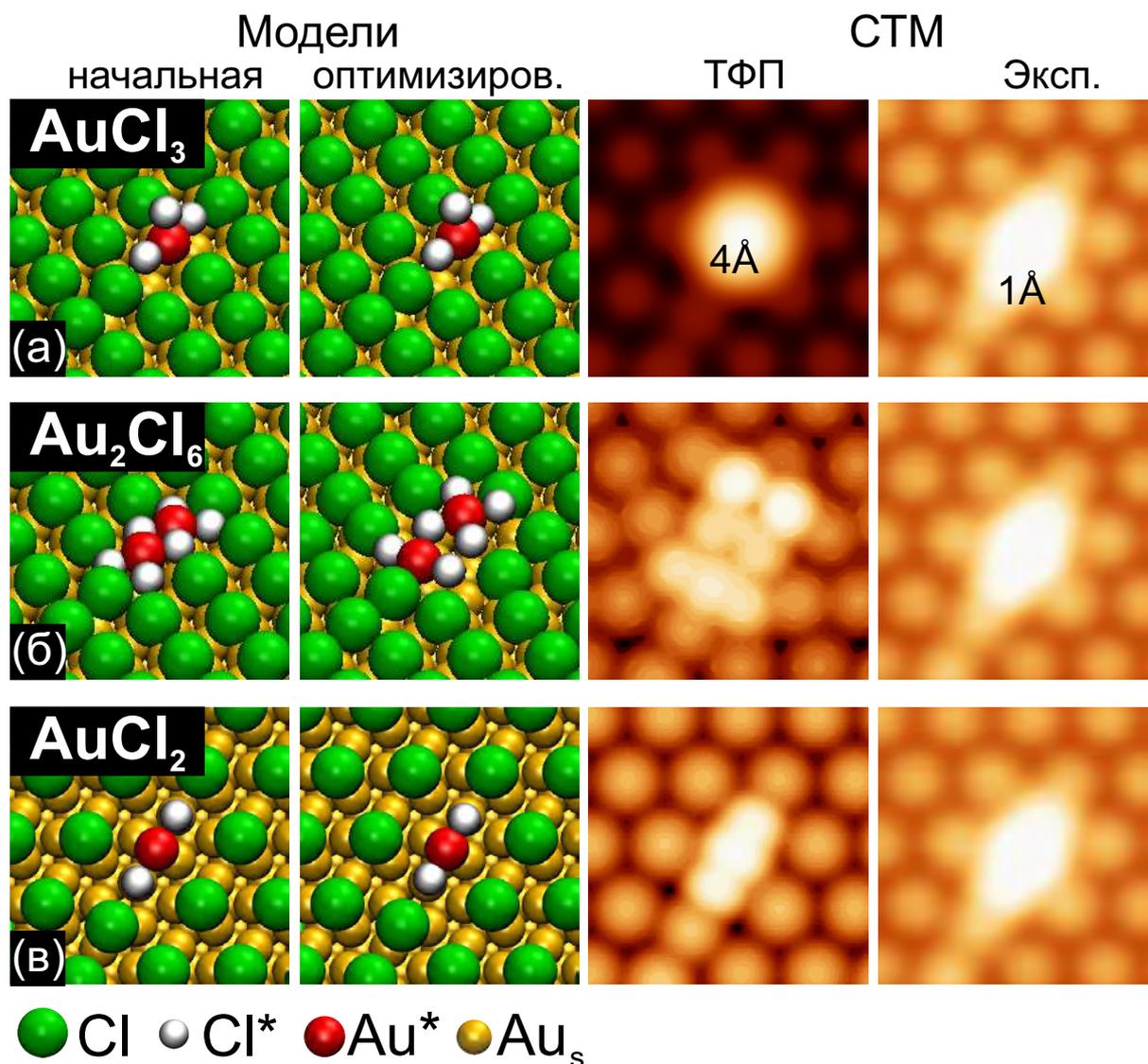


Рисунок 6.5. Структурные модели для квазимолекул AuCl₃ (а), Au₂Cl₆ (б) and AuCl₂ (в) в окружении монослоя хлора со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ на грани Au(111). Для сравнения приведены теоретические и экспериментальные СТМ-изображения.

Ферми E_F и $E_F - 0.5$ эВ.

1. Модель AuCl₃ На первом этапе моделирования овальных объектов были рассмотрена модель AuCl₃. В левой части Рисунка 6.5а показаны начальная и оптимизированная конфигурации для модели AuCl₃. В результате оптимизации координат оказалось, что центральный атом хлора из AuCl₃ оказался на 3 Å выше окружающих атомов хлора из фазы $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. В результате на теоретическом СТМ-изображении (правая часть Рисунка 6.5а) молекула AuCl₃ выглядит как яркое пятно, причем высота возвышения составляет ≈ 4 Å. Данная величина не

соответствует высоте овальных объектов (0.8-1.0 Å), измеренной по экспериментальным СТМ-изображениям.

В дополнение, была рассмотрена модель, в рамках которой молекула AuCl_3 была помещена в вакансию в верхнем слое золота. Однако, в этом случае оптимизация координат привела к значительным изменениям в положениях соседних атомов и к вращению молекулы AuCl_3 , что не соответствует экспериментальным данным.

2. Модель Au_2Cl_6 На Рисунке 6.5б показан результат тестирования планарной молекулы Au_2Cl_6 . Оптимизация координат приводит к разделению молекулы Au_2Cl_6 на две части, при этом один атом хлора смещается в положение между двумя атомами хлора, а другой (сохраняя координацию 4 порядка) поднимается над атомом хлора на 1.5 Å. В результате, теоретическое СТМ-изображение не соответствует экспериментальному, представленному на Рисунке 6.5б.

Таким образом, структурные модели овальных объектов, построенные на базе молекул AuCl_3 и Au_2Cl_6 , не соответствуют эксперименту.

3. AuCl_2 Следующая структурная модель, подразумевает формирование квази-молекулы AuCl_2 . Начальная и оптимизированная конфигурации показаны в левой части Рисунка 6.5в. В начальной конфигурации атом хлора занимает мостиковое положение по отношению к решетке подложки, при этом два атома хлора помещены в положения над атомами золота. В ходе оптимизации координат заметных изменений в геометрии системы не произошло (за исключением небольшого уменьшения расстояний Au–Cl). Кроме того из Рисунка 6.5в видно, что теоретическое СТМ-изображение от оптимизированной системы хорошо соответствует экспериментальному.

Дополнительно, для молекул AuCl_2 and AuCl_3) была вычислена поверхностная энергия формирования. Результаты данного ТФП-расчета указывают на то, что квази-молекула AuCl_2 является энергетически более выгодной, чем AuCl_3 на

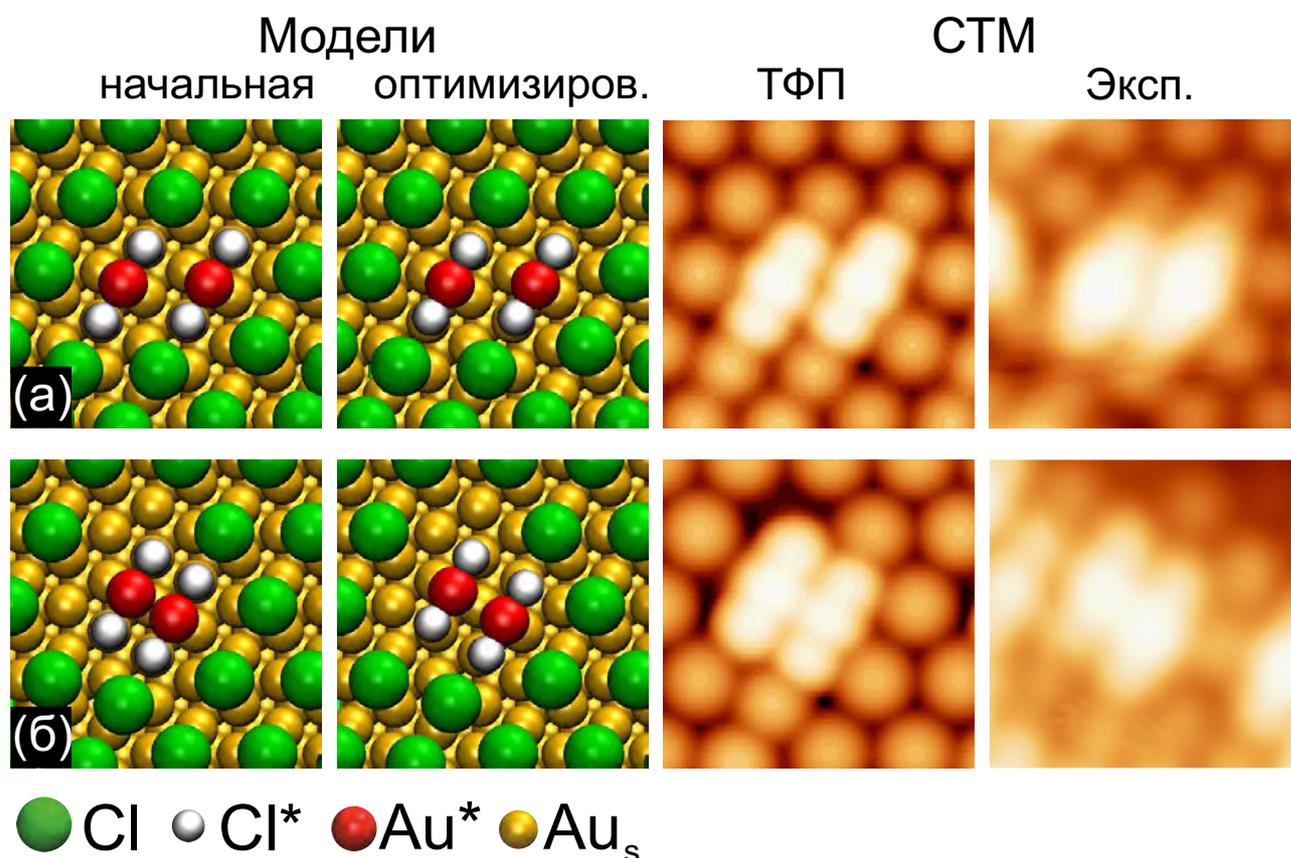


Рисунок 6.6. Структурные модели, теоретические и экспериментальные СТМ-изображения, демонстрирующие различные способы упаковки квазимолекул AuCl_2 , находящихся в окружении монослоя хлора со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. (а) низкая степень покрытия; (б) высокая степень покрытия.

37 мэВ.

В заключение, были протестированы модели, содержащие две квазимолекулы AuCl_2 , образующие или линейные цепочки, или димеры (Рисунок 6.4). В обоих случаях теоретические изображения хорошо воспроизводят экспериментальные (см. Рисунок 6.6).

6.1.1.3. Структура типа «пчелиных сот»

В данном разделе представлены результаты ТФП-моделирования структуры типа «пчелиных сот». В качестве стартовой конфигурации была использована модель, которая описывается косоугольной ячейкой $\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 1 & 5 \end{pmatrix}$.

В рамках модели элементарная ячейка содержит два димера $(\text{AuCl}_2)_2$ и два

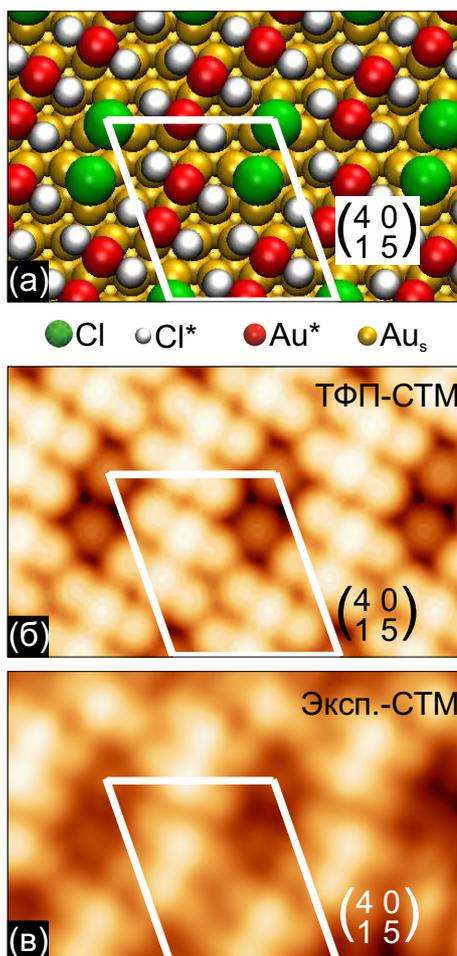


Рисунок 6.7. ТФП-оптимизированная модель структуры типа «пчелиных сот» (а), показанная вместе с теоретическим (б) и экспериментальным (в) СТМ-изображениями.

хемосорбированных атома хлора в положениях г.ц.к. и г.п.у. Атомы хлора, принадлежащие квазимолекулам AuCl_2 , занимают приблизительные положения над атомами подложки.

На Рисунке 6.7а показана оптимизированная модель структуры типа «пчелиных сот». Оптимизация координат привела к незначительному уменьшению расстояний $\text{Au}-\text{Cl}$ в квазимолекулах AuCl_2 . На Рисунках 6.7б,в показаны теоретическое и экспериментальное СТМ-изображения структуры типа «пчелиных сот». Видно, что теоретическое СТМ-изображение хорошо воспроизводит экспериментальное, что указывает на адекватность предложенной модели.

Следует отметить, что структура «пчелиных сот» соответствует степени покрытия хлором 0.5 МС (см. Рисунок 6.7). В работе *Гао и др.* [148] на основании данных РФЭС было установлено, что степень покрытия для данной структуры

несколько выше – 0.8 МС. Такое расхождение в определении степени покрытия может быть связано с различными условиями проведения адсорбции хлора. В данной работе адсорбция хлора проводилась при 130 К, а СТМ-измерения при 5 К, в то время как в работе *Gao и др.* [148] адсорбция проводилась при 300 К. Согласно данным, приведенным на Рисунке 6.1в, при комнатной температуре происходит агрегация квазимолекул AuCl_2 в 3D островки. Следовательно, толщина хлорида при 300 К может быть выше, чем в случае адсорбции при низкой температуре.

6.1.1.4. Структурные и зарядовые свойства квазимолекул AuCl_2

Представляет интерес рассмотреть межатомные расстояния в одиночной квазимолекуле AuCl_2 и сравнить их с расстояниями в $(\text{AuCl}_3)_2$. В Таблице 6.1 показаны межатомные расстояния для одиночной квазимолекулы AuCl_2 , для двух квазимолекул AuCl_2 из линейной цепочки, из димера $(\text{AuCl}_3)_2$ и из структуры «пчелиных сот». Хотя представленные структуры соответствуют различной упаковке квазимолекул, межатомные расстояния между атомами золота и хлора (Au^*-Cl^*) равны $\approx 2.3 \text{ \AA}$ для всех рассмотренных конфигураций. Данная величина близка к расстояниям между атомами золота и хлора в димере $(\text{AuCl}_3)_2$ (2.24, 2.34 \AA) [322–324]. Расстояния между атомом хлора из AuCl_2 и атомом золота из подложки оказываются несколько большими (2.65, 2.67 \AA). Расстояния между атомами золота (Au^*-Au^*) в димере $(\text{AuCl}_2)_2$ и в структуре «пчелиных сот» равны 3.49 and 3.56 \AA , соответственно, и примерно равны расстоянию $\text{Au}-\text{Au}$ в $(\text{AuCl}_3)_2$ (3.42 \AA). Таким образом, можно заключить, что межатомные расстояния в квазимолекуле AuCl_2 не зависят от способа их упаковки и плотности окружающих атомов.

Для определения зарядового состояния атомов хлора и золота в структуре «пчелиных сот» был использован Бейдеровский анализ [239], результаты которого представлены на Рисунке 6.8. Видно, что заряды на всех атомах хлора оказываются приблизительно одинаковыми. В частности, заряды на атомах хлора из квазимолекул AuCl_2 равны -0.37 и -0.35, а для атомов хлора, хемосорбированных на

Таблица 6.1. Основные межатомные расстояния в структурах на основе AuCl_2 на поверхности $\text{Au}(111)$

Межатомное расстояние (Å)	Одиночная квази- молекула AuCl_2 Рис. 6.5в	Две квази- молекулы AuCl_2 Рис. 6.6а	Димер $(\text{AuCl}_2)_2$ Рис. 6.6б	Структура типа «пчелиных сот» Рис. 6.7
Au^*-Cl^*	2.30	2.30	2.31	2.31
Au^*-Au^*	-	5.10	3.56	3.49
Cl^*-Au_s	2.65	2.65	2.67	2.66
Au^*-Au_s	2.94	2.94	2.97	2.96
Au^*-Cl	4.82	4.80	4.58	5.31

поверхности $\text{Au}(111)$ – -0.37 и -0.38. Приведенные данные о зарядовом состоянии атомов хлора близки к значениям, опубликованным в работе *Гао и др.* [148] для хемосорбированных атомов хлора на поверхности $\text{Au}(111)$, а также для свободной молекулы Au_2Cl_6 .

Более интересным оказывается распределение зарядов на атомах золота. Согласно вычислениям заряд на атоме золота из AuCl_2 , занимающем мостиковое положение относительно решетки подложки, равен +0.38. Два атома золота из подложки, примыкающие к хемосорбированным атомам хлора практически не имеют заряда (+0.02), в то время как другие атомы из верхнего слоя $\text{Au}(111)$ заряжены незначительно ($\approx +0.1$). Для сравнения были проведены вычисления в отсутствие хлора на поверхности для адатомов золота, помещенных в мостиковое положение или в положение между тремя атомами подложки, а также для атомов из верхнего слоя $\text{Au}(111)$. Заряд на адатомах (+0.07) оказался значительно ниже заряда атома золота в AuCl_2 на поверхности $\text{Au}(111)$. Таким образом, установлено, что AuCl_2 действительно может рассматриваться как квазимолекула, так как состояние атома золота в ней существенно отличается от состояния атомов золота в подложке.

Приведенный анализ зарядового состояния атомов на хлорированной по-

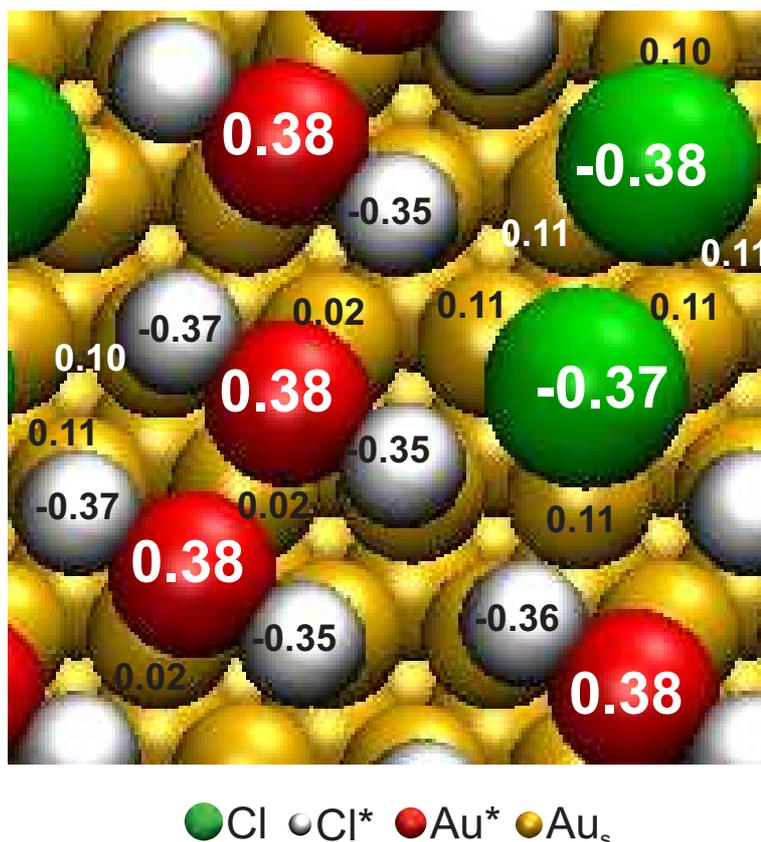


Рисунок 6.8. Результаты Бейдеровского анализа зарядового состояния структуры типа «пчелиных сот». Приведены заряды на атомах хлора и золота.

