

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

На правах рукописи



Комаров Никита Сергеевич

**Атомные структуры на поверхности
монокристаллов никеля при воздействии
молекулярного йода**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д. ф.-м. н.,

Андрюшечкин Борис Владимирович

Москва – 2021

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	13
1.1. Общие закономерности взаимодействия галогенов с поверхностями гцк металлов	13
1.2. Галогены на никеле	17
1.2.1. Адсорбция галогенов на монокристаллические грани Ni . . .	17
1.2.2. Галогениды никеля	26
1.3. Структурные фазовые переходы в двумерных системах	30
1.3.1. Общие положения	30
1.3.2. Типы фазовых переходов на поверхности	31
1.4. Заключение к Главе 1 и выбор объектов исследования	46
Глава 2. Методы исследования	49
2.1. Экспериментальные методы	49
2.1.1. Экспериментальные установки	49
2.1.2. Электронная оже-спектроскопия	52
2.1.3. Дифракция медленных электронов	54
2.1.4. Сканирующая туннельная микроскопия	57
2.1.5. Используемые образцы и методы подготовки чистой поверхности	59
2.2. Теоретические методы	62
2.2.1. Теория функционала электронной плотности	63
2.2.2. Методика расчетов	66
Глава 3. Система I/Ni(111)	68
3.1. Данные ДМЭ и ЭОС	68
3.2. Данные СТМ	70

3.2.1.	Ni(111) $-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -I	70
3.2.2.	Сжатие соразмерной фазы	71
3.2.3.	Рост пленки йодида никеля	80
3.3.	Заключение к Главе 3	86
Глава 4.	Система I/Ni(110)	87
4.1.	Данные ДМЭ и ЭОС	87
4.2.	Данные СТМ	89
4.2.1.	Формирование соразмерной структуры Ni(110)- $c(2 \times 2)$ -I	89
4.2.2.	Локальное сжатие решетки $c(2 \times 2)$	91
4.2.3.	Рост пленки йодида никеля	100
4.3.	Заключение к Главе 4	105
Глава 5.	Система I/Ni(100)	106
5.1.	Адсорбция молекулярного йода на поверхность Ni(100) при T = 390 К	106
5.1.1.	ДМЭ	106
5.1.2.	СТМ — Низкая степень покрытия йода — $0.25 \leq \theta \leq 0.33$, $0.18 \leq \eta \leq 0.21$	108
5.1.3.	СТМ — Одноосные квазигексагональные структуры — $0.33 \leq \theta \leq 0.40$, $0.21 \leq \eta \leq 0.31$	111
5.1.4.	СТМ — Реконструкции и рост йодида никеля — $0.40 \leq \theta$ ≤ 0.44 , $0.31 \leq \eta \leq 0.37$	112
5.1.5.	СТМ — Атомная структура йодида никеля	116
5.2.	Адсорбция молекулярного йода на поверхность Ni(100) при T = 300 К	119
5.2.1.	ДМЭ	119
5.2.2.	СТМ — монослой	121
5.2.3.	СТМ — рост пленки NiI ₂	125

5.3.	Структуры: сравнение эксперимента и ТФП-расчетов	126
5.3.1.	Структура $p(2 \times 2)$	126
5.3.2.	Дефект-внедрения — поверхностный краудион	127
5.3.3.	Зигзагообразные цепочки. Упорядоченные фазы $c(3 \times 2)$ и $c(6 \times 2)$	129
5.3.4.	Реконструкция «смещенный ряд»	131
5.3.5.	Фазы $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$ и $c(5 \times 2)$	133
5.3.6.	Фазы R1 и R2	137
5.4.	Обсуждение	139
5.5.	Заключение к Главе 5	145
Заключение		146
Список сокращений и условных обозначений		148
Список литературы		149

Введение

Актуальность темы исследования

Недавнее открытие собственного ферромагнетизма монослоя CrI_3 [1] вызвало взрывной интерес исследователей к поиску новых двумерных магнитных материалов. Основой для их синтеза стал класс слоистых материалов, слои в которых удерживаются силами Ван-дер-Ваальса (далее ВдВ-материалы). Ранее в монослоях ВдВ-материалов уже были обнаружены разнообразные физические явления: переход металл-изолятор [2], переход в состояние с волнами зарядовой плотности [3], переход в сверхпроводящее состояние [4]. Двумерные магнитные ВдВ-материалы представляют интерес не только с физической точки зрения, но и являются перспективными для создания маломощных устройств спинтроники [5–8].

В качестве базового подхода для синтеза такого рода материалов в настоящее время используется «скотч-технология», предполагающая механическое отщепление тонких слоев от соответствующих объемных кристаллов, однако, имеющая низкий выход и плохую управляемость. В этой связи, в качестве технологии создания 2D магнитных ВдВ-материалов крайне **актуальным и перспективным** является использование поверхностных химических реакций, среди которых можно выделить реакцию взаимодействия галогенов с поверхностью металлов, принимая во внимание, что многие известные магнитные двумерные материалы являются галогенидами переходных металлов (CrI_3 , CrBr_3 , NiX_2 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [9].

Взаимодействие галогенов с металлическими поверхностями происходит в два этапа [10]. На первом этапе происходит образование и сжатие монослоя хемосорбированных атомов галогена, а на втором этапе — зарождение и рост галогенида металла. Следует отметить, что рост галогенидов металлов начинается в виде 2D пленки минимальной толщины, которая определяется кристаллической структурой галогенидов [10], т. е. искомый двумерный материал является естественным продуктом поверхностной химической реакции. Формирование пленки

галогенида во многом определяется структурой и свойствами подлежащего хемосорбированного монослоя. В этой связи, определение структуры и особенностей структурных фазовых переходов в монослое галогена на поверхности металла является **важной** задачей.

Предметом изучения в настоящей работе была выбрана реакция взаимодействия молекулярного йода с монокристаллическими гранями никеля (111), (110) и (100). Такой выбор, с одной стороны, позволяет всесторонне изучить атомную структуру монослоя йода в зависимости от кристаллографической ориентации подложки, а с другой — обосновать выбор подложки для синтеза 2D йодида никеля, перспективного ферромагнитного полупроводника с широкой запрещенной зоной и высокой температурой Кюри ($T > 120$ K) [11–14].