верхности Au(111) позволяет объяснить данные РФЭС, полученные для различных степеней покрытия хлором поверхности золота (111). Действительно, в работах [148, 191, 192] было отмечено, что линия Cl 2*p* не изменяет своего положения при увеличении степени покрытия хлором (т.е. химический сдвиг отсутствует). Полученные данные объясняются одинаковой величиной заряда на атомах хлора как в хемосорбированном состоянии, в отдельных квазимолекулах AuCl₂, а также в структуре «пчелиных сот». В тоже время ясно, что большой заряд на атоме золота в квазимолекуле AuCl₂ может привести к значительному химическому сдвигу РФЭС линии золота. Однако, ввиду того, что вклад атомов золота в данном состоянии в полный сигнал РФЭС незначителен, по сравнению с вкладом от атомов подложки, наблюдение такого сдвига в обычных РФЭС экспериментах проблематично.

6.1.2. Система Cl/Ag(111)

6.1.2.1. Насыщенное покрытие хлора на грани Ag(111): формирование массива кластеров

В ГЛАВЕ 5 было показано, что применение низкотемпературной (5К) сканирующей туннельной микроскопии в сочетании с ТФП-расчетами делает возможным распознавание атомных структур, образованных хлором на поверхности серебра. В частности, было показано, что «сложная» картина ДМЭ (картина С в обозначениях *Баукера* и *Ву* [73]), наблюдаемая многими авторами ранее, объясняется дифракцией на системе антифазных (3×3) нанодоменов, формирующихся в ходе реконструкции верхнего слоя серебра.

В данном разделе представлено исследование насыщенного слоя хлора, формирующегося на грани Ag(111) при комнатной температуре. Согласно обозначениям *Баукера* и *Ву* [73], это покрытие соответствует картине ДМЭ, обозначенной как D. Хотя в ходе трансформации С–D соотношение оже-пигов Cl/Ag увеличивается только на 15% [73], структура хлорированной поверхности демонстрирует значительные изменения.

Эксперименты проводились в Установке 2, подробно описанной в ГЛАВЕ 2.

На Рисунке 6.9а показано панорамное СТМ-изображение насыщенного покрытия хлора на поверхности Ag(111), полученное в результате адсорбции при 300 К. Из СТМ-изображения видно, что на поверхности присутствуют многочисленные яркие локальные объекты, занимающие примерно половину площади поверхности. Яркие объекты окружены структурой с характерными угловыми дырками (см. Рисунок 6.9б). Данный тип реконструкции поверхности хлорированной поверхности Ag(111) был рассмотрен в ГЛАВЕ 5 для случая периодичности (3×3). Как видно из Рисунка 6.9б, для насыщенного слоя хлора размер большинства доменов с реконструкцией оказывается даже меньше, чем размер одной ячейки (3×3). По этой причине в дальнейшем изложении будет использоваться термин «реконструкция типа (3×3)». Анализ СТМ-изображения на Рисунке 6.9б свиде-

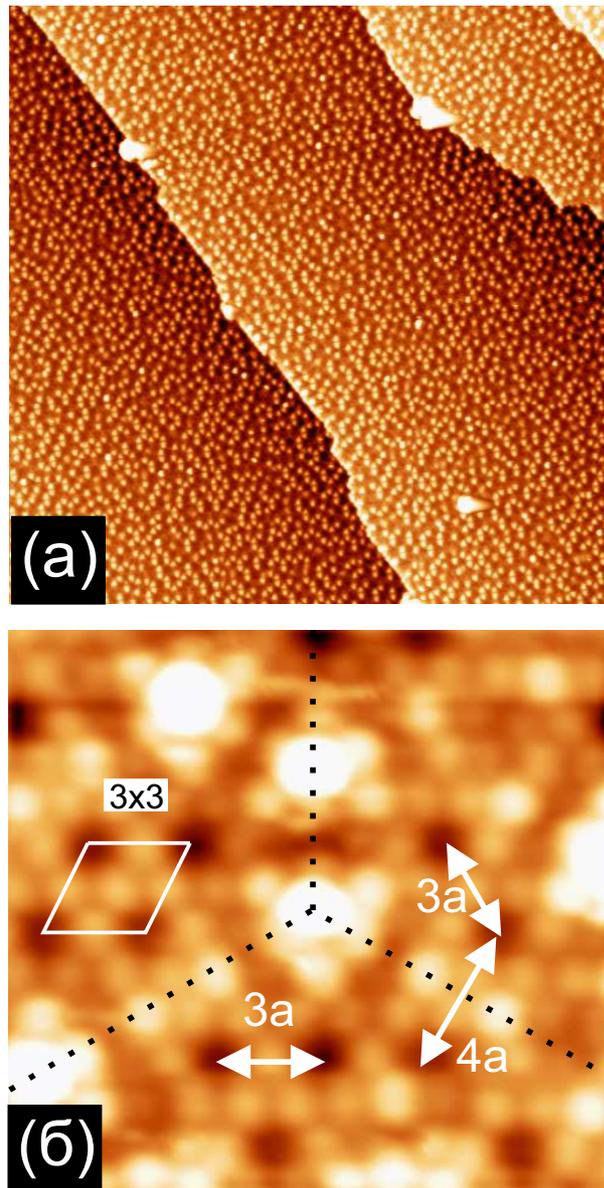


Рисунок 6.9. (а) Панорамное СТМ-изображение ($1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$, $U_s = -856 \text{ мВ}$, $I_t = 0.8 \text{ нА}$, 5 К) насыщенного монослоя хлора, сформированного в результате адсорбции Cl_2 на грань $\text{Ag}(111)$ при 300 К ; (б) СТМ-изображение с атомным разрешением ($68 \times 68 \text{ \AA}^2$, $U_s = -1.4 \text{ В}$, $I_t = 0.5 \text{ нА}$, 5 К) демонстрирующее атомную структуру ярких кластеров.

тельствует о том, что каждый яркий объект может рассматриваться как кластер, в основании которого лежат 6 атомов, а в середине сверху расположен атом (или группа атомов). Кластеры играют роль доменных границ между тремя соседними антифазными доменами с реконструкцией типа (3×3) (Рисунок 6.9б).

Для того, чтобы понять процесс формирования кластеров, необходимо вернуться к рассмотрению СТМ - изображений для хлорированной поверхности $\text{Ag}(111)$, соответствующим более низким степеням покрытий (Рисунок 6.10а) и

проанализировать строение доменной границы между соседними доменами (3×3). Согласно Рисунку 6.10а наиболее интересные объекты формируются на стыке трех антифазных доменов (3×3). Такие объекты имеют форму треугольников, состоящих из шести атомов хлора, при этом их расположение по отношению к доменам (3×3) совпадает с положением атомов в основе кластеров на Рисунке 6.9б. Следовательно, можно сделать предположение, что кластеры формируются над границей между соседними доменами реконструкции типа (3×3).

В этой связи чрезвычайно важным является точное знание атомной структуры доменной границы, в том числе и расположение атомов в верхнем слое серебра. Согласно модели реконструкции типа (3×3) элементарная ячейка содержит шесть атомов серебра, три из которых содержат атомы хлора в положениях типа г.ц.к., а другие три атомы хлора в положениях типа г.п.у. (см. верхнюю правую часть Рисунка 6.10б). Согласно модели реконструкции, представленной в работе [256] и ГЛАВЕ 5, атомы хлора занимают положения между четырьмя атомами серебра, а также в несимметричное положение в угловой дырке. Таким образом, строительным блоком для реконструкции является треугольник из трех атомов серебра. Если начать заполнять поверхность такими строительными блоками одновременно для трех антифазных доменов с учетом расположения угловых дырок, взятых из эксперимента, то можно получить доменные границы. Существуют два типа границ. Первый возникает на линии контакта двух соседних доменов (3×3). В силу симметрии системы существуют три эквивалентные направления такого рода доменных границ (обозначены на Рисунке 6.10б пунктирными линиями). На этих линиях формируются новые треугольники, состоящие из шести атомов серебра. Следует отметить, что часть из атомов, принадлежащих данным треугольникам, также являются частью реконструкции типа (3×3) для двух соседних доменов. Кроме того, в центрах треугольников на границах формируются адсорбционные положения с симметрией 3 порядка, которые занимаются атомами хлора.

Второй тип границ реализуется на месте пересечения трех антифазных доменов. Граница, согласно Рисунку 6.10б, состоит из 21 атома серебра, упакованных

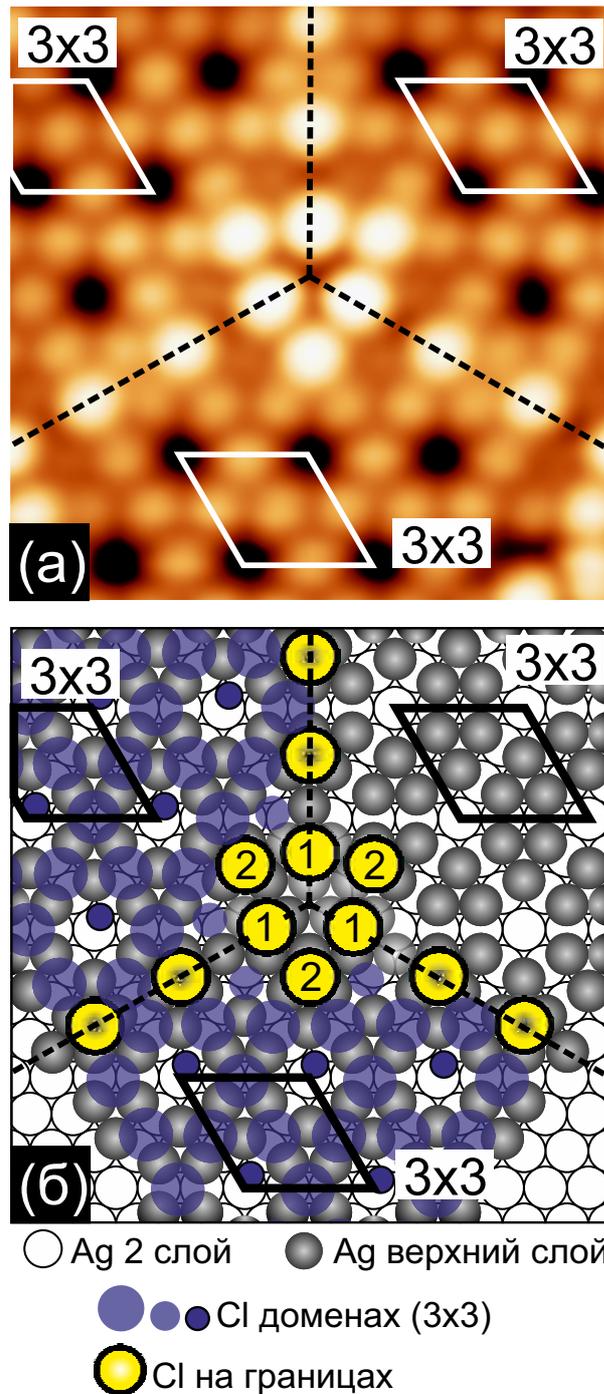


Рисунок 6.10. (а) Фрагмент экспериментального СТМ-изображения ($40 \times 40 \text{ \AA}^2$, $U_s = -1.2 \text{ В}$, $I_t = 1.6 \text{ нА}$, 5 К), содержащий границу между тремя островками с реконструкцией (3×3) . (б) Модель твердых шаров, демонстрирующая расположение атомов хлора и серебра в доменах (3×3) и в доменных границах. Для ясности, в верхней правой части рисунка атомы хлора не показаны.

в решетку (1×1) . Также как и в случае доменных границ первого типа углы этого большого треугольника являются частью реконструкции типа (3×3) в соседних доменах. На большом треугольнике адсорбируются шесть атомов хлора, причем три из них располагаются в положениях типа г.ц.к., а другие три – в положениях

г.п.у. Данные положения обозначены на Рисунке 6.10б как «1» и «2». Шесть атомов хлора формируют характерный треугольник с межатомными расстояниями 4.4 Å в полном согласии с экспериментом. Следует отметить, что в силу отличия мест адсорбции г.ц.к. и г.п.у. яркость угловых атомов отличается от яркости атомов на сторонах треугольника.

Из Рисунка 6.10б следует, что существует две ориентации треугольников из шести атомов хлора (с вершиной вверх и вниз). Если считать, что треугольник из 21 атома серебра, лежащий в основании доменной границы на Рисунке 6.9б, составлен из атомов в положениях г.ц.к., то атомы в основании границы с противоположной ориентацией занимают положения типа г.п.у.

6.1.2.2. Идентификация кластеров

Для установления атомной структуры кластеров были использованы ТФП-вычисления. В общем случае кластеры не формируются на периодической решетке. Однако в некоторых областях кластеры формируют сверхструктуру типа «розеток», которая описывается элементарной ячейкой (7×7) (см. Рисунок 6.11а,б).

На Рисунке 6.11в представлена модель, демонстрирующая положения атомов серебра в основании реконструкции (7×7), исходя из того, что в основании каждого кластера лежит треугольник из 21 атома серебра в структуре (1×1) (Рисунок 6.10б). Ячейка (7×7) содержит два треугольника из атомов серебра с противоположной ориентацией. В одном треугольнике атомы занимают положения типа г.ц.к., а в другом – г.п.у. Атомы хлора занимают положения с симметрией третьего порядка над атомами серебра («1» и «2»), формируя характерные треугольники (Рисунок 6.11в). Как и в случае изначальной реконструкции типа (3×3) атомы хлора занимают положения между четырьмя атомами серебра (положения «3») и в угловых дырках (положения «4»).

Следует отметить, что упорядоченная реконструкция типа (7×7) не реализуется в реальных экспериментальных условиях даже при насыщении покрытия

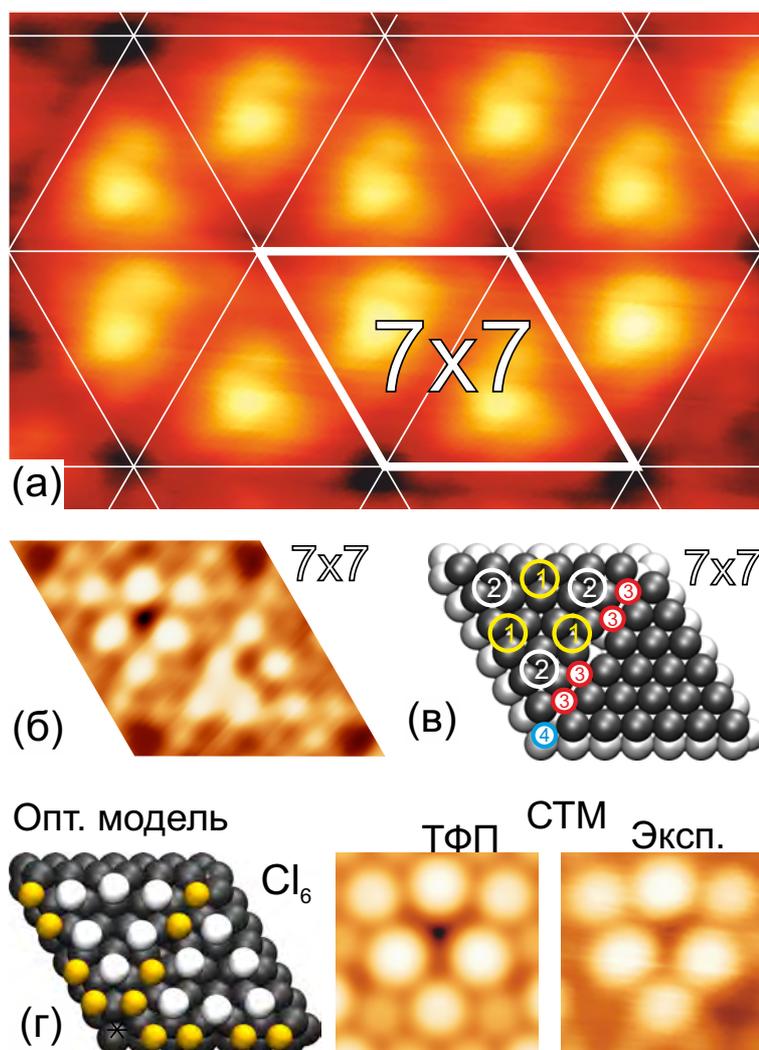


Рисунок 6.11. (а) Фрагмент экспериментального СТМ-изображения ($81 \times 41 \text{ \AA}^2$, $U_s = -0.8 \text{ В}$, $I_t = 0.8 \text{ нА}$, 5 К), демонстрирующее частичное упорядочение кластеров в сверхструктуру (7×7); (б)-(в) СТМ-изображение ($U_s = -1.2 \text{ В}$, $I_t = 1.6 \text{ нА}$) и модель твердых шаров реконструкции (7×7). Обозначены различные места адсорбции атомов хлора. Положения с симметрией третьего порядка, обозначенные как «1» и «2», соответствуют атомам в основании кластера. Как и в исходной реконструкции (3×3) атомы хлора также занимают положения «3» между четырьмя атомами серебра и в угловой дырке («4»). (г) Оптимизированная модель и соответствующие экспериментальное и теоретическое изображения кластера Cl_6 .

хлора. Однако, с точки зрения теоретического моделирования использование такой ячейки для исследования структуры кластеров очень удобно и оправдано ввиду относительно небольшого размера элементарной ячейки. В этой связи все модельные вычисления в данном разделе были выполнены с использованием ячейки (7×7).

ТФП-моделирование было использовано для изучения структуры кластеров на всех стадиях их формирования. Вначале была рассмотрена модель, состоящая из шести атомов хлора (Рисунок 6.11г). С использованием подхода *Терсоффа–Хаманна* [159] было построено теоретическое СТМ-изображение для этой структуры. Оказалось, что теоретическое изображение полностью воспроизводит экспериментальное, включая разницу яркости угловых атомов и атомов на сторонах треугольников («1» и «2» на Рисунке 6.10б). На следующих этапах вычислений были протестированы две модели, в которых в центр треугольников из 6-атомов хлора добавлялся либо дополнительный атом хлора, либо атом серебра. Однако, в обоих случаях теоретические СТМ-изображения плохо соответствовали экспериментальному, что свидетельствует о его более сложной атомной структуре.

На Рисунке 6.12 представлено СТМ-изображение, на котором присутствуют не полностью сформированные кластеры и можно выделить этапы их формирования. На СТМ-изображении присутствуют пять различных типов объектов (треугольников). Простой пустой треугольник из шести атомов хлора обозначен как **0**. Во всех объектах, обозначенных как **1**, в одном углу треугольника присутствует светлое пятно. В объекте **2** уже два угла треугольника оказываются заполненными, а в объекте **3** во всех углах треугольника присутствуют светлые пятна. Объект, обозначенный как **4**, соответствует завершеному кластеру с ярким пятном по середине. Таким образом, разумно предположить, что объекты **1–4** представляют собой стадии формирования кластеров. В этом процессе на исходную структуру **0** последовательно добавляются четыре дополнительных атома (хлора и/или серебра).

На Рисунке 6.13 показаны ТФП-оптимизированные модели вместе с соответствующими теоретическими и экспериментальными СТМ-изображениями ($U_s = -500$ мВ), объясняющие стадии формирования кластеров Ag_xCl на треугольном основании из шести атомов хлора. Согласно проведенным вычислениям дополнительный атом серебра в углу треугольника приводит к появлению светлого пятна, что полностью соответствует экспериментальным наблюдениям (Рису-

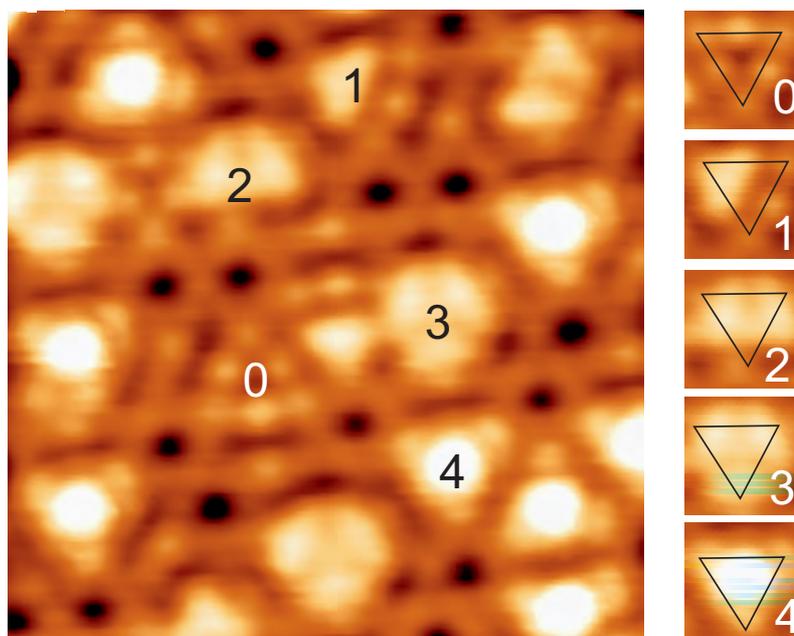


Рисунок 6.12. Экспериментальное СТМ-изображение ($70 \times 70 \text{ \AA}^2$, $I_t = 1.5 \text{ нА}$, $U_s = +536 \text{ мВ}$, 5 К) промежуточного покрытия хлора на поверхности $\text{Ag}(111)$, демонстрирующее стадии формирования кластеров. **0** – незаполненный исходный треугольник, **1** – один дополнительный элемент в углу, **2** – два заполненных угла, **3** – три заполненных угла, **4** – полностью сформированный кластер.

нок 6.13а). Подобный тип объекта (кластер AgCl_6) появляется на поверхности при степенях покрытия хлором, соответствующих формированию с реконструкцией (3×3).

Дальнейшие ТФП-расчеты были выполнены для кластера Ag_2Cl_6 , соответствующего заполнению двух углов треугольника атомами серебра. Отличное согласие теоретического и экспериментальных СТМ-изображений очевидно из Рисунка 6.13б. Также был рассмотрен кластер Ag_3Cl_6 с тремя атомами серебра в углах треугольника, однако, его изображение не показано на Рисунка 6.13, поскольку в ходе экспериментов не удалось получить СТМ-изображение с высоким разрешением таких объектов при отрицательном напряжении смещения, необходимом для правильного сравнения с теоретическим изображением. При положительных напряжениях (см. Рисунок 6.12) разрешение оказалось намного хуже. На последнем этапе конструирования в центр кластера Ag_3Cl_6 добавлялись атомы серебра (Рисунок 6.13в) и хлора (Рисунок 6.13г). Видно, что модель с четырьмя атомами серебра не соответствует экспериментальному наблюдению, тогда как теоретиче-

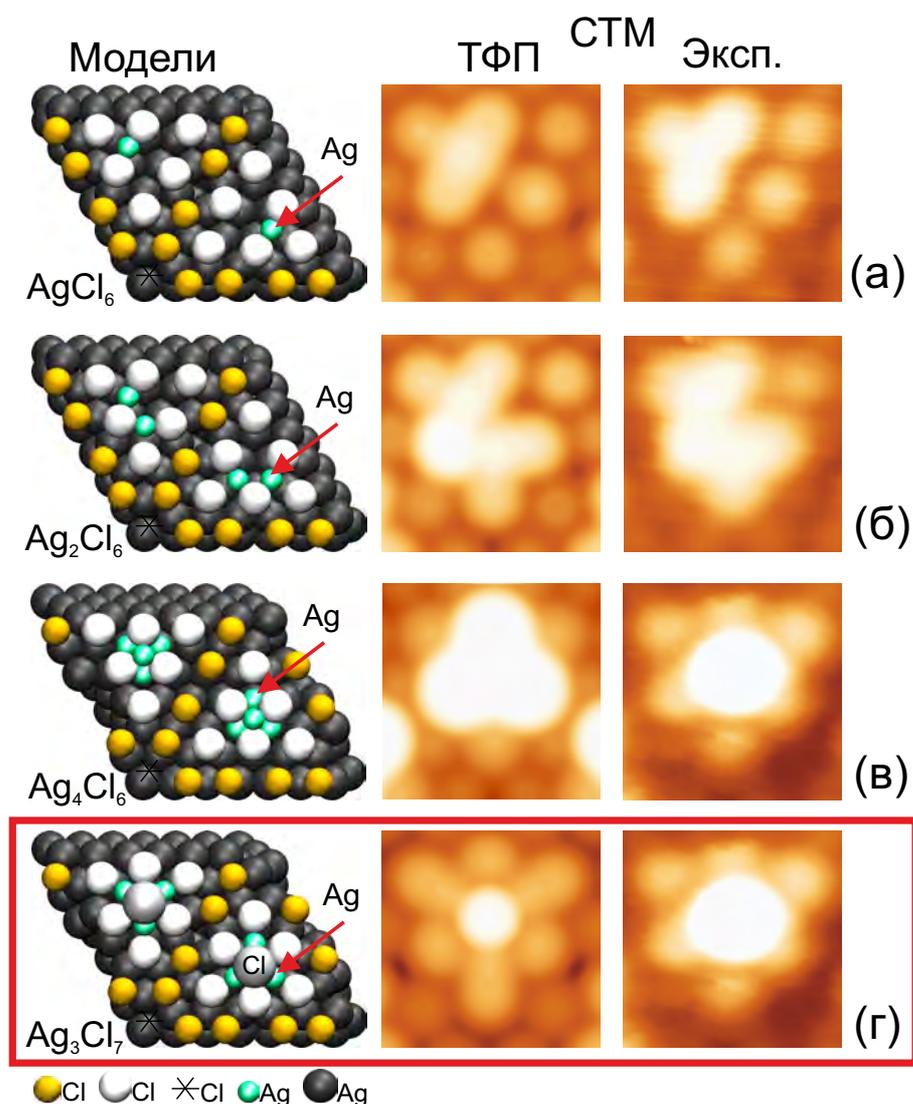


Рисунок 6.13. Теоретические модели, описывающие процесс формирования кластеров, а также их теоретические СТМ-изображения, показанные в сравнении с экспериментальными. (а) Кластер AgCl_6 , (б) Кластер Ag_2Cl_6 , (в) Кластер Ag_4Cl_6 , (г) Кластер Ag_3Cl_7 . Теоретические СТМ-изображения для случаев (а) и (б) сравниваются с фрагментами экспериментального СТМ-изображения от промежуточного покрытия хлора. Для случаев (в) и (г) сравнение делалось с СТМ-изображениями кластеров, полученных при насыщенном покрытии хлора.

ское СТМ-изображение пирамиды Ag_3Cl_7 с атомом хлора сверху полностью воспроизводит экспериментальное СТМ-изображение, полученное для насыщенного покрытия хлора.

Таким образом, мы показали, что на поверхности $\text{Ag}(111)$ при насыщении покрытия хлором формируется двумерный массив кластеров Ag_3Cl_7 . Последовательность атомных слоев в Ag_3Cl_7 хорошо соответствует последовательности

слоев в объемном кристалле хлорида серебра в направлении $\langle 111 \rangle$. Представляет интерес проанализировать атомную структуру пирамиды Ag_3Cl_7 в сравнении с решеткой AgCl . В случае объемного кристалла AgCl межплоскостные расстояния в направлении $\langle 111 \rangle$ равны 1.60 \AA [209]. В случае Ag_3Cl_7 рассчитанное расстояние между верхним атомом хлора и плоскостью, состоящей из трех атомов серебра, равно 1.468 \AA , что на $\approx 8\%$ меньше соответствующей величины в объемном кристалле AgCl . Межатомное расстояние в парах Ag1-Ag2 , Ag2-Ag3 и Ag3-Ag1 оказывается равным 3.636 \AA , что немного меньше ближайшего межатомного расстояния (3.93 \AA) в плоскости (111) объемного кристалла AgCl [209]. Наши расчеты показывают, что атомы серебра (Ag1 , Ag2 , Ag3) приблизительно занимают положения в ямках между тремя атомами их верхнего слоя серебра. Аналогичные позиции уже заняты шестью атомами хлора, формирующих исходный треугольник. В этой связи короткое расстояние ($\approx 0.39 \text{ \AA}$) между плоскостью серебра в Ag_3Cl_7 и средней базальной плоскостью хлора не удивительно. Следует отметить небольшое уменьшение расстояний Cl-Cl в базальной плоскости хлора ($\approx 4.13 \text{ \AA}$) по сравнению с расстояниями Cl-Cl в треугольнике из шести атомов хлора на доменной границе из Рисунка 6.10а ($\approx 4.4 \text{ \AA}$). Таким образом, согласно приведенному анализу, верхний атом хлора и три атома серебра занимают позиции в слегка искаженной решетке AgCl . Основание кластера Cl_6 можно рассматривать в некотором смысле как интерфейс между подложкой Ag (111) и кластером Ag_3Cl .

6.2. Тонкие пленки галогенидов

6.2.1. Система I/Ag(100)

6.2.1.1. Формирование тонкой пленки AgI на поверхности Ag(100)

В данном разделе представлены результаты исследования тонкой пленки йодида серебра, формирующейся на грани Ag(100) в результате адсорбции молекулярного йода. Используя сканирующую туннельную микроскопию, электронную оже-спектроскопию и теоретическое моделирование методом функционала плотности удалось расшифровать необычную структуру поверхностного йодида серебра.

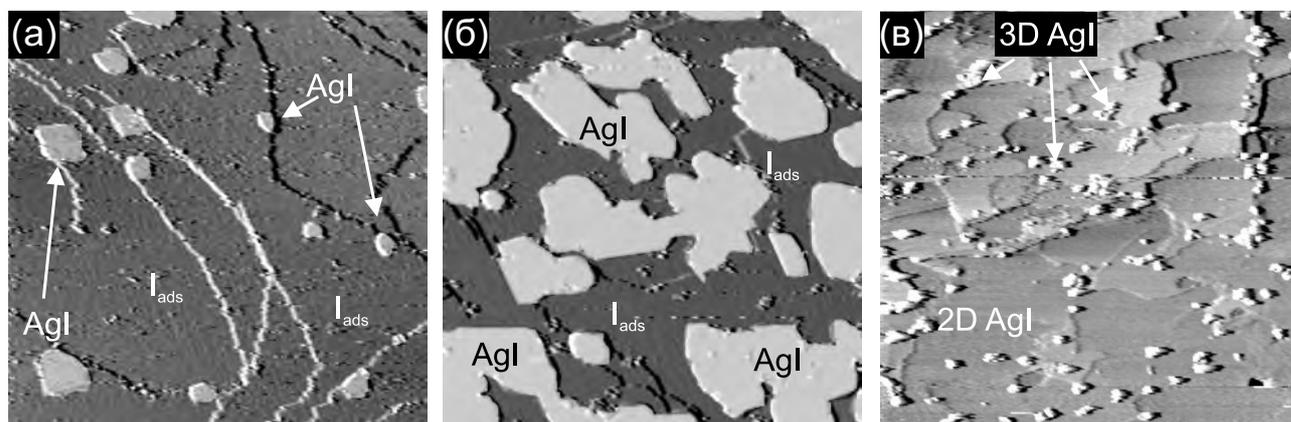


Рисунок 6.14. (а)-(в) СТМ-изображения ($6000 \times 6000 \text{ \AA}^2$) демонстрирующие формирование пленки AgI на поверхности Ag(100) при температуре 300 К и соответствующие трем степеням покрытия, характеризуемым соотношениями оже-пиков йода $M_{4,5}VV$ и серебра $M_{4,5}VV$: 0.12, 0.19, 0.59.

На Рисунке 6.14 представлены панорамные СТМ-изображения поверхности Ag(100), полученные при последовательной адсорбции молекулярного йода. На СТМ-изображении из Рисунка 6.14а видно, что помимо атомных террас, разделенных одноатомными ступеньками, на поверхности появляются 2D островки йодида серебра. По мере увеличения степени покрытия йодом, площадь, занимаемая островками растет, в то время как их высота ($\approx 4.5 \text{ \AA}$) остается неизменной. При соотношении оже-пиков йода $M_{4,5}VV$ и серебра $M_{4,5}VV$, равным 0.19, приблизительно половина поверхности занята пленкой йодида (Рисунок 6.14б). При

веденные СТМ-данные указывают на то, что рост йодида серебра на поверхности Ag(100) на начальной стадии можно характеризовать как двумерный. На Рисунке 6.14в показано СТМ изображение, соответствующее сплошной многослойной пленке AgI. Кроме террас, покрытых слоем AgI, на изображении видны светлые объекты высотой $\approx 35 \text{ \AA}$, которые можно интерпретировать как 3D кристаллиты AgI. Возможно, на этой стадии происходит изменение типа роста с послойного на островковый.

6.2.1.2. Атомная структура пленки йодида серебра

На Рисунке 6.15а представлено СТМ-изображение островка йодида серебра, записанное с атомным разрешением. Из увеличенного фрагмента, показанного на вставке, следует, что атомная структура на поверхности острова приблизительно соответствует гексагональной решетке. Помимо атомной модуляции на СТМ-изображении острова AgI видна отчетливая сверхструктура с периодами вдоль направлений [001] и [010], равными 52 \AA and 8 \AA .

СТМ-изображение, представленное на Рисунке 6.15б, содержит как область с монослоем йода, так и фрагмент островка AgI. Считая параметры решетки монослоя известными, по данному СТМ-изображению можно определить структурные параметры для решетки йодида серебра. Монослой йода описывается квадратной решеткой с (2×2) с ближайшим межатомным расстоянием 4.09 \AA .

Анализ СТМ-изображения показал, что одно из направлений плотноупакованных атомных рядов AgI параллельно направлению плотноупакованных атомных рядов в хемосорбированном монослое и, соответственно, направлению [001] подложки. Для точного определения параметров решетки йодида серебра было использовано фурье-преобразование СТМ-изображений. Фурье образ СТМ-изображения поверхности йодида серебра (см. вставку внизу Рисунка 6.15б) содержит шесть главных пятен, образующих несколько искаженный гексагон. Дополнительные четыре пятна связаны с отчетливой сверхструктурой, наблюдаемой в СТМ.

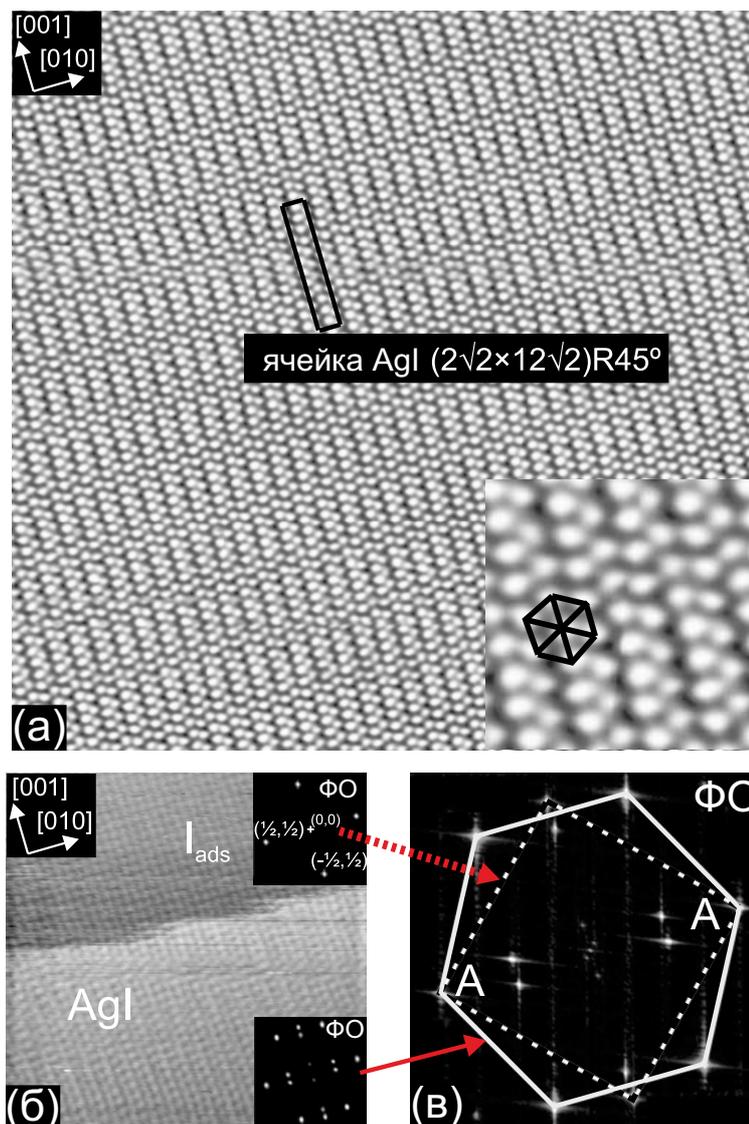


Рисунок 6.15. (а) СТМ-изображение ($277 \times 277 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.23 \text{ нА}$, $U_s = -250 \text{ мВ}$) поверхности островка AgI. На вставке показан увеличенный фрагмент и обозначена гексагональная решетка. (б) СТМ-изображение ($159 \times 159 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -250 \text{ мВ}$) демонстрирующее край островка AgI и фрагмент террасы, покрытой монослоем со структурой $c(2 \times 2)$. На вставке в верхнем правом углу показан фурье-образ СТМ-изображения от области с монослоем хлора, а на вставке в левом верхнем углу представлен фурье-образ СТМ-изображения от островка AgI. (в) Наложение фурье-образов от областей с монослоем $c(2 \times 2)$ и AgI.

Фурье-образ СТМ-изображения от хемосорбированного монослоя содержит четыре пятна, соответствующие структуре $c(2 \times 2)$ (см. вставку вверху справа на Рисунке 6.15б). На Рисунке 6.15в представлена суперпозиция фурье-образов от монослоя и йодида. Согласно Рисунку 6.15в, гексагон и квадрат пересекаются в двух точках, обозначенных буквами «А». Данное наблюдение означает, что рас-

стояния между атомными рядами в AgI и хемосорбированном йоде в направлении [010] одинаковы и равны 4.09 Å. Как следствие, было установлено, что йодид серебра описывается квазигексагональной решеткой с параметрами 4.33 Å, 4.62 Å, 4.62 Å. Кроме того, было установлено, что сверхструктура на поверхности йодида серебра может быть описана решеткой $(2\sqrt{2} \times p\sqrt{2})R45^\circ$, где $p \approx 12.0 \pm 0.5$.