Степень разработанности темы исследования

Адсорбция молекулярного йода на поверхность никеля являлась предметом исследований, начиная с 80-х годов прошлого века. В частности, группа Вудраффа исследовала адсорбцию йода на грани Ni(100) с помощью дифракции медленных электронов (ДМЭ), поверхностной протяженной тонкой структуры в спектрах рентгеновского поглощения (англ. название – SEXAFS), в результате чего была установлена сложная фазовая диаграмма [15, 16]. В частности, авторы сообщили о непрерывном сжатии хемосорбированного слоя йода и описали несколько поверхностных фаз йодида никеля. Система I/Ni(100) считалась полностью изученной, поскольку авторы предложили структурные модели для всех наблюдаемых фаз. Однако, строгого доказательства структурных превращений слоя йода на поверхности никеля (100) получено не было, ввиду полного отсутствия работ, выполненных в реальном пространстве с использованием сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). На момент начала настоящего исследования системы I/Ni(111) и I/Ni(110) оставались полностью неизученными.

Цели и задачи диссертационной работы

Целью работы являлось экспериментальное и теоретическое изучение на

атомном уровне двумерных структурных фазовых переходов в слоях йода, хемосорбированных на монокристаллических гранях никеля (111), (100) и (110), а также процессов роста тонкой пленки йодида никеля.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Описания локальной структуры всех поверхностных фаз, формируемых йодом при адсорбции на монокристаллические грани никеля.
2. Получения информации о специфике структурных фазовых переходов в монослое йода в зависимости от симметрии и потенциального рельефа решетки никеля.
3. Установления атомной структуры тонкой пленки йодида никеля и закономерности её роста в зависимости от кристаллографической ориентации подложки.

Научная новизна

Впервые для исследования системы йод/никель применен метод сверхвысоковакуумной сканирующей туннельной микроскопии, позволивший получить детальную информацию об атомной структуре поверхности:

1. Экспериментально показано, что на начальной стадии сжатия соразмерной решетки йода на гранях Ni(100) и Ni(110) формируется поверхностный краудион (дефект внедрения).
2. Установлено, что адсорбция йода при температуре ниже 390 К на грань Ni(100) приводит к формированию неизвестных ранее метастабильных адсорбированных фаз $c(6 \times 2)$ и $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$, а также локальной реконструкции поверхности типа «смещенный ряд».
3. Обнаружены и описаны две новые реконструкции поверхности Ni(100), формирующиеся при насыщении хемосорбированного слоя йода.
4. Впервые получены СТМ-изображения атомной структуры островков йодида никеля (NiI_2) на монокристаллических гранях никеля (111), (110) и (100).
5. На примере системы I/Ni(111) показано, что рост пленки галогенида металла

может происходить без сохранения хемосорбированного монослоя атомов галогена в качестве интерфейса между пленкой и подложкой.

6. Впервые на СТМ-изображениях пленки йодида никеля обнаружена дополнительная модуляция, связанная с частичным отслоением йодида никеля от подложки.

Теоретическая и практическая значимость

Результаты, изложенные в работе, имеют фундаментальное значение для изучения процессов, происходящих на границе раздела поверхность/вакуум при воздействии активных газов. Обнаруженные реконструкционные и нереконструкционные фазовые переходы на трех базовых гранях монокристалла никеля представляют интерес для физики фазовых переходов в системах с пониженной размерностью. Определенную ценность имеет информация о поверхностных краудинах (дефектах внедрения), формирующихся на начальной стадии сжатия решеток йода на гранях никеля (110) и (100). Данная информация подтверждает общность механизмов нереконструкционных фазовых переходов на различных гранях г.ц.к. металлов. Помимо этого, полученные в работе данные свидетельствуют о неполноте теории фазового перехода «соразмерная — несоразмерная» фаза.

Практическое значение для материаловедения и спинтроники имеет возможность синтеза йодида никеля в условиях сверхвысокого вакуума, так как атомно-тонкий слой данного соединения входит в перечень перспективных двумерных ферромагнитных материалов [17].

Методология и методы исследования

В работе использовались взаимодополняющие экспериментальные и теоретические методики, которые позволили всесторонне охарактеризовать исследуемые системы. В частности, в данной работе система йод/никель впервые была исследована в реальном пространстве с использованием сканирующей туннельной микроскопии. Применение СТМ позволило описать механизм сжатия атомных структур, формируемых йодом на различных монокристаллических гранях никеля. В

дополнение к экспериментальным методам использовались квантово-химические расчеты, которые позволили расшифровать атомную структуру всех наблюдаемых поверхностных фаз, формируемых йодом.

Все эксперименты проводились *in situ* в сверхвысоковакуумной установке, позволяющей исследовать поверхность следующими методами: сканирующей туннельной микроскопией, дифракцией медленных электронов и электронной спектроскопией (ЭОС). Квантово-химическое моделирование, в рамках теории функционала плотности (ТФП), проводилось в программном пакете VASP (Vienna Ab initio Simulation Package).

Положения, выносимые на защиту

1. Фазовый переход «соразмерная-несоразмерная» фаза в слое йода на грани Ni(111) происходит путем формирования сверхплотных сдвоенных доменных стенок и их последующего уплотнения в линейную структуру.
2. Решетка $c(2 \times 2)$, формируемая йодом на поверхности Ni(110), переходит в частично-соразмерную решетку при увеличении степени покрытия за счет формирования петлевых плотных доменных стенок и их последующей трансформации в линейную структуру.
3. В случае адсорбции молекулярного йода на поверхность Ni(100) при температуре 390 К процесс сжатия фазы $p(2 \times 2)$ йода на поверхности Ni(100) включает в себя серию фазовых переходов $p(2 \times 2) \rightarrow c(3 \times 2) \rightarrow c(5 \times 2)$ и серию реконструкций. В случае адсорбции молекулярного йода на поверхность Ni(100) при температуре 300 К процесс сжатия фазы $p(2 \times 2)$ йода на поверхности Ni(100) включает в себя серию фазовых переходов, наблюдаемых при высокотемпературной адсорбции ($T = 390$ К), и дополнительно серию фазовых переходов $p(2 \times 2) \rightarrow c(6 \times 2) \rightarrow (\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$. Формирования решетки $c(2 \times 2)$ не происходит.
4. Рост пленки NiI₂ на гранях никеля (111), (110) и (100) происходит в виде двумерных островков, при этом гексагональная плоскость NiI₂ параллельна

подложке никеля независимо от симметрии подложки.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена применением современных методов подготовки и исследования поверхности в условиях сверхвысокого вакуума; использованием оборудования, позволяющего изучать структуру поверхности с атомной точностью; сопоставлением данных, полученных различными методами; согласием экспериментальных данных с теоретическими расчетами из первых принципов.

Апробация результатов

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: 56-й научной конференции МФТИ (Долгопрудный - 2014), 3-й Международной молодежной научной школе-конференции «Современные проблемы физики и технологий» (Москва - 2014), школе-конференции молодых учёных ИОФ РАН «Прохоровские недели» (Москва - 2015, 2018), 21—23-м Международном симпозиуме «Наноп физика и наноэлектроника» (Нижний Новгород - 2017—2019), 34-й Европейской конференции по физике поверхности «ECOSS-34» (Орхус - 2018), Всероссийской конференции «Особенности применения сканирующей зондовой микроскопии в вакууме и различных средах» (Черноголовка - 2019).