6.2.1.3. ТФП-моделирование пленки AgI на грани Ag(100)

Теоретическое рассмотрение структуры йодида серебра на грани Ag(100) требует построения структурной модели. Сначала следует обратиться к структуре объемного кристалла AgI. При нормальных условиях AgI может существовать в двух формах: β -фаза (структура типа вюрцита, $a=4.580$ Å, $c=7.494$ Å [209]) и γ -фаза (структура типа цинковой обманки, $a=6.473$ Å [209]). β -фаза в направлении $\langle 0001 \rangle$ и γ -фаза в направлении $\langle 111 \rangle$ содержат последовательности гексагональных бислоев Ag-I. Неприводимая ячейка для β -фазы AgI содержит два бислоя, а для γ -фазы AgI – три бислоя (см. Рисунок 6.16а,б).

Отметим, что расстояния между плоскостями серебра и йода в пределах одного бислоя равны 0.94 Å, а расстояния между бислоями (2.81 Å) одинаковы с точностью до 0.01 Å для обеих фаз. Также очень близки межатомные расстояния в плоскости (0001) для β -фазы (4.580 Å) и в плоскости (111) для γ -фазы (4.577 Å) [209].

Из Рисунка 6.16в видно, что проекции положений всех атомов на гексагональные плоскости (0001) для β -AgI и (111) для γ -AgI можно распределить по 3 положениям 1, 2 и 3. Следовательно, для обозначения гексагонального слоя, состоящего из атомов типа X (I или Ag) занимающих позиции y , можно использовать обозначение X^y . Тогда структуру β -AgI можно записать как $-(Ag^1I^2 - Ag^2I^1) - \dots$, что означает, что неприводимая ячейка состоит из двух бислоев Ag-I и вдоль оси z в первом бислое атомы серебра занимают позицию 1, а атомы йода - 2, во втором бислое атомы серебра занимают позицию 2, а атомы йода – 1. Тире обозначает пе-

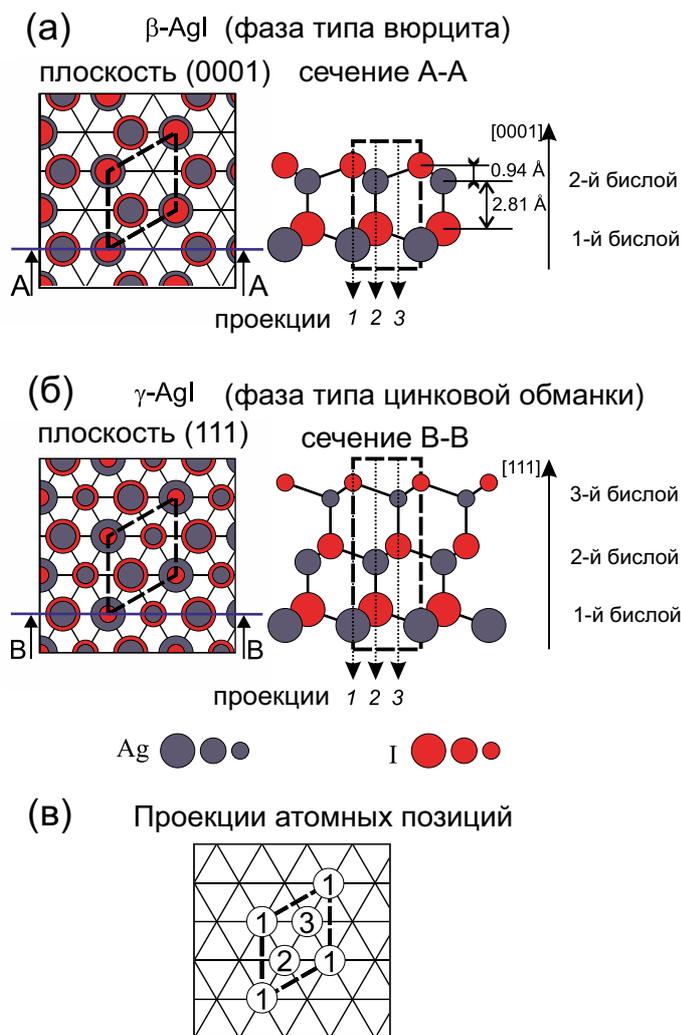


Рисунок 6.16. Атомная структура AgI: (а) β -AgI; (б) γ -AgI; (в) определение положений у (1, 2, 3), используемых для идентификации проекций атомных позиций. Пунктирной линией показана неприводимая ячейка йодида серебра.

реход от одного бислоя к другому. Аналогично можно записать структуру γ -AgI:
 $-(Ag^1I^2 - Ag^2I^3 - Ag^3I^1) - \dots$

Поскольку структура и последовательность слоев в тонкой островковой пленке и в объемном кристалле AgI могут отличаться, для построения стартовой модели для ТФП-моделирования важным является выбор числа бислоев Ag-I, а также их взаимное расположение.

По результатам измерений, проведенных на серии СТМ-изображений, содержащих как монослой, так и островки йодида, было установлено, что высота островков варьируется от 4.0 до 4.5 Å в зависимости от напряжения на образце. Строго говоря данное значение не несет информацию о реальной высоте остров-

ка йодида ввиду различий в электронной структуре AgI и хемосорбированного йода. Различие в электронной структуре является причиной того, что высота островков на СТМ-изображениях для тонких пленок изоляторов или широкозонных полупроводников (таких как AgI) систематически недооцениваются [325].

Дополнительную информацию о высоте островков можно получить из СТМ-изображения для многослойной пленки AgI (Рисунок 6.16в). Измерения минимальной высоты ступеньки на Рисунке 6.16в показали значение $\approx 7.5 \text{ \AA}$, что соответствует толщине пленки в два бислоя [209]. На основании этого наблюдения разумно сделать предположение, что увеличение толщины пленки происходит за счет добавления не более двух бислоев. Это замечание позволяет ограничить максимальную толщину островка AgI до двух бислоев, тем самым уменьшая количество моделей, которые нужно протестировать.

Для корректного описания сверхструктуры, наблюдаемой на СТМ-кадрах, необходимо, помимо слоя AgI, учитывать подложку и возможный интерфейсный слой. Для моделирования подложки Ag(100) использовалась пластина, состоящая из трех атомных слоев. На основании данных факторного анализа было установлено, что в качестве интерфейсного слоя можно использовать монослой йода в структуре $c(2 \times 2)$. Перед выполнением расчетов идеальная решетка AgI серебра была несколько искажена, чтобы соответствовать ячейке $(2\sqrt{2} \times 12\sqrt{2})R45^\circ$, в соответствии с экспериментальными данными на определенной на основе экспериментальных данных СТМ на Рисунке 6.15.

Для установления атомной структуры пленки йодида серебра с использованием ТФП-расчетов, был протестирован ряд начальных конфигураций (А–К), представленных в Таблице 6.2. Для идентификации конфигураций используются обозначения из Рисунка 6.16.

Были протестированы модели роста пленки йодида серебра на подложке Ag(100), в которых слой AgI моделировался одним, полутора, двумя бислоями Ag–I в различных комбинациях, а также присутствовал или отсутствовал интерфейс в структуре $c(2 \times 2)$. Следует отметить, что во всех конфигурациях, пред-

Таблица 6.2. Структурные модели йодида серебра, которые тестировались в ходе ТФП-расчетов. Для каждого случая приведены значения энергий формирования (E_{form}).

Модель	Наличие слоя $c(2 \times 2)$	Начальная конфигурация	E_{form} , эВ
2 бислоя			
A	да	$Ag(100)-I_{c(2 \times 2)}-Ag^1I^2-Ag^2I^1$ (типа β -AgI)	-2.81
B	да	$Ag(100)-I_{c(2 \times 2)}-Ag^1I^2-Ag^2I^3$ (типа γ -AgI)	-2.65
C	да	$Ag(100)-I_{c(2 \times 2)}-Ag^1-I^1Ag^2-I^2$	-2.05
D	нет	$Ag(100)-Ag^1I^2-Ag^2I^1$ (типа β -AgI)	-1.72
E	нет	$Ag(100)-Ag^1I^2-Ag^2I^3$ (типа γ -AgI)	-1.68
F	нет	$Ag(100)-Ag^1-I^1Ag^2-I^2$	-1.05
1.5 бислоя			
G	да	$Ag(100)-I_{c(2 \times 2)}-I^1-Ag^1I^2$	-2.03
H	да	$Ag(100)-I_{c(2 \times 2)}-I^1Ag^2-I^2$	-2.19
I	нет	$Ag(100)-I^1-Ag^1I^2$	-1.87
J	нет	$Ag(100)-I^1Ag^2-I^2$	-
1 бислоя			
K	да	$Ag(100)-I_{c(2 \times 2)}-Ag^1I^2$	-2.01

ставленных в Таблице 6.2, верхний AgI составлен из атомов йода.

Оптимизация координат, проведенная для модели A (два бислоя в структуре типа вюрцита, расположенных над монослоем йода $c(2 \times 2)$), приводит к значительным изменениям в исходной конфигурации, а именно, к переворачиванию нижнего бислоя. В результате формируется структура типа «сэндвича», в которой внутри расположены две спаренные плоскости из атомов серебра, а верхняя и нижняя плоскости состоят из атомов йода (Рисунок 6.17). Все четыре атомные плоскости

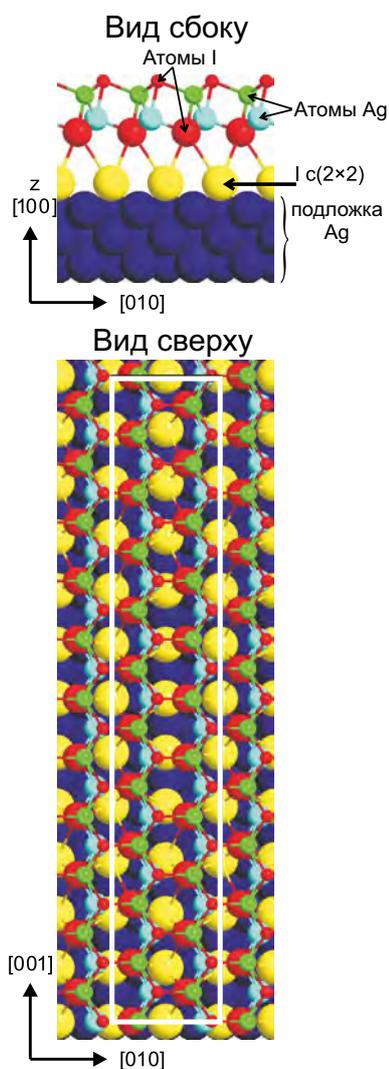


Рисунок 6.17. Финальная модель «сэндвича» для пленки AgI на грани Ag(100), предложенная на основе результатов ТФП-вычислений.

в полученной структуре очень близки к идеальным плоскостям, так как отклонения атомных координат для атомов, принадлежащих одной плоскости (как I, так и Ag), не превышают 0.1 \AA . Атомная структура каждой плоскости описывается квазигексагональной решеткой. Плотнупакованные атомные ряды, параллельные направлению $[001]$ подложки также остаются прямыми с точностью до 0.1 \AA .

Оптимизация координат для атомных конфигураций В, I, К не приводила к существенным изменениям в атомной структуре: изменений последовательности плоскостей не происходило и атомные слои оставались плоскими с точностью до 0.6 \AA .

В другом случае, оптимизация координат для начальных конфигураций С, D,

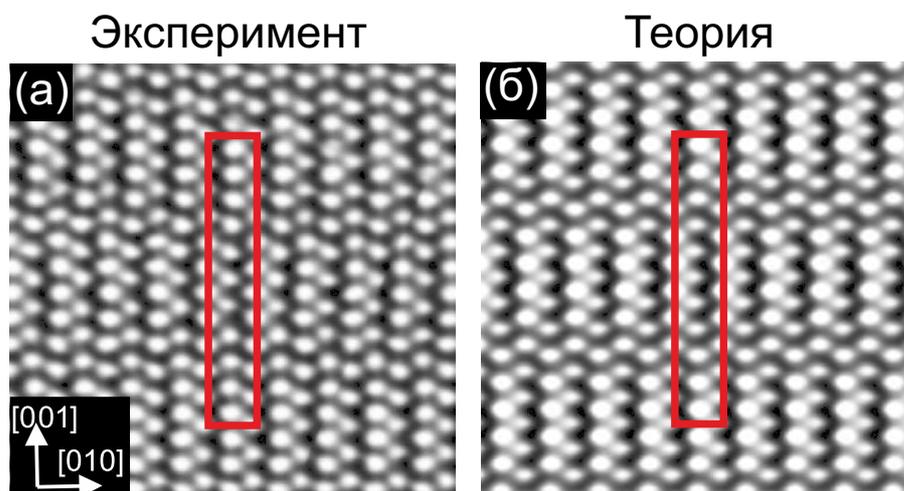


Рисунок 6.18. (а) Фрагмент экспериментального СТМ-изображения поверхности AgI ($U_s = -260$ мэВ) (б) Теоретическое СТМ изображение пленки AgI, полученное для модели «сэндвича».

Е, F, G, H приводила к значительным искажениям в структуре – изгибам атомных слоев (отклонения от плоскости больше 1 \AA) и разупорядочению атомной структуры, что не соответствует СТМ-данным. Оптимизация конфигурации J приводила к потере упорядоченности в верхнем слое и структурной нестабильности.

Следует отметить, что помимо описанных выше конфигураций были протестированы модели, в которых верхний слой AgI состоял из атомов серебра. Они отличаются от моделей А–К тем, что в них последовательность плоскостей Ag и I инвертирована. Для большинства моделей с верхним слоем из атомов серебра оптимизация координат приводила к формированию неупорядоченных структур, причем энергетически они оказались менее выгодными, чем конфигурации А–I и К. Исключения составляют две конфигурации: $\text{Ag}(100)\text{-I}_{c2 \times 2}\text{-I}^1\text{Ag}^2\text{-I}^2\text{Ag}^1$ (два бислоя в типа вюрцита над монослоем со структурой $c(2 \times 2)$), а также модель с начальной структурой $\text{Ag}(100)\text{-I}_{c2 \times 2}\text{-I}^1\text{Ag}^2$ (один бислой над монослоем со структурой $c(2 \times 2)$). Для первой из них верхний слой из атомов серебра опустился ниже верхней плоскости из атомов йода, сформировав структуру типа «сэндвича» (такой же, как и модель А). Во второй конфигурации слои йода и серебра поменялись местами, и структура пришла к ранее рассмотренной модели К. Следует также отметить, что для всех исследованных конфигураций, содержащих интерфейс из

атомов йода, отклонение его структуры от решетки $c(2 \times 2)$ было незначительным.

В Таблице 6.2 приведены энергии формирования для всех рассмотренных конфигураций. Структура типа «сэндвича» оказалась наиболее энергетически выгодной. Для того, чтобы подтвердить, что именно она реализуется на практике для всех из оптимизированных конфигураций были построены теоретические СТМ-изображения в рамках подхода *Терсоффа-Хаманна* [159] (при этом интегрировалась электронная плотность в диапазоне от -0.4 до 0 эВ).

Оказалось, что наилучшее согласие между теоретическим и экспериментальным СТМ-изображениями достигается именно для модели «сэндвича» (Рисунок 6.18). Действительно, в этом случае теоретическое СТМ-изображение полностью воспроизводит детали экспериментального. Следует также отметить, что визуально заметное спаривание атомов как на теоретическом, так и экспериментальном СТМ-изображениях является электронным эффектом, так как положения атомов остаются неизменными.

Заключение к ГЛАВЕ 6

Таким образом, в данной ГЛАВЕ было установлено, что при адсорбции галогенов на металлы происходит формирование специфических поверхностных галогенидных фаз, структура и свойства которых отличаются от свойств соответствующих объемных кристаллов. Было установлено, что поверхностные галогенидные фазы могут быть как локальными (случай $\text{AuCl}_2/\text{Au}(111)$ и $\text{Ag}_3\text{Cl}_7/\text{Ag}(111)$), так и двумерными (случай $\text{AgI}/\text{Ag}(100)$). Ниже приведены детальные выводы по каждой из систем.

Cl/Au(111). Установлено, что после заполнения поверхности Au(111) слоем хемосорбированного хлора со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ происходит формирование поверхностного хлорида золота в виде квазимолекул AuCl_2 . Количество квазимолекул на поверхности Au(111) увеличивается по мере дальнейшей адсорбции хлора. В насыщении квазимолекулы формируют упорядоченную структуру типа «пчелиных сот» с решеткой $\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 1 & 5 \end{pmatrix}$. Было установлено, что каждое кольцо структуры «пчелиных сот» состоит из шести димеров $(\text{AuCl}_2)_2$. Два дополнительных атома хлора находятся внутри колец и занимают положения г.ц.к. и г.п.у., соответственно.

Cl/Ag(111). В ходе исследований описан новый тип объектов - кластеры поверхностного хлорида серебра Ag_3Cl_7 , которые ранее никогда не обсуждались в литературе для системы Cl/Ag. Установлено, что процесс формирования окончательной структуры хлора на поверхности Ag(111) самосогласован. Другими словами, атомы серебра, извлеченные из подложки в процессе реконструкции типа (3×3) , участвуют в образовании кластеров на границах между соседними (3×3) доменами.

I/Ag(100). Установлено, что пленка AgI минимальной толщины на грани Ag(100) имеет необычную атомную структуру типа «сэндвича», которая отличается от объемной. В этой связи, такую пленку можно отнести к поверхностным галогенидам. Однако, в случае системы AgI/Ag(100) такой поверхностный галогенид является двумерным, а не локальным объектом, как в случае систем Cl/Ag(111) и Cl/Au(111).

Результаты данной главы опубликованы в работах [109, 247, 255, 300, 302, 303, 320, 326–328].

Заключение

1. На примере адсорбции хлора на поверхность Ag(111) установлено, что механизм сжатия соразмерной решетки ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° (переход соразмерная-несоразмерная фаза) включает в себя формирование краудионов и их конденсацию в сверхплотные линейные доменные стенки. Показано, что подобный механизм может быть общим и определять фазовые переходы в слое галогенов на гранях (111) г.ц.к. металлов.

2. Модель линейных доменных стенок описывает процесс сжатия решетки галогенов на грани (110) г.ц.к. металлов в том случае, если предпочтительным местом адсорбции галогена является положение между четырьмя атомами подложки (I/Cu(110), I/Ag(110)). Если наиболее выгодным местом адсорбции является короткое мостиковое положение, то сжатие решетки галогена происходит в результате реконструкционных переходов (Cl/Cu(110)).

3. На грани (100) г.ц.к. металлов сжатие соразмерной решетки галогенов реализуется только при значительном превышении расстояния галоген-галоген в исходной соразмерной структуре над диаметром Ван-дер-Ваальса галогена (случай I/Cu(100)). Установлено, что в этом случае сжатие происходит за счет серии фазовых переходов первого и второго рода, включая 2D плавление.

4. Установлено, что на грани Ag(111) после насыщения простого хемосорбированного слоя хлора происходит реконструкция и формирование фазы (3×3) в виде массива антифазных доменов размером 15-30 Å. Предложена и теоретически обоснована модель реконструкции (3×3).

5. Установлено, что после формирования хемосорбированного слоя галогенов, для ряда систем (Cl/Au(111), Cl/Ag(111), I/Cu(111), I/Ag(111), I/Ag(100)) происходит формирование поверхностных галогенидов, структура и стехиометрия которых отличается от соответствующих объемных соединений.

6. Установлено, что структуры, формируемые атомами галогенов на поверхности г.ц.к. металлов на субмонослойной стадии адсорбции, обусловлены непря-

мыми взаимодействиями между атомами галогенов через подложку. В частности, на начальной стадии адсорбции хлора на гранях (111) г.ц.к. металлов (Ag, Cu, Au) происходит формирование квазиодномерных цепочечных структур с расстояниями между атомами хлора меньшими, чем в двумерной структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, имеющей большую плотность.

Список сокращений и условных обозначений

AES (Auger Electron Spectroscopy)	— электронная оже-спектроскопия (ЭОС)
DFT (Density Functional Theory)	— теория функционала плотности (ТФП)
DW (Domain wall)	— доменная стенка (ДС)
FT (Fourier Transformation)	— фурье-образ (ФО)
EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)	— протяженная тонкая структура в спектрах рентгеновского поглощения (ПТССРП)
LEED (Low Energy Electron Diffraction)	— дифракция медленных электронов (ДМЭ)
PDOS (Partial Density of States)	— парциальная плотность электронных состояний (ПДОС)
LDOS (Local Density of States)	— локальная плотность электронных состояний (ЛДОС)
TDS (Thermal Desorption Spectroscopy)	— термодесорбционная спектроскопия (ТДС)
STM (Scanning Tunneling Microscopy)	— сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)
STS (Scanning Tunneling Spectroscopy)	— сканирующая туннельная спектроскопия (СТС)
XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)	— рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)
UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)	— ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС)

Список литературы

1. Люксютов, И. Ф. Двумерные кристаллы [Текст] / И. Ф. Люксютов, А. Г. Наумовец, В. Л. Покровский. — Киев : Наукова Думка, 1988. — 220 с.
2. Bak, P. Commensurate phases, incommensurate phases and the devil's staircase [Текст] / P. Bak // Rep. Prog. Phys. — 1982. — Т. 45. — С. 587–629.
3. Persson, B. N. J. Ordered structures and phase transitions in adsorbed layers [Text] / B. N. J. Persson // Surf. Sci. Rep. — 1992. — Vol. 15. — P. 1–135.
4. Patrykiewicz, A. Phase transitions in adsorbed layers formed on crystals of square and rectangular surface lattice [Text] / A. Patrykiewicz, S. Sokolowski, K. Binder // Surf. Sci. Rep. — 2000. — Vol. 37. — P. 207–344.
5. Rotational transition of incommensurate Kr monolayers on Graphite [Text] / K. L. D'Amico, D. E. Moncton, E. D. Specht [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1984. — Vol. 53. — P. 2250–2253.
6. Symmetry breaking commensurate-incommensurate transition of monolayer Xe physisorbed on Pt(111) [Text] / K. Kern, R. David, P. Zeppenfeld [et al.] // Solid State Commun. — 1987. — Vol. 62. — P. 391 – 394.
7. Cui, J. Low-energy electron diffraction study of incommensurate H₂, HD, and D₂ monolayers physisorbed on graphite [Text] / J. Cui, S. C. Fain // Phys. Rev. B. — 1989. — Vol. 39. — P. 8628–8642.
8. Weiss, P. S. Adsorption and accommodation of Xe on Pt{111} [Text] / P. S. Weiss, D. M. Eigler // Phys. Rev. Lett. — 1992. — Vol. 69. — P. 2240–2243.
9. Zeppenfeld, P. Interaction of xenon at surface steps [Text] / P. Zeppenfeld, S. Horch, G. Comsa // Phys. Rev. Lett. — 1994. — Vol. 73. — P. 1259–1262.
10. Jones, R. G. Halogen adsorption on solid surfaces [Text] / R. G. Jones // Prog. Surf. Sci. — 1988. — Vol. 27. — P. 25–160.
11. Samorjai, G. A. Adsorbed Monolayers on Solid Surfaces [Текст] / G. A. Samorjai, M. A. Van Hove. — Berlin : Springer, 1979.
12. Roelofs, L. D. Phase transitions and kinetics of ordering [Text] / L. D. Roelofs //

- Handbook of Surface Science / Ed. by W. N. Unertl. — Amsterdam : Elsevier Science B.V., 1996. — P. 713–807.
13. Roelofs, L. D. Two-dimensional phases in chemisorbed systems [Text] / L. D. Roelofs, P. J. Estrup // Surf. Sci. — 1983. — Vol. 125. — P. 51–73.
 14. Зенгуил, Э. Физика поверхности [Текст] / Э. Зенгуил. — М. : Мир, 1990. — 536 с.
 15. Браун, О. М. Взаимодействие между частицами, адсорбированными на поверхности металлов [Текст] / О. М. Браун, В. К. Медведев // УФН. — 1989. — Т. 157, № 4. — С. 631–666.
 16. Einstein, T. L. Theory of indirect interaction between chemisorbed atoms [Text] / T. L. Einstein // CRC Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci. — 1978. — Vol. 7. — P. 261–288.
 17. Ландау, Л. Д. Статистическая физика. Ч. 1. [Текст] / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — [Б. м.] : Наука, 1976. — 583 с.
 18. Bauer, E. Phase transitions on single crystal surfaces and in chemisorbed layers [Text] / E. Bauer // Structure and Dynamics of Surfaces II, Topics in Current Physics / Ed. by W. Schommers, P. von Blanckenhagen. — Berlin : Springer, 1987. — Vol. 43. — P. 115–179.
 19. Phase diagram and phase transitions of Krypton on graphite in the extended monolayer regime [Text] / E. D. Specht, A. Mak, C. Peters [et al.] // Z. Phys. B. — 1988. — Vol. 69. — P. 347–377.
 20. Kern, K. Modulated structures of adsorbed rare gas monolayers [Text] / K. Kern, G. Comsa // Phase Transitions in Surface Films 2 / Ed. by H. Taub, G. Torzo, H. J. Lauter, S. C. Fain Jr. — New York : Plenum Press, 1991. — P. 41–65.
 21. Бэкстер, Р. Точно решаемые модели в статистической механике [Текст] / Р. Бэкстер. — М. : Мир, 1985. — 486 с.
 22. Френкель, . И. К теории пластической деформации. Ч. I [Текст] / Я. И. Френкель, Т. А. Конторова // ЖЭТФ. — 1938. — Т. 8, № 1. — С. 89–95.
 23. Покровский, В. Теория двумерных низкоразмерных кристаллов [Текст] /

- В.Л. Покровский, А. Л. Талапов // ЖЭТФ. — 1980. — Т. 78. — С. 269–295.
24. Dislocations and the commensurate-incommensurate transition in two dimensions [Text] / S. N. Coppersmith, D. S. Fisher, B. I. Halperin [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1981. — Vol. 46. — P. 549–552.
 25. Kosterlitz, J. M. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems [Text] / J. M. Kosterlitz, D. J. Thouless // J. Phys. C. — 1973. — Vol. 6. — P. 1181–1203.
 26. Nelson, D. R. Dislocation-mediated melting in two dimensions [Text] / D. R. Nelson, B. I. Halperin // Phys. Rev. B. — 1979. — Vol. 19. — P. 2457–2484.
 27. Kern, K. Physisorbed Rare Gas Adlayers [Text] / K. Kern, G. Comsa // Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII / Ed. by R. Vanselow, R. F. Howe. — Berlin : Springer, 1988. — P. 65–108.
 28. Bartelt, N. C. Theory and feasibility of using low-energy electron diffraction to study specific-heat anomalies at surface phase transitions [Text] / N. C. Bartelt, T. L. Einstein, L. D. Roelofs // Phys. Rev. B. — 1985. — Vol. 32. — P. 2993–3002.
 29. Critical exponents of a four-state potts chemisorbed overlayer: $p(2 \times 2)$: Oxygen on Ni(111) [Text] / L. D. Roelofs, A. R. Kortan, T. L. Einstein, R. L. Park // Phys. Rev. Lett. — 1981. — Vol. 46. — P. 1465–1468.
 30. Quantitative determination of adsorbate-adsorbate interactions [Text] / L. Österlund, M. Ø. Pedersen, I. Stensgaard [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1999. — Vol. 83. — P. 4812–4815.
 31. Creation of an atomic superlattice by immersing metallic adatoms in a two-dimensional electron sea [Text] / F. Silly, M. Pivetta, M. Ternes [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2004. — Vol. 92. — P. 016101(1)–016101(4).
 32. Melting of two-dimensional adatom superlattices stabilized by long-range electronic interactions [Text] / N. N. Negulyaev, V. S. Stepanyuk, L. Niebergall [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2009. — Vol. 102. — P. 246102(1)–246102(4).
 33. Биндер, К. Общие вопросы теории и техники статистического моделирования методом Монте-Карло. Методы Монте-Карло в статистической физике

- [Текст] / К. Биндер. — М. : Мир, 1982. — 400 с.
34. Lazo, C. Phase diagram of oxygen adsorbed on Ni(111) and thermodynamic properties from first-principles [Text] / C. Lazo, F. J. Keil // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 79. — P. 245418(1)–245418(18).
 35. Horch, S. A scanning tunneling microscopy study of the adsorption of Xe on Pt(111) up to one monolayer [Text] / S. Horch, P. Zeppenfeld, G. A. Comsa // *Appl. Phys. A.* — 1995. — Vol. 60. — P. 147–153.
 36. Physisorbed rare-gas monolayers: Evidence for domain-wall tilting [Text] / B. Grimm, H. Hovel, M. Pollmann, B. Reihl // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Vol. 83. — P. 991–994.
 37. Dennert, R. Ordered phases and phase diagram of sulphur adsorbed on Ru(001) [Text] / R. Dennert, M. Sokolowski, H. Pfnür // *Surf. Sci.* — 1992. — Vol. 271. — P. 1–20.
 38. Determination of iodine adlayer structures on Au(111) by scanning tunneling microscopy [Text] / L. Huang, P. Zeppenfeld, S. Horch, G. Comsa // *J. Chem. Phys.* — 1997. — Vol. 107. — P. 585–591.
 39. Structure and phases of the Au(001) surface - X-ray-scattering measurements [Text] / D. M. Zehner, S. G. Mochrie, B. M. Ocko, D. Gibbs // *J. Vac. Sci. Techn. A.* — 1991. — Vol. 9. — P. 1861–1867.
 40. Debe, M. K. The clean thermally induced $W\{001\}(1 \times 1) \rightarrow (\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ surface structure transition and its crystallography [Text] / M. K. Debe, D. A. King // *Surf. Sci.* — 1979. — Vol. 81. — P. 193–237.
 41. Felter, T. E. Phase transition on Mo(100) and W(100) surfaces [Text] / T. E. Felter, R. A. Barker, P. J. Estrup // *Phys. Rev. Lett.* — 1977. — Vol. 38. — P. 1138–1141.
 42. Titmuss, S. Reconstruction of clean and adsorbate-covered metal surfaces [Text] / S. Titmuss, A. Wander, D. A. King // *Chem. Rev.* — 1996. — Vol. 96. — P. 1291–1305.
 43. Haneman, D. Surfaces of silicon [Text] / D. Haneman // *Rep. Prog. Phys.* — 1987. — Vol. 50. — P. 1045–1086.

44. Ohtake, A. Surface reconstructions on GaAs(001) [Text] / A. Ohtake // Surf. Sci. Rep. — 2008. — Vol. 63. — P. 295–327.
45. Arsenic-rich GaAs(001) surface structure [Text] / V. P. LaBella, M. R. Krause, Z. Ding, P. M. Thibago // Surf. Sci. Rep. — 2005. — Vol. 60. — P. 1–53.
46. Itoh, M. Atomic-scale homoepitaxial growth simulations of reconstructed III-V surfaces [Text] / M. Itoh // Prog. Surf. Sci. — 2001. — Vol. 66. — P. 53–153.
47. Woodruff, D. P. Adsorbate-induced reconstruction of surfaces: an atomistic alternative to microscopic faceting? [Text] / D. P. Woodruff // J. Phys. Condens. Matter. — 1994. — Vol. 6. — P. 6067–6094.
48. Mascaraque, A. Reversible structural phase transitions in semiconductor and metal/semiconductor surfaces [Text] / A. Mascaraque, E. G. Michel // J. Phys. Condens. Matter. — 2002. — Vol. 14. — P. 6005–6035.
49. Direct observation of a surface charge density wave [Text] / J. M. Carpinelli, H. H. Weitering, E. W. Plummer, R. Stumpf // Nature. — 1996. — Vol. 381. — P. 398–400.
50. Surface charge ordering transition: α phase of Sn/Ge(111) [Text] / J. M. Carpinelli, H. H. Weitering, M. Bartkowiak [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1997. — Vol. 79. — P. 2859–2862.
51. Altman, E. I. Adsorbed Layers on Surfaces. Part 1: Adsorption on Surfaces and Surface Diffusion of Adsorbates [Text] / E. I. Altman // The Adsorption of Halogens on Metal and Semiconductor Surfaces / Ed. by H. P. Bonzel. — Berlin : Springer, 2001. — Vol. 42A1. — P. 420–442.
52. Андрюшечкин, Б. В. Химические и структурные превращения поверхности меди в реакции хлорирования [Текст] / Б. В. Андрюшечкин, К. Н. Ельцов // Труды ИОФАН. — 2003. — Т. 59. — С. 106–133.
53. Reversible coverage-dependent $\text{Cu} + \text{Cl}_{ads} \rightarrow \text{CuCl}$ transition on Cu(111)/Cl₂ surface. [Text] / K. N. Eltsov, G. Ya. Zueva, A. N. Klimov [et al.] // Surf. Sci. — 1991. — Vol. 251/252. — P. 753–758.
54. Andryushechkin, B. V. Atomic scale study of CuI film nucleation on copper under

- molecular iodine action [Text] / B. V. Andryushechkin, K. N. Eltsov, V. M. Shevlyuga // e-J. Surf. Sci. Nanotech. — 2004. — Vol. 2. — P. 234–240.
55. Malinowski, E. R. *Factor Analysis in Chemistry*, Wiley, New York [Text] / E. R. Malinowski, D. G. Howery. — [S. l. : s. n.], 1980.
56. Gaarenstroom, S. W. Application of auger line shapes and factor analysis to characterize a metal-ceramic interfacial reaction [Text] / S. W. Gaarenstroom // J. Vac. Sci. Technol. — 1982. — Vol. 20. — P. 458–461.
57. Goddard, P. J. Adsorption-desorption properties and surface structural chemistry of chlorine on Cu(111) and Ag(111) [Text] / P. J. Goddard, R. M. Lambert // Surf. Sci. — 1977. — Vol. 67. — P. 180–194.
58. Shard, A. G. Chlorine adsorption on silver (111) at low temperatures [Text] / A. G. Shard, V. R. Dhanak // J. Phys. Chem. B. — 2000. — Vol. 104. — P. 2743–2748.
59. Bardi, U. LEED, AES and thermal-desorption study of iodine chemisorption on the silver(100), silver(111) and silver(110) faces [Text] / U. Bardi, G. Rovida // Surf. Sci. — 1983. — Vol. 128. — P. 145–168.
60. Jones, R. G. Bromine adsorption on Cu(111) [Text] / R. G. Jones, M. Kadodwala // Surf. Sci. — 1997. — Vol. 370. — P. L219–L225.
61. Batina, N. Atomic level characterization of the iodine-modified Au(111) electrode surface in perchloric acid solution by in-situ STM and ex-situ LEED [Text] / N. Batina, T. Yamada, K. Itaya // Langmuir. — 1996. — Vol. 11. — P. 4568–4576.
62. Holmes, D. J. Observation of a low-temperature incommensurate Ag(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° -Br phase [Text] / D. J. Holmes, N. Panagiotides, D. A. King // Surf. Sci. — 1989. — Vol. 222. — P. 285–295.
63. Cochran, S. A. The chemisorption of iodine on gold [Text] / S. A. Cochran, H. H. Farrell // Surf. Sci. — 1980. — Vol. 95. — P. 359–366.
64. Erley, W. Chlorine adsorption on Ni(111) [Text] / W. Erley, H. Wagner // Surf. Sci. — 1977. — Vol. 66. — P. 371–375.
65. LEED study of chlorine chemisorption on the silver (111) surface [Text] / G. Ro-

- vida, F. Pratesi, M. Maglietta, E. Ferroni // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1974. — Vol. 13, no. S2. — P. 117–120.
66. Shard, A. G. Structures of chlorine on palladium (111) [Text] / A. G. Shard, V. R. Dhanak, A. Santoni // *Surf. Sci.* — 2000. — Vol. 445. — P. 309–314.
67. Schennach, R. Chlorine adsorption on Pt(111) and Pt(110) [Text] / R. Schennach, E. Bechtold // *Surf. Sci.* — 1997. — Vol. 380. — P. 9–16.
68. Cox, M. P. Structural and kinetic aspects of the rhodium-chlorine system - chlorine chemisorption and surface chloride formation on Rh(111) [Text] / M. P. Cox, R. M. Lambert // *Surf. Sci.* — 1981. — Vol. 107. — P. 547–561.
69. Ordered ionic layers formed on platinum (111) from aqueous solutions [Text] / J. L. Stickney, S. D. Rosasco, G. N. Salaita, A. T. Hubbard // *Langmuir.* — 1985. — Vol. 1. — P. 66–71.
70. den Nijs, M. The Domain Wall Theory of Two-dimensional Commensurate-Incommensurate Phase Transitions [Text] / M. den Nijs // *Phase Transitions and Critical Phenomena, Vol. 12* / Ed. by C. Domb, J.L. Lebowitz. — New York : Academic Press, 1988. — P. 219–333.
71. Neutron-diffraction study of the commensurate-incommensurate phase transition of deuterium monolayers physisorbed on graphite [Text] / H. Freimuth, H. Wiechert, H. P. Schildberg, H. J. Lauter // *Phys. Rev. B.* — 1990. — Vol. 42. — P. 587–603.
72. STM of the Cu(111)1×1 surface and its exposure to chlorine and sulfur [Text] / K. Motai, T. Hashizume, H. Lu [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* — 1993. — Vol. 67. — P. 246–251.
73. Bowker, M. The adsorption of chlorine and chloridation of Ag(111) [Text] / M. Bowker, K. C. Waugh // *Surf. Sci.* — 1983. — Vol. 134. — P. 639–664.
74. Rovida, G. Chlorine monolayers on the low-index faces of silver [Text] / G. Rovida, F. Pratesi // *Surf. Sci.* — 1975. — Vol. 51. — P. 270–282.
75. Tu, Y. Y. Chlorine adsorption on silver surfaces [Text] / Y. Y. Tu, J. M. Blakely // *J. Vac. Sci. Technol.* — 1978. — Vol. 15. — P. 563–567.