Публикации

Материалы диссертационной работы опубликованы в 3-х статьях в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК, и 4-х статьях в трудах конференций.

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие в постановке задач и планировании экспериментов, результаты которых представлены в диссертации. Изложенные в работе результаты экспериментальных исследований получены лично диссертантом. Все теоретические расчеты, представленные в диссертации, проводились лично автором или при его непосредственном участии. Значительный

вклад был сделан автором при анализе экспериментальных результатов и их представлении в печать.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 4 глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 167 страницы включая 68 рисунков и 5 таблиц. Библиография включает в себя 193 наименования.

Список публикаций по теме диссертации

1. Komarov N. S., Pavlova T. V., Andryushechkin B.V. New atomic-scale insights into the I/Ni(100) system: phase transitions and growth of an atomically thin NiI₂ film // **Physical Chemistry Chemical Physics** — 2021. — Vol. 23. — P. 1896-1913.
2. Komarov N. S., Pavlova T. V., Andryushechkin B.V. Iodine Adsorption on Ni(110): 2D-Phase Transitions and NiI₂ Growth // **Journal of Physical Chemistry C** — 2019. — Vol. 123. — P. 27659-27665.
3. Komarov N. S., Pavlova T. V., Andryushechkin B.V. Iodine adsorption on Ni(111): STM and DFT study // **Surface Science** — 2016. — Vol. 651. — P. 112-119.
4. Комаров Н. С., Павлова Т. В., Андрюшечкин Б. В. Локальная структура поверхности Ni(111) в реакции йодирования // Труды 56-й научной конференции МФТИ (Долгопрудный, 2014) — С. 72-74.
5. Комаров Н. С., Павлова Т. В., Андрюшечкин Б. В. Особенности реакции йодирования поверхности Ni(111). СТМ- и ТФП- исследование // Труды 21-го Международного симпозиума «Нанозифика и нанозлектроника» (Н. Новгород, 2017) — С. 306-307.
6. Комаров Н. С., Т. В., Андрюшечкин Б. В. Структурные фазовые переходы в слое хемосорбированного йода на поверхности Ni(100) // Труды 22-го Международного симпозиума «Нанозифика и нанозлектроника» (Н. Новгород, 2018) — С. 330-331.
7. Комаров Н. С., Павлова Т. В., Андрюшечкин Б. В. Атомная картина струк-

турных фазовых переходов в системе йод/никель. Симметрия подложки и структурные фазовые переходы в 2D слое йода на поверхности никеля // Труды 23-го Международного симпозиума «Нанопизика и наноэлектроника» (Н. Новгород, 2019) — С. 356-357.

Глава 1

Обзор литературы

В данной Главе прежде всего представлен обзор литературы по взаимодействию галогенов с монокристаллическими гранями никеля в условиях сверхвысокого вакуума. Анализ литературы показывает, что галогены на поверхности никеля формируют большое многообразие поверхностных структур, между которыми возможны структурные фазовые переходы при изменении температуры или степени покрытия. В связи с этим добавлен раздел, посвященный двумерным структурным фазовым переходам на поверхности. Обзор также содержит описание структуры и свойств галогенидов никеля — продукта реакции галогенирования, — при этом акцент делается на их магнитных свойствах.

1.1. Общие закономерности взаимодействия галогенов с поверхностями гцк металлов

Галогены образуют особую группу в периодической таблице химических элементов. Благодаря своей чрезвычайно высокой электроотрицательности (относительной способности атомов притягивать электроны при связывании с другими атомами) галогены могут образовывать химические соединения со всеми металлами и с большинством неметаллов. Первые попытки понять механизм взаимодействия галогенов с металлами и полупроводниками были связаны с важностью этого процесса в промышленности, прежде всего, в гетерогенном катализе и микроэлектронике [18, 19].

В гетерогенном катализе галогены широко используются для модификации свойств катализаторов из переходных металлов. Наиболее яркий пример такой модификации наблюдается в реакции эпоксидирования этилена в присутствии серебряного катализатора — одной из важнейших промышленных химических реак-

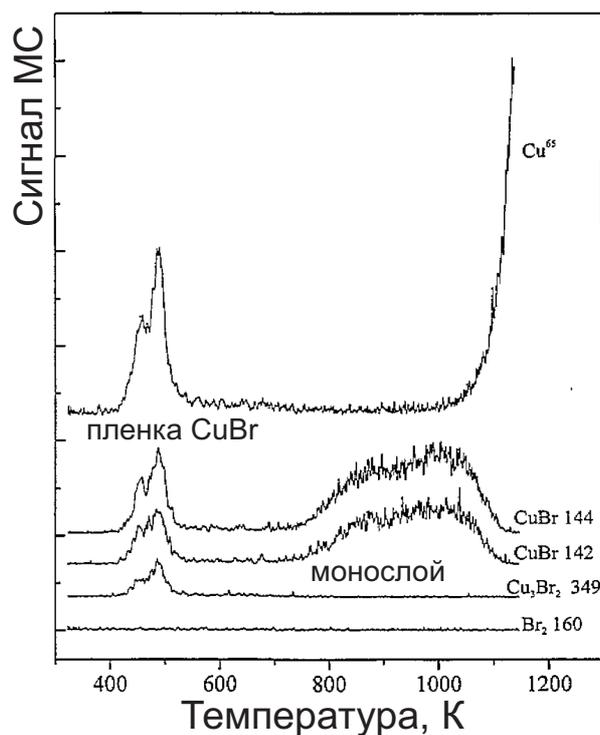


Рисунок 1.1. Типичные спектры термодесорбции от поверхности Cu(100), подвергнутой воздействию Br_2 . Отчётливо видны два пика, имеющие разную фрагментацию и соответствующие десорбции пленки галогенида и хемосорбированного монослоя. Адаптировано из работы [22]

ций [20]. Оказывается, что добавление небольшого количества хлор-содержащих молекул в реакцию значительно улучшает селективность по отношению к эпокси-дированию этилена. Хотя положительный эффект хлора известен уже более 100 лет и широко используется в промышленности, его происхождение еще не ясно. Многие учёные считают, что исследование этой каталитической реакции в чётко определённых условиях сверхвысокого вакуума на поверхности монокристаллов могут пролить свет на некоторые ключевые процессы, которые невозможно изучить «in vivo» в условиях реального химического реактора [21].

Взаимодействие галогенов с металлическими поверхностями происходит в два этапа. На первом этапе реакции происходит образование и сжатие хемосорбированного монослоя (МС) атомов галогена, а на втором — формирование пленки галогенида металла [10]. Как следствие, спектр термодесорбции системы галоген/металл обычно содержит два пика, которые соответствуют десорбции хемосорбированного монослоя и галогенида металла (см. Рисунок 1.1).