76. Chlorine on Ag(111): the intermediate coverage case [Text] / K. Wu, D. Wang, J. Deng [et al.] // Surf. Sci. — 1992. — Vol. 264. — P. 249–259.
77. Endo, O. Scanning tunneling microscope study of bromine adsorbed on the Ag(111) surface [Text] / O. Endo, H. Kondoh, T. Ohta // Surf. Sci. — 1999. — Vol. 441. — P. L924–L930.
78. Shard, A. G. Structures of chlorine on palladium (111) [Text] / A. G. Shard, V. R. Dhanak, A. Santoni // Surf. Sci. — 2000. — Vol. 445. — P. 309–314.
79. Erley, W. Chlorine adsorption on the (111) faces of Pd and Pt [Text] / W. Erley // Surf. Sci. — 1980. — Vol. 94. — P. 281–292.
80. Bromine adsorption on Pt(111), (100), and (110) - an STM study in air and in electrolyte [Text] / A. M. Bittner, J. Wintterlin, B. Beran, G. Ertl // Surf. Sci. — 1995. — Vol. 335. — P. 291–299.
81. Xu, H. The structure and corrosion chemistry of bromine on Pt(111) [Text] / H. Xu, R. Yuro, I. Harrison // Surf. Sci. — 1998. — Vol. 411. — P. 303–315.
82. Farrell, H. H. The coadsorption of I and Cl on Pt(111) [Text] / H. H. Farrell // Surf. Sci. — 1980. — Vol. 100. — P. 613–625.
83. Tensor LEED analyses for three chemisorbed structures formed by iodine on a Pt(111) surface [Text] / M. Saily, K. A.R. Mitchell, S. A. Furman [et al.] // Surf. Rev. Lett. — 1999. — Vol. 6. — P. 871–881.
84. Structure of the $c(2 \times 2)$ coverage of Cl on Ag(100): A controversy resolved by surface extended x-ray-absorption fine-structure spectroscopy [Text] / G. M. Lambelle, R. S. Brooks, J. C. Campuzano [et al.] // Phys. Rev. B. — 1987. — Vol. 36. — P. 1796–1798.
85. The first-principle study on chlorine-modified silver surfaces [Text] / H. Fu, L. Jia, W. Wang, K. Fan // Surf. Sci. — 2005. — Vol. 584. — P. 187–198.
86. Wang, S. W. Ab initio calculations for bromine adlayers on the Ag(100) and Au(100) surfaces: The $c(2 \times 2)$ structure [Text] / S. W. Wang, P. A. Rikvold // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 65. — P. 155406.
87. The first-principle study of the iodine-modified silver surfaces [Text] / Y. Wang,

- W. N. Wang, K. N. Fan, J. F. Deng // *Surf. Sci.* — 2001. — Vol. 487. — P. 77–86.
88. Chlorine-enhanced surface mobility of Au(100) [Text] / M. Mesgar, P. Kaghazchi, T. Jacob [et al.] // *ChemPhysChem.* — 2013. — Vol. 14. — P. 233–236.
89. Geometry and electronic structure of Cl on the Cu{001} surface [Text] / P. H. Citrin, D. R. Hamann, L. F. Mattheiss, J. E. Rowe // *Phys. Rev. Lett.* — 1982. — Vol. 49. — P. 1712–1715.
90. Kenny, S. D. A density functional study of Br on Cu(100) at low coverages [Text] / S. D. Kenny, J. B. Pethica, R. G. Edgell // *Surf. Sci.* — 2003. — Vol. 524. — P. 141–147.
91. Citrin, P. H. Adsorption sites and bond lengths of iodine on Cu{111} and Cu{100} from surface extended x-ray-absorption fine structure [Text] / P. H. Citrin, P. Eisenberger, R. C. Hewitt // *Phys. Rev. Lett.* — 1980. — Vol. 45. — P. 1948–1951.
92. Lairson, B. Adsorbate fluorescence EXAFS: Determination of bromine bonding structure in c(2×2)Br-Ni(001) [Text] / B. Lairson, T. N. Rhodin, W. Ho // *Solid State Commun.* — 1985. — Vol. 55. — P. 925–927.
93. A SEXAFS study of several surface phases of iodine adsorption on Ni{100}: I Multi-shell simulation analysis [Text] / R. G. Jones, S. Ainsworth, M. D. Crapper [et al.] // *Surf. Sci.* — 1987. — Vol. 179. — P. 425–441.
94. Gross, A. Ab initio molecular dynamics study of H₂ adsorption on sulfur- and chlorine-covered Pd(100) [Text] / A. Gross // *Surf. Sci.* — 2013. — Vol. 608. — P. 249–254.
95. Gatwood, G. A. Superlattices formed by interaction of hydrogen bromide and hydrogen chloride with Pt(111) and Pt(100) studied by LEED, Auger and thermal desorption mass spectroscopy [Text] / G. A. Gatwood, A. T. Hubbard // *Surf. Sci.* — 1981. — Vol. 112. — P. 281–305.
96. Gatwood, G. A. Superlattices formed by interaction of hydrogen iodide with Pt(111) and Pt(100) studied by LEED, Auger and thermal desorption mass spectroscopy [Text] / G. A. Gatwood, A. T. Hubbard // *Surf. Sci.* — 1980. — Vol. 92. — P. 617–635.

97. Nakakura, C. Y. Scanning tunneling microscopy study of the reaction of Br₂ with Cu(100) [Text] / C. Y. Nakakura, E. I. Altman // Surf. Sci. — 1998. — Vol. 398. — P. 281–300.
98. Kiskinova, M. Modification of chemisorption properties by electronegative adatoms: H₂ and CO on chlorided, sulfided, and phosphided Ni(100) [Text] / M. Kiskinova, D. W. Goodman // Surf. Sci. — 1981. — Vol. 108. — P. 64–76.
99. Molecular bromine adsorption and dissociation on iron and nickel surfaces [Text] / P. A. Dowben, D. Mueller, T. N. Rhodin, Y. Sakisaka // Surf. Sci. — 1985. — Vol. 155. — P. 567–583.
100. Adsorption of dichloromethane and its interaction with oxygen on the Pd(100) surface - effect of chlorine layers on oxygen-chemisorption and oxidation of carbon residues [Text] / Y. N. Wang, J. A. Marcos, G. W. Simmons, K. Klier // J. Phys. Chem. — 1990. — Vol. 94. — P. 7597–7607.
101. Schimpf, J. A. Electrochemical regeneration of clean and ordered Pd(100) surfaces by iodine adsorption-desorption: Evidence from low-energy electron diffraction [Text] / J. A. Schimpf, J. B. Abreu, M. P. Soriaga // J. Electroanal. Chem. — 1994. — Vol. 364. — P. 247–249.
102. Surface atomic structure upon Cu(100) chlorination observed by scanning tunneling microscopy [Text] / K. N. Eltsov, A. N. Klimov, V. Yu. Yurov [et al.] // JETP Lett. — 1995. — Vol. 62. — P. 444–450.
103. R. S. Rowland, R. S. Intermolecular nonbonded contact distances in organic crystal structures: Comparison with distances expected from van der Waals radii [Text] / R. S. R. S. Rowland, R. Taylor // J. Phys. Chem. — 1996. — Vol. 100. — P. 7384–7391.
104. A simple x-ray standing wave technique for surface-structure determination - theory and an application [Text] / D. P. Woodruff, D. L. Seymour, C. F. McConville [et al.] // Surf. Sci. — 1988. — Vol. 195. — P. 237–254.
105. Bridge-bonded adsorbates on fcc(100) and fcc(111) surfaces: A kinetic monte carlo study [Text] / C.G.M. Hermse, A. P. van Bavel, M. T.M. Koper [et al.] //

- Phys. Rev. B. — 2006. — Vol. 73. — P. 195422.
106. The first-principle study on chlorine-modified silver surfaces [Text] / H. Fu, L. Jia, W. Wang, K. Fan // Surf. Sci. — 2005. — Vol. 584. — P. 187–198.
107. Interaction of halogen atom with Ag(110): Ab initio pseudopotential density functional study [Text] / Y. Wang, Q. Sun, K. Fan, J. Deng // Chem. Phys. Lett. — 2001. — Vol. 334. — P. 411–418.
108. Chlorination of the Cu(110) surface and copper nanoparticles: A density functional theory study [Text] / I. A. Suleiman, M. W. Radny, M. J. Gladys [et al.] // J. Phys. Chem. C. — 2011. — Vol. 115. — P. 3412–3441.
109. **Andryushechkin**, B. V. Adsorption of halogens on metal surfaces [Text] / B. V. **Andryushechkin**, T. V. Pavlova, K. N. Eltsov // Surf. Sci. Rep. — 2018. — Vol. 73. — P. 83–115.
110. The reactive chemisorption of alkyl iodides at Cu(110) and Ag(111) surfaces: A combined STM and XPS study [Text] / J. Bushell, A. F. Carley, M. Coughlin [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2005. — Vol. 109. — P. 9556–9566.
111. Houssiau, L. Scattering and recoiling imaging spectrometry (SARIS) study of chlorine chemisorption on Ni(110) [Text] / L. Houssiau, J. W. Rabalais // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. — 1999. — Vol. 157. — P. 274–278.
112. Zhang, J. Adsorption and vibration of Cl atoms on Ni low-index surfaces [Text] / J. Zhang, Z. Y. Diao, Z. X. Wang // Chem. Res. Chinese U. — 2006. — Vol. 22. — P. 488–492.
113. Halogen phases on Pd(110): Compression structures, domain walls, and corrosion [Text] / P. Amann, M. Cordin, T. Götsch [et al.] // J. Phys. Chem. C. — 2015. — Vol. 119. — P. 3613–3623.
114. Structure of low and high coverage phases of bromine on Pd(110) [Text] / V. Huber, D. Bikaljevic, J. Redinger, N. Memmel // J. Phys. Chem. C. — 2016. — Vol. 120. — P. 13523–13530.
115. Surface concentration dependent structures of iodine on Pd(110) [Text] / M. Göthelid, M. Tymczenko, W. Chow [et al.] // J. Chem. Phys. — 2012. — Vol. 137. —

- P. 204703.
116. Halogen-induced corrosion of platinum [Text] / E. Dona, M. Cordin, C. Deisl [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* — 2009. — Vol. 131. — P. 2827–2829.
 117. The phase diagram of halogens on Pt(110): structure of the (4×1) -Br/Pt(110) phase [Text] / C. Deisl, E. Dona, S. Penner [et al.] // *J. Phys. Condens. Matter.* — 2009. — Vol. 21. — P. 134003.
 118. Degenerate phases of iodine on Pt(110) at half-monolayer coverage [Text] / N. Oberkalmsteiner, M. Cordin, S. Duerrbeck [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* — 2014. — Vol. 118. — P. 29919–29927.
 119. Gladchenko, E. V. Halide structures on monocrystalline gold and copper surfaces [Text] / E. V. Gladchenko // Ph.D. Thesis, A.M.Prokhorov General Physics Institute of Russian Academy of Sciences, Moscow (in russian). — 2012.
 120. Erley, W. Chlorine adsorption on the (110) faces of Ni, Pd and Pt [Text] / W. Erley // *Surf. Sci.* — 1982. — Vol. 114. — P. 47–64.
 121. Interaction of chlorine with nickel (110) studied by scanning tunnelling microscopy [Text] / T.W. Fishlock, J.B. Pethica, F.H. Jones [et al.] // *Surf. Sci.* — 1997. — Vol. 377–379. — P. 629–633.
 122. Interaction of bromine with ni(110) studied by scanning tunnelling microscopy [Text] / T.W. Fishlock, J.B. Pethica, A. Oral [et al.] // *Surf. Sci.* — 1999. — Vol. 426. — P. 212–224.
 123. Zou, S. Electrochemical adsorbate-induced substrate restructuring: Gold(110) in aqueous bromide electrolytes [Text] / S. Zou, X. Gao, M. J. Weaver // *Surf. Sci.* — 2000. — Vol. 452. — P. 44–57.
 124. Gao, X. New-type of periodic long-range restructuring of ordered metal-surfaces induced by lateral adsorbate interactions - iodide on Au(110) electrodes [Text] / X. Gao, M. J. Weaver // *Phys. Rev. Lett.* — 1994. — Vol. 73. — P. 846–849.
 125. Atomic structure and tip-induced reconstruction of bromide covered Cu(110) electrodes [Text] / B. Obliers, M. Anastasescu, P. Broekmann, K. Wandelt // *Surf. Sci.* — 2004. — Vol. 573. — P. 47–56.

126. Electronic structure of a catalyst poison: Br/Pt(110) [Text] / A. Menzel, K. Swamy, R. Beer [et al.] // Surf. Sci. — 2000. — Vol. 454. — P. 88–93.
127. Halogen-metal interaction: Bromine on Pt(110) [Text] / K. Swamy, P. Hanesch, P. Sandl, E. Bertel // Surf. Sci. — 2000. — Vol. 466. — P. 11–29.
128. Molecular adsorption on the quasi-one-dimensional $c(2\times 2)$ -Br/Pt(110) surface [Text] / C. Deisl, K. Swamy, S. Penner, E. Bertel // PhysChemChemPhys. — 2001. — Vol. 3. — P. 1213–1217.
129. Charge-density waves in self-assembled halogen-bridged metal chains [Text] / K. Swamy, A. Menzel, R. Beer, E. Bertel // Phys. Rev. Lett. — 2001. — Vol. 86. — P. 1299–1302.
130. Structure of the $c(2\times 2)$ -Br/Pt(110) surface [Text] / V. Blum, L. Hammer, K. Heinz [et al.] // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 65. — P. 165408.
131. Structure tuning by fermi-surface shifts in low-dimensional systems [Text] / C. Deisl, K. Swamy, R. Beer [et al.] // J. Phys. Condens. Matter. — 2002. — Vol. 14. — P. 4199–4209.
132. (3×1) -Br/Pt(110) structure and the charge-density-wave-assisted $c(2\times 2)$ to (3×1) phase transition [Text] / C. Deisl, K. Swamy, N. Memmel [et al.] // Phys. Rev. B. — 2004. — Vol. 69. — P. 195405.
133. The surface electronic structure of Br/Pt(110) phases [Text] / Z. R. Zhang, M. Minca, A. Menzel, E. Bertel // Surf. Sci. — 2004. — Vol. 566. — P. 476–481.
134. Correlation in low-dimensional electronic states on metal surfaces [Text] / A. Menzel, Z. Zhang, M. Minca [et al.] // New J. Phys. — 2005. — Vol. 7. — P. 102.
135. Bertel, E. Fermi surface tuning in two-dimensional surface systems [Text] / E. Bertel, E. Dona // J. Phys. Condens. Matter. — 2007. — Vol. 19. — P. 355006.
136. Fluctuations and phase separation in Br/Pt(110) [Text] / E. Dona, T. Loerting, S. Penner [et al.] // Surf. Sci. — 2007. — Vol. 601. — P. 4386–4389.
137. Electronically driven phase transitions in a quasi-one-dimensional adsorbate system [Text] / E. Dona, T. Loerting, S. Penner [et al.] // Eur. Phys. J. B. — 2007. — Vol. 75. — P. 15–22.

138. Phase transitions driven by competing interactions in low-dimensional systems [Text] / M. Cordin, B. A.J. Lechner, P. Amann [et al.] // *Europhys. Lett.* — 2010. — P. 26004.
139. Bertel, E. Quasi-critical fluctuations: A novel state of matter? [Text] / E. Bertel // *J. Nanopart. Res.* — 2013. — Vol. 15. — P. 1407.
140. Experimental observation of defect pair separation triggering phase transitions [Text] / M. Cordin, B. A.J. Lechner, S. Duerrbeck [et al.] // *Sci. Rep.* — 2014. — Vol. 4. — P. 4110.
141. Fishlock, T. W. Observation of a nanoscale chessboard superstructure in the Br/Cu(100) adsorbate system [Text] / T. W. Fishlock, J. B. Pethica, R. G. Egdell // *Surf. Sci.* — 2000. — Vol. 445. — P. L47–L52.
142. Bromine etching of mesoscopic structures on Cu(210): a scanning tunneling microscopy study [Text] / A.T.S. Wee, T.W. Fishlock, R.A. Dixon [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* — 1998. — Vol. 298. — P. 146–150.
143. Ibach, H. The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures [Text] / H. Ibach // *Surf. Sci. Rep.* — 1997. — Vol. 29. — P. 195–263.
144. Chlorine-induced de-reconstruction on Au(001) and Cl-adsorbed layers [Text] / H. Iwai, M. Okada, K. Fukutani, Y. Murata // *J. Phys. Condens. Matter.* — 1995. — Vol. 7. — P. 5163–5176.
145. Bertel, E. Adsorption of bromine on the reconstructed Au(100) surface: LEED, thermal desorption and work function measurements [Text] / E. Bertel, F. F. Netzer // *Surf. Sci.* — 1980. — Vol. 97. — P. 409–424.
146. Valenzuela-Benavides, J. Structural transitions of chemisorbed iodine on Au(100): A STM and LEED study [Text] / J. Valenzuela-Benavides, M. Herrera-Zaldivar // *Surf. Sci.* — 2005. — Vol. 592. — P. 150–158.
147. Gutleben, H. Adsorption of chlorine on the Pt(100) face: structural aspects and desorption kinetics [Text] / H. Gutleben, E. Bechtold // *Surf. Sci.* — 1990. — Vol. 236. — P. 313–324.

148. Chlorine adsorption on Au(111): Chlorine overlayer or surface chloride? [Text] / W. Gao, T. A. Baker, L. Zhou [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* — 2008. — Vol. 130. — P. 3560–3565.
149. Пайерлс, Р. Квантовая теория твердых тел [Текст] / Р. Пайерлс. — М. : ИЛ, 1956. — 260 с.
150. Electronically driven phase transitions in a quasi–one–dimensional adsorbate system [Text] / P. Amann, M. Cordin, B. A. J. Lechner Ch. Braun [et al.] // *European Phys. J. B.* — 2010. — Vol. 75. — P. 15–22.
151. Observation of a Mott insulating ground state for Sn/Ge(111) at low temperature [Text] / R. Cortes, A. Tejada, J. Lobo [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 96. — P. 126103(1)–126103(4).
152. **Б. В. Андриюшечкин.** Современное состояние исследований структурных фазовых переходов в адсорбированных слоях [Текст] / **Б. В. Андриюшечкин** // *Труды ИОФАН.* — 2010. — Т. 66. — С. 6–19.
153. Binning, G. Scanning tunneling microscopy [Text] / G. Binning, H. Rohrer // *IBM Journal of Research and Development.* — 1986. — Vol. 30. — P. 3550–369.
154. Введение в физику поверхности [Текст] / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин [и др.]. — Москва : Наука, 2006. — 490 с.
155. Sharp tungsten tips prepared for STM study of deep nanostructures in UHV [Text] / K. N. Eltsov, V. M. Shevlyuga, V. Y. Yurov, M. S. Kvit, A. V. and Kogan // *Phys. Low-Dim. Struct.* — 1996. — Vol. 9/10. — P. 7–14.
156. Field ion-scanning tunneling microscopy [Text] / T. Sakurai, T. Hashizume, I. Kamiya [et al.] // *Prog. Surf. Sci.* — 1990. — Vol. 33. — P. 3–89.
157. Wsxm: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology [Text] / I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez [et al.] // *Rev. Sci. Instr.* — 2007. — Vol. 78. — P. 013705.
158. Tersoff, J. Theory and application for the scanning tunneling microscope [Text] / J. Tersoff, D. R. Hamann // *Phys. Rev. Lett.* — 1983. — Vol. 50. — P. 1998–2001.
159. Tersoff, J. Theory of the scanning tunneling microscope [Text] / J. Tersoff,

- D. R. Hamann // *Phys. Rev. B.* — 1985. — Vol. 31. — P. 805–813.
160. Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface: Graphite [Text] / A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, C. D. Chen // *Phys. Rev. B.* — 1985. — Vol. 31. — P. 2602–2605.
161. Lang, N. D. Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope [Text] / N. D. Lang // *Phys. Rev. B.* — 1986. — Vol. 34. — P. 5947–5950.
162. Бригс, Д. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [Текст] / Д. Бригс, М. Сих. — Москва : Мир, 1987. — 600 с.
163. Пратон, М. Введение в физику поверхности [Текст] / М. Пратон. — Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2000. — 256 с.
164. Kohn, W. Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals [Text] / W. Kohn // *Rev. Mod. Phys.* — 1999. — Vol. 71. — P. 1253–1266.
165. Thomas, L. The calculation of atomic fields [Text] / L.H. Thomas // *Proc. Camb. Philos. Soc.* — 1927. — Vol. 23. — P. 542.
166. Fermi, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atomo [Text] / E. Fermi // *Rend. Accad. Nazl. Lincei.* — 1927. — Vol. 6. — P. 602–607.
167. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas [Text] / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* — 1964. — Vol. 136. — P. B864–B871.
168. Martin, R. Electronic structure: basic theory and practical methods [Text] / R.M. Martin. — [S. l.] : Cambridge University Press, 2004.
169. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [Text] / W. Kohn, L. J. Sham // *Phys. Rev.* — 1965. — Vol. 140. — P. A1133–A1138.
170. Wigner, E. P. Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals [Text] / E. P. Wigner // *Trans. Faraday Soc.* — 1938. — Vol. 34. — P. 678.
171. Ceperley, D. Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte-Carlo

- study in two and three dimensions [Text] / D. Ceperley // Phys. Rev. B. — 1978. — Vol. 18. — P. 3126–3138.
172. Ceperley, D. M. Ground state of the electron gas by a stochastic method [Text] / D. M. Ceperley, B. J. Alder // Phys. Rev. Lett. — 1980. — Vol. 45. — P. 566–569.
173. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior [Text] / A. D. Becke // Phys. Rev. A. — 1988. — Vol. 38. — P. 3098–3100.
174. Perdew, J. P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [Text] / J. P. Perdew, Y. Wang // Phys. Rev. B. — 1992. — Vol. 45. — P. 13244–13249.
175. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple [Text] / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Vol. 77. — P. 3865–3868.
176. Ernzerhof, M. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional [Text] / M. Ernzerhof, G.E. Scuseria // J. Chem. Phys. — 1999. — no. 110. — P. 5029–5038.
177. Scuseria, G. E. Progress in the development of exchange–correlation functionals [Text] / G. E. Scuseria, V. N. Staroverov. Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years, edited by C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. E. Scuseria. — [S. l.] : Elsevier, Amsterdam, 2005.
178. Monkhorst, H. J. Special points for Brillouin-zone integrations [Text] / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // Phys. Rev. B. — 1976. — Vol. 13. — P. 5188–5192.
179. Kresse, G. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals [Text] / G. Kresse, J. Hafner // Phys. Rev. B. — 1993. — Vol. 47. — P. 558–561.
180. Kresse, G. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium [Text] / G. Kresse, J. Hafner // Phys. Rev. B. — 1994. — Vol. 49. — P. 14251–14269.
181. Kresse, G. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [Text] / G. Kresse, J. Furthmüller // Comput.