По мере накопления знаний об адсорбции галогенов на поверхность монокристаллов стало ясно, что системы галоген/металл представляют интерес не только с практической, но и с фундаментальной точки зрения. Галогены — это идеальные элементы для изучения общих тенденций взаимодействия активных газов с твердыми телами [18, 19]. По сравнению с другим активным газом, кислородом, галогены имеют ряд преимуществ. Во-первых, их коэффициент прилипания к поверхности на несколько порядков больше, чем у кислорода, и обычно близок к единице [19]. Этот факт делает галогены очень удобными для использования в условиях сверхвысокого вакуума, где требуется низкое давление газов. Во-вторых, оксидная пленка обычно очень устойчива и её трудно удалить с поверхности. Напротив, монослои галогенов (или тонкие галогенидные пленки) можно легко удалить, нагревая поверхность до умеренных температур (400-700 °С) [19].

Галогены, хемосорбированные на поверхность металлов, обычно образуют большое количество двумерных (2D) фаз [10, 18, 19]. Такое разнообразие структур возникает в результате конкуренции между взаимодействиями галоген–галоген, которое пытается расположить атомы адсорбата равномерно по подложке, и галоген–подложка, которое пытается «навязать» слою адсорбата симметрию и периодичность подложки. В этой связи, монослои атомов галогена, адсорбированных на металлических поверхностях, привлекательны для изучения структурных фазовых переходов в двумерных системах [10], так как позволяют глубоко и подробно, на атомном уровне, изучать их особенности. При этом вариативность параметров в фазовых переходах в данной модельной системе определяется широким набором атомов галогена разного размера, но одинакового строения (т. е. не заполненностью р-оболочки), а также разными постоянными атомной решетки и элементами симметрии поверхности металлов. Отметим, что эти фазовые переходы можно наблюдать при комнатных температурах, тогда как пленки благородных газов, обычно используемые для таких исследований, нуждаются в криогенных температурах (5–80 К), что несомненно усложняет эксперимент.

Особый интерес вызывает также продукт реакции галоген–металл. Галогени-

ды благородных металлов — это полупроводники с широкой запрещенной зоной (от 2 до 3.5 эВ) со специфическими электрическими и оптическими свойствами (ионная проводимость, высокая квантовая эффективность, фотореактивность. . .). Установлено, что рост тонких (несколько нанометров) галогенидных пленок или галогенидных наностроек начинается только после того, как поверхность металла полностью покрыта плотным хемосорбированным монослоем. Если лучше понять адсорбцию галогена, это может помочь создать технологию выращивания наноразмерных кристаллов галогенидов с необычными электрическими и оптическими свойствами, связанными с квантовыми размерными эффектами. Тонкие двумерные галогенидные пленки являются многообещающими промежуточными слоями, которые могут отделить электронные состояния адсорбатов (например, электронные состояния молекул) от зоны проводимости металла. Тонкие пленки галогенидов благородных металлов могут быть альтернативой широко применяемым для этой цели широкозонным диэлектрикам (MgO, NaCl, KCl и др.).

На сегодняшний день галогениды переходных металлов изучены достаточно слабо. Далее в разделе 1.2.2 рассмотрены кристаллическая и магнитная структура монослоя NiI₂.

Для полноты картины следует упомянуть химию поверхности алкилгалогенидов и других галогенуглеводородов. Действительно, тепловые и фотоиндуцированные реакции этих молекул на поверхности металлов и полупроводников широко изучались в последние десятилетия [23, 24]. Эти исследования были мотивированы, с одной стороны, важностью алкилгалогенидов в качестве прекурсоров во многих процессах химической промышленности [24], а с другой — их высокой токсичностью и воздействием на окружающую среду [25–27]. Поведение молекул алкилгалогенидов на поверхности металлов определяется необычно слабой связью галоген-углерод и необычайно прочной связью галоген-металл. Согласно многочисленным исследованиям, разрыв связи галоген-углерод оказывается термодинамически и кинетически предпочтительнее, чем разрыв углеводородной связи [24]. Благодаря этому свойству, галогениды углеводородов являются наиболее ши-

роко применяемыми прекурсорами для получения фрагментов углеводов на металлических поверхностях [24]. Связь галоген-углерод может быть разорвана термической или фотоиндуцированной диссоциацией. Другим продуктом диссоциации галогенуглеводородов является образование атомов галогена, прочно связанных с поверхностью металла. Примечательно, что этот подход использовался в ранних исследованиях систем галоген/металл для создания хемосорбированного монослоя [28–30].

1.2. Галогены на никеле

В данном разделе представлен краткий обзор литературы по адсорбции галогенов на монокристаллические грани никеля.

1.2.1. Адсорбция галогенов на монокристаллические грани Ni

F/Ni Тонкие пленки фторида, сформированные на никеле при 503–773 К, были исследованы методом РФЭС [31]. Авторами было установлено, что они состоят из NiF_2 . Теоретические исследования были проведены для фтора, адсорбированного в виде структур $p(2 \times 2)$ и $c(2 \times 2)$ на $\text{Ni}(100)$ [32]. Согласно расчетам, расстояние между слоями атомов фтора и поверхностным слоем никеля в структурах $p(2 \times 2)$ и $c(2 \times 2)$ равно 0.88 и 0.94 Å, соответственно. Одновременно с этим была отмечена релаксация верхнего слоя никеля на +0.06 Å при переходе к структуре $c(2 \times 2)$ с более высоким покрытием. Также были рассчитаны частоты колебаний фтора для структур $p(2 \times 2)$ и $c(2 \times 2)$, которые оказались равны 330 и 350 см^{-1} . В работе [33] показано, что энергии хемосорбции фтора в ямке между четырьмя атомами никеля на грани Ni (100) составляет около 120 ккал/моль, а химическая связь между фтором и поверхностью Ni(100) является ионной.

Cl/Ni(111) Адсорбция хлора на Ni(111) приводила к формированию картины ДМЭ с диффузными кольцами, на которых проявлялись пятна $p(2 \times 2)$ [34]. Про-

должение адсорбции хлора приводило к образованию отчетливой структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ при степени покрытия $1/3$ МС, в которой хлор, по мнению авторов, адсорбирован в ямках между тремя атомами никеля. Дальнейшая адсорбция вызывала размытие картины дифракции, затем при насыщении формировалась сложная структура с обозначением матрицы $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 4 & 7 \end{pmatrix}$. Авторы установили, что эта структура соответствует степени покрытия 0.4 МС, и предположили, что она может представлять собой квазигексагональный слой из атомов хлора с расстояниями Cl–Cl: 3.60 \AA , 4.15 \AA , 4.32 \AA . Кроме того, для поверхности Cl/Ni(111) был отмечен заметный эффект электронно-стимулированной десорбции. Предполагалось, что в процессе термодесорбции десорбируется соединение NiCl_2 , при этом часть хлора растворяется в объёме. После продолжительного воздействия хлора на поверхность Ni(111) начинался эпитаксиальный рост пленки NiCl_2 , причём плоскость (0001) NiCl_2 была параллельна плоскости Ni(111) [35].