- Mater. Sci. — 1996. — Vol. 6. — P. 15–50.
182. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [Text] / G. Kresse, J. Furthmüller // Phys. Rev. B. — 1996. — Vol. 54. — P. 11169–11186.
183. Atoms, molecules, solids, and surfaces - applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [Text] / J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko [et al.] // Phys. Rev. B. — 1992. — Vol. 46. — P. 6671–6687.
184. Hammer, B. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals [Text] / B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 59. — P. 7413–7421.
185. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction [Text] / S. Grimme // J. Comput. Chem. — 2006. — Vol. 27. — P. 1787–1799.
186. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu [Text] / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, S. Krieg // J. Chem. Phys. — 2010. — Vol. 132. — P. 154104.
187. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [Text] / D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. — 1990. — Vol. 41. — P. 7892–7895.
188. Kresse, G. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition-elements [Text] / G. Kresse, J. Hafner // J. Phys. Condens. Matter. — 1994. — Vol. 6. — P. 8245–8257.
189. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [Text] / G. Kresse, D. Joubert // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 59. — P. 1758–1775.
190. Methfessel, M. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals [Text] / M. Methfessel, A. T. Paxton // Phys. Rev. B. — 1989. — Vol. 40. — P. 3616–3621.
191. Spencer, N. D. Chlorine chemisorption and surface chloride formation on Au(111)

- [Text] / N. D. Spencer, R. M. Lambert // Surf. Sci. — 1981. — Vol. 107. — P. 237–248.
192. Kastanas, G. N. Interaction of Cl₂ with the Au(111) surface in the temperature range of 120 to 1000 K [Text] / G. N. Kastanas, B. E. Koel // Appl. Surf. Sci. — 1993. — Vol. 64. — P. 235–249.
193. Zheleva, Z. Experimental structure determination of the chemisorbed overlayers of chlorine and iodine on Au{111} [Text] / Z.V. Zheleva, V.R. Dhanak, G. Held // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2010. — Vol. 12. — P. 10754–10758.
194. Baker, T. A. Nature of Cl bonding on the Au(111) surface: Evidence of a mainly covalent interaction [Text] / T. A. Baker, C. M. Friend, E. Kaxiras // J. Am. Chem. Soc. — 2008. — Vol. 130. — P. 3720–3721.
195. Baker, T. A. Chlorine interaction with defects on the Au(111) surface: A first-principles theoretical investigation [Text] / T. A. Baker, C. M. Friend, E. Kaxiras // J. Chem. Phys. — 2008. — Vol. 129. — P. 104702.
196. Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects [Text] / J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. J. Behm // Phys. Rev. B. — 1990. — Vol. 42. — P. 9307–9318.
197. Narasimhan, S. Elastic stress domains and the herringbone reconstruction on Au(111) [Text] / S. Narasimhan, D. Vanderbilt // Phys. Rev. Lett. — 1992. — Vol. 69. — P. 1564–1567.
198. Chambliss, D. D. Nucleation of ordered Ni island arrays on Au(111) by surface--lattice dislocations [Text] / D. D. Chambliss, R. J. Wilson, S. Chiang // Phys. Rev. Lett. — 1991. — Vol. 66. — P. 1721–1724.
199. Voigtländer, B. Epitaxial growth of thin magnetic cobalt films on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy [Text] / B. Voigtländer, G. Meyer, N. M. Amer // Phys. Rev. B. — 1991. — Vol. 44. — P. 10354–10357.
200. Combined work function and STM study on growth, alloying and oxidation of epitaxial aluminum films on Ru(0001) [Text] / E. Kopatzki, H.-G. Keck, I.D. Baikie

- [et al.] // Surf. Sci. — 1996. — Vol. 345. — P. L11–L18.
201. Hanke, F. Structure and local reactivity of the Au(111) surface reconstruction [Text] / F. Hanke, J. Björk // Phys. Rev. B. — 2013. — Vol. 87. — P. 235422.
202. Wang, Y. Simulation of the Au(111)-(22×√3) surface reconstruction [Text] / Y. Wang, N. S. Hush, J. R. Reimers // Phys. Rev. B. — 2007. — Vol. 75. — P. 233416.
203. Stress relief in reconstruction [Text] / C. E. Bach, M. Giesen, H. Ibach, T. L. Einstein // Phys. Rev. Lett. — 1997. — Vol. 78. — P. 4225–4228.
204. Reaction of Au(111) with sulfur and oxygen: Scanning tunneling microscopic study [Text] / B. K. Min, A. R. Alemozafar, M. M. Biener [et al.] // Top. Catal. — 2005. — Vol. 36. — P. 77–90.
205. Jewell, A. D. Gently lifting gold's herringbone reconstruction: Trimethylphosphine on Au(111) [Text] / A. D. Jewell, H. L. Tierney, E. C. H. Sykes // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 82. — P. 205401.
206. Barth, J. V. Mesoscopic structural transformations of the Au(111) surface induced by alkali metal adsorption [Text] / J. V. Barth, R. J. Behm, G. Ertl // Surf. Sci. — 1994. — Vol. 302. — P. L319 – L324.
207. Self-organization of S adatoms on Au(111): √3R30° rows at low coverage [Text] / H. Walen, D.-J. Liu, J. Oh [et al.] // J. Chem. Phys. — 2015. — Vol. 143. — P. 014704.
208. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [Text] / G. Kresse, D. Joubert // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 59. — P. 1758–1775.
209. Wyckoff, R. W. Crystal Structures [Text] / R. W.G. Wyckoff. — [S. l. : s. n.], 1963.
210. Huber, K. P. Constants of diatomic molecules [Text] / K. P. Huber, G. Herzberg // Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules. — Boston, MA : Springer US, 1979. — P. 8–689.
211. Nature, strength, and consequences of indirect adsorbate interactions on metals [Text] / A. Bogicevic, S. Ovesson, P. Hyldgaard [et al.] // Phys. Rev. Lett. —

2000. — Vol. 85. — P. 1910–1913.
212. Merrick, M. L. Substrate-mediated interactions on solid surfaces: theory, experiment, and consequences for thin-film morphology [Text] / M. L. Merrick, W. Luo, K. A. Fichthorn // *Prog. Surf. Sci.* — 2003. — Vol. 72. — P. 117–134.
213. Error estimates for solid-state density-functional theory predictions: An overview by means of the ground-state elemental crystals [Text] / K. Lejaeghere, V. Van Speybroeck, G. Van Oost, S. Cottenier // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* — 2014. — Vol. 39. — P. 1–24.
214. Atomic structure of screw dislocations intersecting the Au(111) surface: A combined scanning tunneling microscopy and molecular dynamics study [Text] / J. Engbk, J. Schitz, B. Dahl-Madsen, S. Horch // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 74. — P. 195434.
215. Марченко, В. И. Об упругих свойствах поверхности кристаллов [Текст] / В. И. Марченко, А. Я. Паршин // *ЖЭТФ.* — 1980. — Т. 79, № 1. — С. 257–260.
216. Elastic origin of the O/Cu(110) self-ordering evidenced by GIXD [Text] / G. Prévot, B. Croset, Y. Girard [et al.] // *Surf. Sci.* — 2004. — Vol. 549. — P. 52–66.
217. Prévot, G. Elastic relaxations and interactions on metallic vicinal surfaces: Testing the dipole model [Text] / G. Prévot, B. Croset // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 74. — P. 235410.
218. Nanopatterning the electronic properties of gold surfaces with self-organized superlattices of metallic nanostructures [Text] / C. Didiot, S. Pons, B. Kierren [et al.] // *Nat. Nanotechnol.* — 2007. — Vol. 2. — P. 617–621.
219. Nanostructures: Self-assembled domain patterns [Text] / R. Plass, J. A. Last, N. C. Bartelt, G. L. Kellogg // *Nature.* — 2001. — Vol. 412. — P. 875–875.
220. Plass, R. Dynamic observations of nanoscale self-assembly on solid surfaces [Text] / R. Plass, N. C. Bartelt, G. L. Kellogg // *J. Phys. Condens. Matter.* — 2002. — Vol. 14. — P. 4227.
221. Long-range spatial self-organization in the adsorbate-induced restructuring of surfaces: Cu{100}-(2×1)O [Text] / K. Kern, H. Niehus, A. Schatz [et al.] // *Phys. Rev.*

- Lett. — 1991. — Vol. 67. — P. 855–858.
222. Self-ordering in two dimensions: nitrogen adsorption on copper (100) followed by STM at elevated temperature [Text] / H. Ellmer, V. Repain, S. Rousset [et al.] // Surf. Sci. — 2001. — Vol. 476. — P. 95–106.
223. Measuring surface stress discontinuities in self-organized systems with x-rays [Text] / B. Croset, Y. Girard, G. Prévot [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2002. — Vol. 88. — P. 056103.
224. Goddard, P. J. Adsorption-desorption properties and surface structural chemistry of chlorine on Cu(111) and Ag(111) [Text] / P. J. Goddard, R. M. Lambert // Surf. Sci. — 1977. — Vol. 67. — P. 180–194.
225. Westphal, D. Chlorine adsorption on copper: I. Photoemission from clean Cu(001) and Cu(111) substrates [Text] / D. Westphal, A. Goldmann // Surf. Sci. — 1983. — Vol. 131. — P. 92–112.
226. Westphal, D. Chlorine adsorption on copper: II. Photoemission from Cu(001)-c(2×2)-Cl and Cu(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Cl [Text] / D. Westphal, A. Goldmann // Surf. Sci. — 1983. — Vol. 131. — P. 113–138.
227. Walter, W. K. Chlorine adsorption on Cu(111): low-temperature adsorption, electron-stimulated desorption and chloride formation [Text] / W. K. Walter, R. G. Jones // J. Phys. Condens. Matter. — 1989. — Vol. 1. — P. SB201.
228. Complete adsorption site information for Cl on Cu(111) using x-ray absorption fine structure and photoelectron diffraction [Text] / M. D. Crapper, C. E. Riley, P. J. J. Sweeney [et al.] // Europhys. Lett. — 1986. — Vol. 2. — P. 857–862.
229. Investigation of the Cu(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Cl structure using SEXAFS and photoelectron diffraction [Text] / M. D. Crapper, C. E. Riley, P.J.J. Sweeney [et al.] // Surf. Sci. — 1987. — Vol. 182. — P. 213 – 230.
230. Simple x-ray standing-wave technique and its application to the investigation of the Cu(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Cl structure [Text] / D. P. Woodruff, D. L. Seymour, C. F. McConville [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1987. — Vol. 58. — P. 1460–1462.
231. Walter, W. K. Chlorine adsorption and diffusion on Cu(111) [Text] / W. K. Walter,

- D. E. Manolopoulos, R. G. Jones // *Surf. Sci.* — 1996. — Vol. 348. — P. 115–132.
232. Coverage-dependent bond length of chlorine adsorbed on Cu{111} [Text] / W. K. Way, A. C. Pike, S. W. Rosencrance [et al.] // *Surf. Int. Anal.* — 1996. — Vol. 24. — P. 137–141.
233. Inukai, J. Adlayer structures of chlorine, bromine, and iodine on Cu(111) electrode in solution: In-situ STM and ex-situ LEED studies [Text] / J. Inukai, Y. Osawa, K. Itaya // *J. Phys. Chem. B.* — 1998. — Vol. 102. — P. 10034–10040.
234. Doll, K. Chlorine adsorption on the Cu(111) surface [Text] / K. Doll, M. N. Harrison // *Chem. Phys. Lett.* — 2000. — Vol. 317. — P. 282–289.
235. Site occupancy of chlorine on Cu(111) using normal-incidence x-ray standing waves: The energy difference between fcc and hcp hollow sites [Text] / A. G. Shard, C. Ton-That, P. A. Campbell, V. R. Dhanak // *Phys. Rev. B.* — 2004. — Vol. 70. — P. 155409.
236. Peljhan, S. Adsorption of chlorine on Cu(111): A density-functional theory study [Text] / S. Peljhan, A. Kokalj // *J. Phys. Chem. C.* — 2009. — Vol. 113. — P. 14363–14376.
237. Roman, T. Periodic density-functional calculations on work-function change induced by adsorption of halogens on Cu(111) [Text] / T. Roman, A. Gro // *Phys. Rev. Lett.* — 2013. — Vol. 110. — P. 156804.
238. Han, P. Electronic substrate-mediated interactions [Text] / P. Han, P. S. Weiss // *Surf. Sci. Rep.* — 2012. — Vol. 67. — P. 19–81.
239. Tang, W. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias [Text] / W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman // *J. Phys. Condens. Matter.* — 2009. — Vol. 21. — P. 084204.
240. Surface structural determination for a weakly ordered and a disordered phase of Cl on Ag(111) [Text] / G. M. Lamb, R. S. Brooks, S. Ferrer [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1986. — Vol. 34. — P. 2975–2978.
241. Density-functional theory calculations of the adsorption of Cl at perfect and defective Ag(111) surfaces [Text] / N. H. de Leeuw, C. J. Nelson, C. R. A. Catlow

- [et al.] // Phys. Rev. B. — 2004. — Vol. 69. — P. 045419.
242. Adsorption of chlorine on Ag(111): No subsurface Cl at low coverage [Text] / P. Gava, A. Kokalj, S. de Gironcoli, S. Baroni // Phys. Rev. B. — 2008. — Vol. 78. — P. 165419.
243. Jia, L. Theoretical study of atomic oxygen adsorption on the chlorine-modified Ag(111) surface [Text] / L. Jia, Y. Wang, K. Fan // J. Phys. Chem. B. — 2003. — Vol. 107. — P. 3813–3819.
244. Doll, K. Theoretical study of chlorine adsorption on the Ag(111) surface [Text] / K. Doll, N. M. Harrison // Phys. Rev. B. — 2001. — Vol. 63. — P. 165410.
245. The chemistry of chlorine on Ag(111) over the sub-monolayer range: A density functional theory investigation [Text] / A. Roldán, D. Torres, J. M. Ricart, F. Illas // Surf. Sci. — 2008. — Vol. 602. — P. 2639–2642.
246. Adsorbate induced vacancy formation on silver surfaces [Text] / T. E. Jones, T. C. R. Rocha, A. Knop-Gericke [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2014. — Vol. 16. — P. 9002–9014.
247. **B. V. Andryushechkin**. Halogen adsorption on metals [Text] / **B. V. Andryushechkin** // Surface and Interface Science Vol. 5/6 / Ed. by K. Wandelt. — [S. l.] : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2016. — P. 207–254.
248. Self-ordered nanoporous lattice formed by chlorine atoms on Au(111) [Text] / V. V. Cherkez, V. V. Zheltov, C. Didiot [et al.] // Phys. Rev. B. — 2016. — Vol. 93. — P. 045432.
249. Chlorine adsorption on Cu(111) revisited: LT-STM and DFT study [Text] / **B. V. Andryushechkin**, V. V. Zheltov, V. V. Cherkez [et al.] // Surf. Sci. — 2015. — Vol. 639. — P. 7–12.
250. Structural paradox in submonolayer chlorine coverage on Au(111) [Text] / V. V. Zheltov, V. V. Cherkez, **Andryushechkin, B. V.** [et al.] // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 89. — P. 195425.
251. Rare gases physisorbed on Pt(111): a low-temperature STM investigation [Text] / F. Brunet, R. Schaub, S. Fédrigo [et al.] // Surf. Sci. — 2002. — Vol. 512. —

- P. 201–220.
252. Domain walls and adsorbate-step interactions: an STM study of sulphur layers on Ru(0001) [Text] / T. Müller, D. Heuer, H. Pfnür, U. Köhler // Surf. Sci. — 1996. — Vol. 347. — P. 80–96.
253. Imaging Xe with a low-temperature scanning tunneling microscope [Text] / D. M. Eigler, P. S. Weiss, E. K. Schweizer, N. D. Lang // Phys. Rev. Lett. — 1991. — Vol. 66. — P. 1189–1192.
254. Horch, S. A scanning tunneling microscopy study of the adsorption of Xe on Pt(111) up to one monolayer [Text] / S. Horch, P. Zeppenfeld, G. Comsa // Appl. Phys. A. — 1995. — Vol. 60. — P. 147–153.
255. Atomic structure of Ag(111) saturated with chlorine: Formation of Ag_3Cl_7 clusters [Text] / **B. V. Andryushechkin**, V. V. Cherkez, E. V. Gladchenko [et al.] // Phys. Rev. B. — 2011. — Vol. 84. — P. 075452.
256. Structure of chlorine on Ag(111): Evidence of the (3×3) reconstruction [Text] / **B. V. Andryushechkin**, V. V. Cherkez, E. V. Gladchenko [et al.] // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 81. — P. 205434.
257. Tewordt, L. Distortion of the lattice around an interstitial, a crowdion, and a vacancy in copper [Text] / L. Tewordt // Phys. Rev. — 1958. — Vol. 109. — P. 61–68.
258. Браун, О. М. Модель Френкеля-Конторовой. Концепции, методы, приложения [Текст] / О. М. Браун, Ю. С. Кившарь. — Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2008. — 536 с.
259. Xiao, W. Adatom transport on strained Cu(001): Surface crowdions [Text] / W. Xiao, P. A. Greaney, D. C. Chrzan // Phys. Rev. Lett. — 2003. — Vol. 90. — P. 156102.
260. Xiao, W. Pt adatom diffusion on strained Pt(001) [Text] / W. Xiao, P. A. Greaney, D. C. Chrzan // Phys. Rev. B. — 2004. — Vol. 70. — P. 033402.
261. Diffraction from domain wall systems [Text] / P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David, G. Comsa // Phys. Rev. B. — 1988. — Vol. 38. — P. 3918–3924.
262. Triangle-like nanostructures formation on the Cu(111) covered with iodine [Text] /