Соразмерная структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-Cl}$ на поверхности Ni(111) была исследована с помощью комбинации поляризационно-зависимой поверхностной EXAFS-спектроскопии и метода стоячих волн в мягком рентгеновском диапазоне (SW) [36–38]. Было установлено, что атомы хлора занимают положения типа г.ц.к. между тремя атомами никеля. При этом релаксации верхнего слоя никеля зафиксировано не было. В работе Ванга и др. [39] было проведено структурное исследование системы Ni(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-Cl}$ с использованием низкотемпературного метода протяженной тонкой структуры в спектрах фотоэмиссии с угловым разрешением (англ. название — ARPEFS). В результате была подтверждена адсорбция хлора в положение г.ц.к., однако, в отличие от предыдущих работ, была отмечена +5 % релаксация верхнего слоя никеля. Система Cl/Ni(111) также изучалась теоретически в работах Долла [40] и Жанг и др. [41], в которых была подтверждена адсорбция хлора в положения г.ц.к., а также получены частоты колебаний адсорбированных атомов хлора. Структурных исследований с использованием СТМ проведено не было.

Cl/Ni(100) Адсорбция молекулярного хлора на грань Ni(100) при 80 К сначала приводила к появлению картины дифракции $p(2 \times 2)$, а затем при насыщении — картины дифракции $c(2 \times 2)$ [42]. Степень покрытия для структур $p(2 \times 2)$ и $c(2 \times 2)$ составляет $1/4$ МС и $1/2$ МС, соответственно. Если адсорбция хлора проводилась при комнатной температуре, то структура $p(2 \times 2)$ не наблюдалась, что указывает на факт большой подвижности атомов хлора по поверхности Ni(100) при 300 К [18]. Нагрев до температуры 600 К не приводил к изменениям ни в структуре, ни в степени покрытия. Однако при нагреве выше этой температуры степень покрытия хлора начинала уменьшаться, при этом в спектрах термодесорбции атомарный или молекулярный хлор не наблюдался. Предполагалось, что десорбируется соединение NiCl_2 , а часть хлора растворяется в объёме никеля [42]. Сильная электронно-стимулированная десорбция отмечалась в работе Гудмана и др. [42], однако, не была зафиксирована в работе Джонса и др. [18].

Адсорбция HCl на грань Ni(100) при комнатной температуре приводит к формированию диффузной ДМЭ-картины $p(2 \times 2)$ на первом этапе и диффузной ДМЭ-картины $c(2 \times 2)$ на втором (при насыщении) [43], причём обе структуры содержат поверхностный водород. При нагреве до температуры 573 К ДМЭ-картина $c(2 \times 2)$ становилась более резкой, предположительно после десорбции водорода, которая должна происходить при температуре около 300 К [42]. В работе [44] были выполнены кластерные расчёты для одного атома хлора, адсорбированного на поверхности Ni(100). По результатам вычислений, конфигурация в ямке между четырьмя атомами никеля оказалась наиболее выгодной. При этом расстояние Ni–Cl составило 2.24 \AA , расстояние между слоями Ni и Cl — 1.38 \AA , а частота колебаний 245 см^{-1} . В другом кластерном расчёте [32] была получена частота колебаний 330 см^{-1} , что соответствует результатам работы [44]. Расстояние между слоями 0.88 \AA , полученное в работе [32], соответствует результатам работы [44]. Второй расчёт также рассматривал структуру $c(2 \times 2)$ и обнаружил, что для этой структуры расстояние между слоями Ni–Cl увеличилось до 0.94 \AA , а частота колебаний немного увеличилась до 350 см^{-1} .

Адсорбция молекулярного хлора на Ni (100) при давлении около 1.3×10^{-3} мбар приводило к образованию «слоя молекулярного хлора» толщиной около 20 Å на хемосорбированном слое $c(2 \times 2)$ [45]. Этот слой был идентифицирован с помощью РФЭС. «Слой молекулярного хлора» характеризовался резким пиком, расположенным на 3 эВ ниже энергии Ферми, и был на удивление стабильным, сохранившись до температуры 350 К. Выше этой температуры начиналась поверхностная химическая реакция с образованием NiCl₂, о чем свидетельствует химический сдвиг линии Ni²⁺ в спектре РФЭС. Было также показано, что хлорид никеля растет эпитаксиально на поверхности, причём поверхность (0001) NiCl₂ параллельна поверхности Ni(100) [35].

Cl/Ni(110) Адсорбционная кривая для хлора на грани Ni(110), полученная при температуре 300 К, показана на Рисунке. 1.2 [46]. Коэффициент прилипания и изменение работы выхода были постоянными вплоть до покрытия 0.5 МС, при котором в ДМЭ наблюдалась структура $c(2 \times 2)$. В этот момент работа выхода уменьшалась на 0.2 эВ, а коэффициент прилипания уменьшался примерно до значения 0.35. Дальнейшая адсорбция хлора приводила к увеличению степени покрытия. Насыщенный слой хлора характеризовался степенью покрытия 0.7 МС, дифракционной картиной $p(10 \times 1)$ и конечным изменением работы выхода на 1.1 эВ [46, 47]. В работе [46] считалось, что атомы хлора в структуре $c(2 \times 2)$ адсорбированы в положениях с высокой симметрией вдоль каналов на поверхности (110) (направление [110]). При формировании структуры $p(10 \times 1)$ происходит сжатие решётки хлора вдоль направления [110]. При этом семь атомов хлора оказываются распределёнными на расстоянии, соответствующем десяти атомам никеля. Расстояние до ближайших соседей Cl–Cl в структуре $p(10 \times 1)$ составляло 3.6 и 3.5 Å вдоль строк и между строками, соответственно. Позднее были представлены экспериментальные доказательства адсорбции хлора в положения короткого мостика для системы Cl/Ni(110) [48], но последующие расчёты [41] не подтвердили это, указав, что положение между четырьмя атомами никеля является предпочтительным.

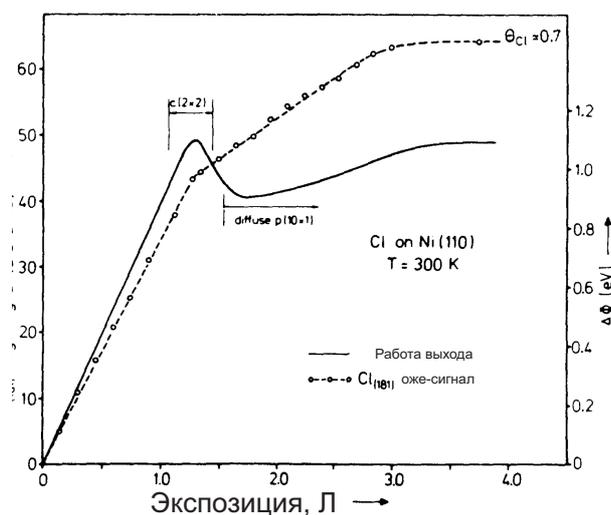


Рисунок 1.2. Изменение работы выхода (сплошная линия) и оже-сигнал хлора (пунктирная линия) в зависимости от экспозиции хлора на грань Ni(110) при температуре 300 К. Адаптировано из работы [46]

Согласно формуле Гельмгольца, большое общее изменение работы выхода при степени покрытия 0.5 МС соответствует дипольному моменту $0.51D$. Отметим, что для Ni(111) данная величина составляла $0.14D$. Такое существенное различие было объяснено за счет образования диполя на поверхности Ni–Cl и сглаживания шероховатости поверхности из-за адсорбции в каналах, что, согласно работе Смолуховского [49], должно привести к дальнейшему увеличению работы выхода. Предполагалось, что провал в изменении работы выхода вызван перемещением хлора из высокосимметричных положений в структуре $c(2 \times 2)$ в положения с низкой симметрией в структуре $p(10 \times 1)$. Уменьшение коэффициента прилипания объяснялось действием сил отталкивания между атомами хлора в каналах. При термодесорбции в газовой фазе не наблюдалось ни Cl, ни Ni, ни NiCl. Десорбция с поверхности начиналась при 850 К и завершалась к 1150 К, и предполагалось, что хемосорбированный слой десорбируется в виде соединения NiCl₂, которое невозможно было наблюдать с помощью имевшегося у авторов масс-спектрометра. Продолжительная экспозиция хлора приводила к формированию слоя хлорида никеля (NiCl₂) [35, 47]. Рост NiCl₂ происходил эпитаксиально таким образом, что плоскость (0001) NiCl₂ оказывалась параллельной плоскости Ni(110) [35].

В 1997 году в работе Фишлока и др. [50] была сделана попытка изучения системы Cl//Ni(110) с помощью СТМ при комнатной температуре. Авторы наблюдали реорганизацию атомных ступеней и формирование «пальцев», отходящих от краев ступеней с ориентацией [001]. Атомная структура подробно описана не была, хотя авторы отмечали наличие пар из атомов хлора, находящихся на расстоянии $\approx 5 \text{ \AA}$. Увеличение степени покрытия вызывало, по-мнению авторов, формирование комплекса реконструкционных структур и сложной ДМЭ-картины. Однако, полученные структуры расшифрованы не были, вероятно, ввиду большой подвижности атомов хлора на грани Ni(110) при использовании сканирующего туннельного микроскопа, работающего при комнатной температуре.

Br/Ni(111) Адсорбция брома на грань (111) никеля остается к настоящему времени неизученной.

Br/Ni(100) Адсорбция молекулярного брома на поверхность никеля (100) приводит в насыщении к формированию фазы $c(2 \times 2)$ [51, 52]. Фотоэмиссионная спектроскопия в режиме нормальной эмиссии (англ. название — ARPES) была использована для идентификации $4p_{x,y}$ и $4p_x$ -орбиталей брома, для которых были установлены энергии связи 6.6 ± 0.2 и 5.3 ± 0.2 эВ, соответственно [52]. Авторы отметили, что в случае Br/Ni(100) энергия связи Br $4p_{x,y}$ оказывается большей по сравнению с Br $4p_x$, что не соответствует ранее изученным системам Pd(111) и Fe(110). Следовательно хемосорбция брома на Ni(100) значительно отличается от адсорбции брома на двух указанных выше металлах. Адсорбция брома на структуру $c(2 \times 2)$ при 110 К приводила к молекулярной адсорбции в «первое» молекулярное состояние [51]. Затем это «первое» молекулярное состояние за несколько минут трансформировалось во «второе» молекулярное состояние, которое было стабильным. Эти два состояния были легко различимы с помощью фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением, которая также использовалась, чтобы показать, что оба состояния ориентированы так, что ось молекулы параллель-

на нормали к поверхности. Данное наблюдение свидетельствует о возможности сигма-связывания Br_2 с поверхностью. Точная разница в связывании двух молекулярных состояний осталась неустановленной. Дальнейшая адсорбция брома при 110 К приводила к многослойному росту твердого брома на поверхности.

Br/Ni(110) Адсорбция брома на грань (110) никеля изучалась экспериментально методами СТМ и ДМЭ [53]. Было установлено, что адсорбция брома при комнатной температуре является диссоциативной. При низкой концентрации брома на поверхности в СТМ наблюдаются локальные структуры, напоминающие «бабочку». После адсорбции при комнатной температуре насыщенный слой брома на Ni(110) остаётся неупорядоченным, но термический отжиг поверхности до 200 °С способствует формированию новой реконструкции $c(3 \times 2)$, а также областей содержащих гребни, параллельные направлению [001]. К сожалению, авторами не были обоснованы модели представленных структур, хотя структуры в отогретой системе Br/Ni(110) напоминают гребневые структуры, наблюдавшиеся в системе Cl/Cu(110) [54], объясненные фасетированием исходной поверхности (110) и формированием граней {210}. Структура $c(3 \times 2)$ может быть объяснена одноосной квазигексагональной фазой из атомов брома.

I/Ni(111) Система I/Ni(111) не исследовалась методом СТМ в условиях сверхвысокого вакуума. Однако в работе Мюллера и др. [55] система I/Ni(111) была изучена с помощью СТМ в электрохимической ячейке и методом ДМЭ. Авторами было установлено, что йод образует структуру $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ при степени покрытия равной 1/3 МС. Необходимо также отметить эксперименты по термодесорбции йода, выполненные в работах Мили и др. [56, 57], из которых следует, что йод десорбируется с поверхностями (111) и (100) никеля в атомарной форме.