- B. V. Andryushechkin, R. E. Baranovsky, K. N. Eltsov, V. Y. Yurov // *Surf. Sci.* — 2001. — Vol. 488. — P. L541–L546.
263. Lyuksyutov, I. F. Incommensurate-commensurate transition via domain wall evaporation in an overlayer [Text] / I. F. Lyuksyutov, H. Pfnür, H.-U. Everts // *Europhys. Lett.* — 1996. — Vol. 33. — P. 673–678.
264. Villain, J. Commensurate-incommensurate transition of krypton monolayers on graphite: A low temperature theory [Text] / J. Villain // *Surf. Sci.* — 1980. — Vol. 97. — P. 219–242.
265. Kern, K. Symmetry and rotational epitaxy of incommensurate Xe layers on Pt(111) [Text] / K. Kern // *Phys. Rev. B.* — 1987. — Vol. 35. — P. 8265–8268.
266. Roberts, M. W. Chemistry of the metal-gas interface [Text] / M. W. Roberts, C. S McKee. — [S. l.] : Clarendon Press ; Oxford University Press, 1978.
267. Citrin, P. H. SEXAFS studies of iodine adsorbed on single-crystal substrates [Text] / P. H. Citrin, P. Eisenberger, R. C. Hewitt // *Surf. Sci.* — 1979. — Vol. 89. — P. 28–40.
268. Dicenzo, S. XPS studies of adatom adatom interactions - I/Ag(111) and I/Cu(111) [Text] / S.B. Dicenzo, G.K. Wertheim, D.N.E. Buchanan // *Surf. Sci.* — 1982. — Vol. 121. — P. 411–420.
269. Dicenzo, S. Epitaxy of CuI on Cu(111) [Text] / S.B. Dicenzo, G.K. Wertheim, D.N.E. Buchanan // *Appl. Phys. Lett.* — 1982. — Vol. 40. — P. 888–890.
270. Underpotential deposition of copper on iodine-modified Pt(111): In situ STM and ex situ LEED studies [Text] / J. Inukai, Y. Osawa, M. Wakisaka [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 1998. — Vol. 102. — P. 3498–3505.
271. Kardar, M. Commensurate-incommensurate phase diagrams for overlayers from a helical Potts model [Text] / M. Kardar, A. Nihat Berker // *Phys. Rev. Lett.* — 1982. — Vol. 48. — P. 1552–1555.
272. Bondi, A. van der Waals volumes and radii [Text] / A. Bondi // *J. Phys. Chem.* — 1964. — Vol. 68. — P. 441–451.
273. Gavezzotti, A. The calculation of molecular volumes and the use of volume ana-

- lysis in the investigation of structured media and of solid-state organic reactivity [Text] / A. Gavezzotti // *J. Am. Chem. Soc.* — 1983. — Vol. 105. — P. 5220–5225.
274. Chauvin, R. Explicit periodic trend of van der Waals radii [Text] / Remi Chauvin // *J. Phys. Chem.* — 1992. — Vol. 96. — P. 9194–9197.
275. Photoelectron diffraction study of I chemisorbed on Ag(111) [Text] / H. H. Farrell, M. M. Traum, N. V. Smith [et al.] // *Surf. Sci.* — 1981. — Vol. 102. — P. 527–541.
276. Citrin, P. H. Extended x-ray-absorption fine structure of surface atoms on single-crystal substrates: Iodine adsorbed on Ag(111) [Text] / P. H. Citrin, P. Eisenberger, R. C. Hewitt // *Phys. Rev. Lett.* — 1978. — Vol. 41. — P. 309–312.
277. Citrin, P. H. SEXAFS studies of iodine adsorbed on single crystal substrates [Text] / P. H. Citrin, P. Eisenberger, R. C. Hewitt // *Surf. Sci.* — 1979. — Vol. 89. — P. 28–40.
278. The structure and phase behavior of electrodeposited halides on single-crystal metal surfaces [Text] / B. M. Ocko, O. M. Magnussen, J. X. Wang [et al.] // *Physica B.* — 1996. — Vol. 221. — P. 238–244.
279. Continuous variation of iodine adlattices on Ag(111) electrodes: in situ STM and ex situ LEED studies [Text] / T. Yamada, K. Ogaki, S. Okubo, K. Itaya // *Surf. Sci.* — 1996. — Vol. 369. — P. 321–335.
280. Patrykiewicz, A. Phase transitions in adsorbed layers formed on crystals of square and rectangular surface lattice [Text] / A. Patrykiewicz, S. Sokolowski, K. Binder // *Surf. Sci. Rep.* — 2000. — Vol. 37. — P. 209–344.
281. Submonolayer adsorption of halogens on Ag(001) and Ag(011) studied by photoemission [Text] / K. K. Kleinherbers, E. Janssen, A. Goldmann, H. Saalfeld // *Surf. Sci.* — 1989. — Vol. 215. — P. 394–420.
282. Teshima, T. Effect of adsorbed iodine on the dissolution and deposition reactions on Ag(100): studies by in situ STM [Text] / T. Teshima, K. Ogaki, K. Itaya // *J. Phys. Chem. B.* — 1997. — Vol. 101. — P. 2046–2053.
283. Migani, A. A systematic study of the structure and bonding of halogens on low-index transition metal surfaces [Text] / A. Migani, F. Illas // *J. Phys. Chem. B.* —

2006. — Vol. 110. — P. 11894–11906.
284. CRC Handbook of Chemistry and Physics [Text] / Ed. by D. R. Lide. — 77 edition. — New York : CRC Press, 1996. — 2496 pages.
285. DiCenzo, S. B. Charge state of adsorbate ions: I on Cu(001) [Text] / S. B. DiCenzo, G. K. Wertheim, D. N. E. Buchanan // *Phys. Rev. B.* — 1981. — Vol. 24. — P. 6143–6146.
286. Jones, R. G. The adsorption of I₂ on Ni{100} studied by AES, LEED and thermal desorption [Text] / R. G. Jones, D. P. Woodruff // *Vacuum.* — 1981. — Vol. 31. — P. 411–415.
287. Strandburg, K. J. Two-dimensional melting [Text] / K. J. Strandburg // *Rev. Mod. Phys.* — 1988. — Vol. 60. — P. 161–207.
288. Chui, S. T. Grain-boundary theory of melting in two dimensions [Text] / S. T. Chui // *Phys. Rev. B.* — 1983. — Vol. 28. — P. 178–194.
289. Evidence for a commensurate-incommensurate phase transition with an intermediate fluid phase: N₂ adsorbed on Ni(110) [Text] / M. Grunze, P. H. Kleban, W. N. Unertl, Franz S. Rys // *Phys. Rev. Lett.* — 1983. — Vol. 51. — P. 582–585.
290. Trost, J. Atomic scale imaging of a 2D fluid-solid equilibrium for Cs and O coadsorbed on a Ru(0001) surface [Text] / J. Trost, J. Winterlin, G. Ertl // *Surf. Sci.* — 1995. — Vol. 329. — P. L583–L587.
291. Scanning tunneling microscopy observation of phase-transition phenomena in the Cs/Cu(110) system: Evidence for a two-step disordering mechanism of a uniaxial (1×3) phase [Text] / R. Schuster, J. V. Barth, G. Ertl, R. J. Behm // *Phys. Rev. Lett.* — 1992. — Vol. 69. — P. 2547–2550.
292. Phase transitions and domain-wall structures in the K/Cu(110) system: Scanning-tunneling-microscopy observations and Monte Carlo simulations [Text] / R. Schuster, J. V. Barth, G. Ertl, R. J. Behm // *Phys. Rev. B.* — 1991. — Vol. 44. — P. 13689–13702.
293. Phase transitions in the electrodeposition of tellurium atomic layers on Au(100) [Text] / T. A. Sorenson, D. W. Suggs, I. Nandhakumar, J. L. Stickney // *J. Electro-*

- anal. Chem. — 1999. — Vol. 467. — P. 270–281.
294. Chemisorption of iodine on Ag(110): a density-functional theory approach [Text] / H.-R. Tang, W.-N. Wang, Z.-H. Li [et al.] // Surf. Sci. — 2000. — Vol. 450. — P. 133–141.
295. Interaction of halogen atom with Ag(110): ab initio pseudopotential density functional study [Text] / Y. Wang, Q. Sun, K. Fan, J. Deng // Chem. Phys. Lett. — 2001. — Vol. 334, no. 4/6. — P. 411–418.
296. The first-principle study of the iodine-modified silver surfaces [Text] / Y. Wang, W. Wang, K. Fan, J. Deng // Surf. Sci. — 2001. — Vol. 487. — P. 77–86.
297. Денисенков, В. С. Адсорбция молекулярного йода на поверхность Ag(110) [Текст] / В. С. Денисенков, **Б. В. Андрюшечкин**, Т. В. Павлова // Физическое образование в ВУЗах. — 2012. — Т. 18, № 1. — С. П5.
298. Commensurate-incommensurate phase transition in chlorine monolayer chemisorbed on Ag(111): direct observation of crowdions condensation into domain-wall fluid [Text] / **B. V. Andryushechkin**, V. V. Cherkez, B. Kierren [et al.] // Phys. Rev. B. — 2011. — Vol. 84. — P. 205422.
299. Structural transformations on Cu(110) under molecular iodine action [Text] / B. V. Andryushechkin, V. V. Cherkez, V. M. Shevlyuga, K. N. Eltsov // Phys. Wave Phenom. — 2010. — Vol. 18. — P. 172–184.
300. Наноструктурирование поверхности Ag(111) при воздействии молекулярного хлора [Текст] / **Б. В. Андрюшечкин**, Е. В. Гладченко, К. Дидье [и др.] // Труды ИОФАН. — 2010. — Т. 66. — С. 20–51.
301. Зародышеобразование и рост пленки йодида меди на поверхности Cu(110) при адсорбции молекулярного йода [Текст] / **Б. В. Андрюшечкин**, В. В. Черкез, В. М. Шевлюга, К. Н. Ельцов // Труды ИОФАН. — 2010. — Т. 66. — С. 77–96.
302. Атомная и электронная структура поверхности Ag(100) при воздействии молекулярного йода [Текст] / **Б. В. Андрюшечкин**, Е. В. Гладченко, Г. М. Жидомиров [и др.] // Труды ИОФАН. — 2010. — Т. 66. — С. 133–155.

303. Local structure of the Ag(100) surface reacting with molecular iodine: Experimental and theoretical study [Text] / **B. V. Andryushechkin**, G. M. Zhidomirov, K. N. Eltsov [et al.] // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 80. — P. 125409.
304. **B. V. Andryushechkin**. Atomic structure of chemisorbed iodine layer on Cu(110) [Text] / **B. V. Andryushechkin**, K. N. Eltsov, V. M. Shevlyuga // Surf. Sci. — 2005. — Vol. 584. — P. 278–286.
305. Structural transitions in chemisorbed iodine layer on Cu(100) [Text] / **B. V. Andryushechkin**, K. N. Eltsov, V. M. Shevlyuga [et al.] // Surf. Sci. — 2002. — Vol. 497. — P. 59–69.
306. **B. V. Andryushechkin**. Stm study of phase transitions in iodine overlayer on Cu(100) [Text] / **B. V. Andryushechkin**, K. N. Eltsov, V. M. Shevlyuga // Phys. Low-Dim. Struct. — 2001. — Vol. 11/12. — P. 43–59.
307. **B. V. Andryushechkin**. Atomic scale observation of iodine layer compression on Cu(111) [Text] / **B. V. Andryushechkin**, K. N. Eltsov, V. M. Shevlyuga // Surf. Sci. — 2001. — Vol. 472. — P. 80–88.
308. **B. V. Andryushechkin**. Domain-wall mechanism of “ $(n\sqrt{3} \times n\sqrt{3})R30^\circ$ ” incommensurate structure formation in chemisorbed halogen layers on Cu(111) [Text] / **B. V. Andryushechkin**, K. N. Eltsov, V. M. Shevlyuga // Surf. Sci. — 2000. — Vol. 470. — P. L63–L67.
309. **Б. В. Андрюшечкин**. Сканирующая туннельная микроскопия фазовых переходов «соразмерная–несоразмерная структура» в хемосорбированных слоях галогена [Текст] / **Б. В. Андрюшечкин**, К. Н. Ельцов, В. М. Шевлюга // УФН. — 2000. — Т. 170, № 5. — С. 571–575.
310. Atomic structure of saturated monolayer on Ag(111) surface [Text] / **B. V. Andryushechkin**, K. N. Eltsov, V. M. Shevlyuga, V. Yu. Yurov // Surf. Sci. — 1998. — Vol. 407. — P. L633–L639.
311. Clarke, L. J. Surface Crystallography: An Introduction to Low Energy Electron Diffraction [Text] / L. J. Clarke. — [S. l.] : John Wiley & Sons Inc., 1985. — 344 pages.

312. McKee, C. S. Models for an adsorbed layer and their evaluation by comparison of LEED and optical diffraction patterns: The system W(112)-(2×1)-O₂ [Text] / C. S. McKee, D. L. Perry, M. W. Roberts // Surf. Sci. — 1973. — Vol. 39. — P. 176 – 205.
313. McKee, C. S. Defect surface structures studied by Leed [Text] / C. S. McKee, M. W. Roberts, M. L. Williams // Advances in Colloid and Interface Science. — 1977. — Vol. 8. — P. 29 – 87.
314. Houston, J. E. Low-energy electron diffraction from imperfect structures [Text] / J. E. Houston, R. L. Park // Surf. Sci. — 1970. — Vol. 21. — P. 209–223.
315. Revisiting the structure of the $p(4 \times 4)$ Surface Oxide on Ag(111) [Text] / J. Schnadt, A. Michaelides, J. Knudsen [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Vol. 96. — P. 146101.
316. Structure of Ag(111)- $p(4 \times 4)$ -O: No silver oxide [Text] / M. Schmid, A. Reicho, A. Stierle [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Vol. 96. — P. 146102.
317. Donohue, J. The Structures of the Elements [Text] / J. Donohue. — New York, Sydney, Toronto : John Wiley & Sons Inc., 1974. — 436 pages.
318. Chen, Q. Surface facetting induced by adsorbates [Text] / Q. Chen, N. V. Richardson // Prog. Surf. Sci. — 2003. — Vol. 573. — P. 47–56.
319. Structural transformations of Cu(110) surface induced by adsorption of molecular chlorine [Text] / **B. V. Andryushechkin**, V. V. Cherkez, T. V. Pavlova [et al.] // Surf. Sci. — 2013. — Vol. 608. — P. 135–145.
320. New insight into the structure of saturated chlorine layer on Ag(111): LT-STM and DFT study [Text] / **B. V. Andryushechkin**, V. V. Cherkez, E. V. Gladchenko [et al.] // Appl. Surf. Sci. — 2013. — Vol. 267. — P. 21–25.
321. Структурные превращения и реконструкция поверхности Cu(110) при адсорбции хлора [Текст] / **Б. В. Андриюшечкин**, Е. В. Гладченко, А. С. Рожкова [и др.] // Труды ИОФАН. — 2010. — Т. 66. — С. 97–132.
322. Clark, E. S. The crystal structure of Gold(III) chloride [Text] / E. S. Clark, D. H. Templeton, C. H. Macgillavry // Phys. Rev. B. — 1958. — Vol. 11. —

- P. 284–288.
323. Intriguing gold trifluoride molecular structure of monomers and dimers: An electron diffraction and quantum chemical study [Text] / Balázs Réffy, Mária Kolonits, Axel Schulz [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* — 2000. — Vol. 122. — P. 3127–3134.
324. Experimental evidence for a Jahn–Teller distortion in AuCl_3 [Text] / I. J. Blackmore, A. J. Bridgeman, N. Harris [et al.] // *Angew. Chem., Int. Ed.* — 2005. — Vol. 117. — P. 6904–6908.
325. Atomic resolution by STM on ultra-thin films of alkali halides: experiment and local density calculations [Text] / W. Hebenstreit, J. Redinger, Z. Horozova [et al.] // *Surf. Sci.* — 1999. — Vol. 424. — P. L321–L328.
326. Самоорганизация атомов хлора и хлоридных структур на поверхности Au(111) [Текст] / **Б. В. Андрюшечкин**, К. Дидье, К. Н. Ельцов [и др.] // *Труды ИОФАН.* — 2010. — Т. 66. — С. 52–76.
327. Самоорганизация атомов хлора и хлоридных структур на поверхности Au(111) [Текст] / Е. В. Гладченко, **Б. В. Андрюшечкин**, Г. М. Жидомиров [и др.] // *Физическое образование в ВУЗах.* — 2012. — Т. 18, № 1. — С. П4.
328. Self-organization of gold chloride molecules on Au(111) surface [Text] / **B. V. Andryushechkin**, V. V. Cherkez, E. V. Gladchenko [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* — 2013. — Vol. 117. — P. 24948–24954.

Благодарности

Вошедший в диссертационную работу материал основывается на результатах экспериментальных и теоретических работ, выполненных автором совместно с сотрудниками, аспирантами и студентами в Отделе технологий и измерений атомного масштаба ЦЕНИ ИОФ РАН, коллектив которого автор искренне благодарит за постоянную поддержку и помощь в работе.

В первую очередь автор выражает свою благодарность и признательность своему учителю, научному руководителю, а теперь постоянному соавтору - Константину Николаевичу Ельцову, под руководством которого были сделаны первые шаги в освоении физики поверхности.

Особую благодарность автор выражает Владимиру Михайловичу Шевлюге, инженерный талант и работоспособность которого сделали возможным реализацию многих экспериментов, представленных в диссертации. Автор благодарит и выражает свою признательность Георгию Михайловичу Жидомирову за постоянную поддержку и внимание, а также за введение в новый для автора мир квантовой химии. За совместную плодотворную и самоотверженную работу автор благодарен Павловой Татьяне Витальевне, теоретические расчеты которой, несомненно, позволили вывести исследования на качественно новый уровень. Свою искреннюю благодарность автор выражает Ольге Владимировне Поруновой за поддержку и помощь в работе.

Автор признателен и благодарен за совместную работу бывшим и нынешним аспирантам : Владимиру Владимировичу Черкезу, Евгению Викторовичу Гладченко, Виктору Владимировичу Желтову, Никите Сергеевичу Комарову, Станиславу Леонидовичу Коваленко.

За совместную многолетнюю работу автор признателен и благодарен всем бывшим сотрудникам Отдела технологий и измерений атомного масштаба ЦЕНИ ИОФ РАН: Андрею Николаевичу Климову, Владимиру Юрьевичу Юрову, Валерию Валентиновичу Мартынову, Александру Александровичу Веденееву.