I/Ni(100) Адсорбция йода на Ni(100) интенсивно изучалась в начале 1980-х годов интегральными методами физики поверхности. Фазовая диаграмма в координатах

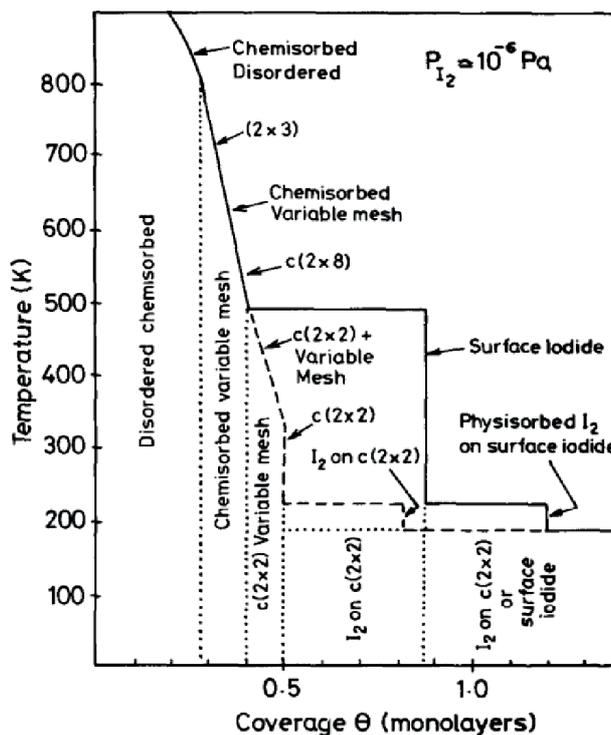


Рисунок 1.3. Фазовая диаграмма системы I/Ni(100), полученная в работе [60]

степень покрытия-температура при фиксированном давлении йода показана на Рисунке 1.3. Установлено, что адсорбция является диссоциативной [15]. В ходе адсорбции при комнатной температуре наблюдались достаточно размытые картины дифракции вплоть до появления чёткой картины $c(2 \times 2)$. Эта структура была изучена методом SEXAFS [58, 59], и было установлено, что йод в ней занимает положение в ямке между четырьмя атомами никеля с расстоянием Ni-I 2.78 ± 0.02 Å, что соответствует расстоянию в объёмном кристалле в NiI_2 .

При десорбции йода из структуры $c(2 \times 2)$ наблюдалась серия сложных картин ДМЭ, в которых положения пятен непрерывно менялись по мере изменения покрытия йода. Среди наблюдавшихся структур можно было выделить частично-соразмерные фазы $c(2 \times 8)$ и $c(2 \times 3)$, которые также были изучены методом SEXAFS [58, 59]. В обеих структурах длина связи I-Ni была такой же, как и в $c(2 \times 2)$, с точностью до ± 0.1 Å. Картины ДМЭ и поверхностные фазы могут быть объяснены структурами из атомов йода, которые имеют периодичность 2 в одном направлении и могут свободно расширяться или сжиматься в перпендикулярном направлении.

Установлено, что решётка йода может быть описана матрицей $\begin{pmatrix} 1 & \operatorname{ctg}(\alpha) \\ -1 & \operatorname{ctg}(\alpha) \end{pmatrix}$, где диапазон α варьируется от примерно 39 градусов для 0.4 МС до примерно 30 градусов для 0.3 МС, когда картина становится неупорядоченной. Продукты термодесорбции установлены не были.

Авторы также отметили, что хемосорбированная фаза $c(2 \times 2)$ с ее довольно коротким расстоянием I–I, равным 3.52 Å, сильно напряжена и, как было установлено, является метастабильной [16]. При нагревании $c(2 \times 2)$ до 370 К в атмосфере йода с концентрацией 1×10^{-7} мбар и охлаждении до комнатной температуры на поверхности Ni(100) формировался поверхностный йодид со стехиометрией NiI₂ [16].

Также было показано, что йодид на поверхности Ni(100) может образовываться при комнатной температуре в течение нескольких дней при наличии фонового давления йода в камере на уровне 5×10^{-10} мбар. Поверхностный йодид состоял из одного «сэндвича» I–Ni–I, в котором два почти гексагональных слоя атомов йода (с атомами никеля в октаэдрических промежутках между ними) располагались на подложке Ni(100). Фактически, поверхностный йодид представлял собой слегка искаженный одиночный слой объемного NiI₂, который состоит из стопок «сэндвичей» I–Ni–I, скрепленных слабыми связями. Было установлено, что слой NiI₂ ориентирован по отношению к подложке Ni (100) таким образом, чтобы йод, контактирующий с никелевой подложкой, располагался вдоль направлений поверхности $\langle 11 \rangle$ (направления объёма [010]) с углом $61.5 \pm 1.5^\circ$ для почти гексагонального слоя йода. Также было обнаружено, что решётка NiI₂ может немного расширяться или сжиматься, чтобы сформировать частично-соразмерную структуру. Были обнаружены две такие частично-соразмерные структуры: $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R \arctan(3/5)$ и $\begin{pmatrix} 7 & -5 \\ 3 & 5 \end{pmatrix}$. Частично-соразмерные и несоразмерные структуры были почти неразличимы в реальном пространстве. Исследования методом SEXAFS поверхностного йодида [58, 61] подтвердили, что это был NiI₂, и показали, что длины

связей Ni–I и I–I внутри поверхностного йодида оказались меньше, чем в объёмном кристалле на $0.04 \pm 0.02 \text{ \AA}$ и $0.05 \pm 0.02 \text{ \AA}$, соответственно.

Двумерная зонная структура поверхностного йодида была определена методом УФЭС с использованием энергии фотонов 21.2 и 16.8 эВ [62]. Было отмечено перекрытие зон в начальном состоянии, что указывает на небольшую дисперсию в компоненте волнового вектора электрона, перпендикулярно поверхности. Такое поведение характерно для слоистых соединений и поверхностных соединений. Общий вид зон хорошо согласуется с расчётами зонной структуры NiCl_2 и NiBr_2 [63]. Авторами не наблюдалось образование многослойной пленки NiI_2 , поскольку для её формирования необходимо слишком высокое давление йода в условиях сверхвысокого вакуума.

Поверхностная структура йодида разрушалась при нагреве в вакууме до $470 \pm 20 \text{ K}$, оставляя на поверхности хемосорбированный слой йода, идентичный тому, который был получен при нагревании структуры $c(2 \times 2)$ до той же температуры.

Было обнаружено, что при 123 K молекулярный йод хорошо адсорбируется как на $c(2 \times 2)$, так и на поверхностных йодидных структурах, образуя эпитаксиальный слой твердого йода, характеризующийся плохо сформированной картиной ДМЭ (2×4) [16]. При температуре выше 185 K происходила сублимация твердого йода с поверхности, оставляя физадсорбированный слой молекулярного йода с концентрацией атомов йода 0.32 МС. Было высказано предположение, что эта фаза, сохранявшееся до температуры 226 K, представляет собой двумерную жидкость из молекул йода.

I/Ni(110) Адсорбция йода на грань (110) никеля остается к настоящему времени неизученной.

1.2.2. Галогениды никеля

Бинарные галогениды переходных металлов MX_y (M = катион металла, X = анион галогена) представляют собой большое семейство материалов, в которых

можно исследовать низкоразмерный магнетизм [64].

Информация о кристаллической структуре и магнитном порядке MX_2 соединений, с частично заполненными d -оболочками, собрана в таблице 1.1. Большинство соединений, представленных в таблице 1.1, имеют либо тригональный структурный тип CdI_2 , либо ромбоэдрический структурный тип $CdCl_2$. Соответствующие структуры показаны на Рисунке 1.4. Видно, что обе структуры содержат треугольные сети катионов в октаэдрической координации с общими ребрами, образующие монослои MX_2 , разделенные Ван-дер-Ваальсовыми промежутками между анионами X . Структуры CdI_2 и $CdCl_2$ различаются тем, как уложены монослои MX_2 . Так, структура типа CdI_2 имеет последовательность слоев AA с одним слоем на элементарную ячейку, а анионы X имеют гексагональную плотноупакованную структуру (HCP). Структура $CdCl_2$ имеет последовательность слоев ABC, при этом в элементарную ячейку входят три трислоя, а анионы X имеют кубическую плотноупакованную структуру (CCP).

В этих соединениях, CdI_2 и $CdCl_2$, октаэдрически координированный двухвалентный никель имеет электронную конфигурацию $3d^8$ с заполненными t_{2g} и наполовину заполненными e_g орбиталями. Ожидается, что магнитные моменты будут только спиновыми, так как орбитальный угловой момент в этой конфигурации подавлен. Данные намагниченности для $NiCl_2$ указывают на эффективный момент $3.3 \mu_B$, что несколько больше, чем значение только спина $2.8 \mu_B$, ожидаемое для $S = 1$, и температуру Вейса равную 68 К, что указывает преимущественно на ферромагнитное взаимодействие [84]. Температуры Нееля для $NiCl_2$ и $NiBr_2$ оказываются очень близки, так охлаждение обеих систем ниже 52 К приводит к появлению антиферромагнитного порядка [85, 86]. Их полностью упорядоченные магнитные моменты равны 2.11 и $2.0 \mu_B$ соответственно [86, 87], как и ожидалось для $S = 1$. Магнитная структура $NiCl_2$ и $NiBr_2$ показана слева на Рисунке 1.5. Видно, что моменты внутри каждого монослоя ферромагнитно упорядочены и лежат в плоскости ab , при этом сами монослои друг относительно друга упорядочены антиферромагнитно (Рисунок 1.5). Направления моментов были определены с по-

Таблица 1.1. Сводка структурных и магнитных данных для слоистых соединений MX_2 с частично заполненными d -оболочками. А* означает, что известно, что соединение претерпевает кристаллографический фазовый переход выше или ниже комнатной температуры. «Магнитный порядок» относится к дальнему трехмерному магнитному порядку и обозначается как антиферромагнитный (AFM), ферромагнитный (FM) или гелимагнитный (HM). «Моменты в слое» относятся к расположению магнитных моментов внутри одного слоя, где \parallel и \perp указывают, направлены ли моменты параллельно плоскости слоя (в плоскости) или перпендикулярны ей (вне плоскости), соответственно. Приведены температуры упорядочения (T_N) и температуры Вейсса (θ)

Соединение	Тип структуры	Источник	Расстояния $M - M$ в слое (Å)	Расстояние между слоями (Å)	Магнитный порядок	Моменты в слое	T_N (К)	θ (К)
TiCl ₂	CdI ₂ ($P\bar{3}m1$)	[65]	3.56	5.88	AFM	–	85	–702
TiBr ₂	CdI ₂ ($P\bar{3}m1$)	[66]	3.63	6.49	–	–	–	–
TiI ₂	CdI ₂ ($P\bar{3}m1$)	[67]	4.11	6.82	–	–	–	–
VCl ₂	CdI ₂ ($P\bar{3}m1$)	[68]	3.6	5.83	AFM	120°	36	–565, –437
VBr ₂	CdI ₂ ($P\bar{3}m1$)	[67]	3.77	6.18	AFM	120°	30	–335
VI ₂	CdI ₂ ($P\bar{3}m1$)	[69]	4.06	6.76	AFM	–	16.3, 15	–143
MnCl ₂	CdCl ₂ ($R\bar{3}m$)	[70]	3.71	5.86	AFM or HM	stripe or HM	2.0, 1.8	–3.3
MnBr ₂ *	CdI ₂ ($P\bar{3}m1$)	[71]	3.89	6.27	AFM	stripe \parallel	2.3, 2.16	–
MnI ₂	CdI ₂ ($P\bar{3}m1$)	[72]	4.16	6.82	HM	HM	3.95, 3.8, 3.45	–
FeCl ₂	CdCl ₂ ($R\bar{3}m$)	[73]	3.6	5.83	AFM	FM \perp	24	9 (\parallel), 21 (\perp)
FeBr ₂	CdI ₂ ($P\bar{3}m1$)	[74]	3.78	6.23	AFM	FM \perp	14	–3.0 (\parallel), 3.5 (\perp)
FeI ₂	CdI ₂ ($P\bar{3}m1$)	[75]	4.03	6.75	AFM	stripe \perp	9	24 (\parallel), 21.5 (\perp)
CoCl ₂	CdCl ₂ ($R\bar{3}m$)	[76]	3.54	5.81	AFM	FM \parallel	25	38
CoBr ₂	CdI ₂ ($P\bar{3}m1$)	[77]	3.69	6.12	AFM	FM \parallel	19	–
CoI ₂	CdI ₂ ($P\bar{3}m1$)	[72]	3.96	6.65	HM	HM	11	–
NiCl ₂	CdCl ₂ ($R\bar{3}m$)	[78]	3.48	5.8	AFM	FM \parallel	52	68
NiBr ₂	CdCl ₂ ($R\bar{3}m$)	[79]	3.7	6.09	AFM, HM	FM \parallel , HM	52, 23	–
NiI ₂ *	CdCl ₂ ($R\bar{3}m$)	[80]	3.9	6.54	HM	HM	75	–
ZrCl ₂	MoS ₂ ($R\bar{3}m$)	[81]	3.38	6.45	–	–	–	–
ZrI ₂	MoTe ₂ ($P2_1/m$)	[82]	3.18, 3.74, 4.65	7.43	–	–	–	–
ZrI ₂	WTe ₂ ($Pmn2_1$)	[83]	3.19, 3.74, 4.65	7.44	–	–	–	–

мощью Мёссбауэровской спектроскопии как параллельные и антипараллельные направлению $\langle 210 \rangle$ [88].

Магнитная структура, представленная слева на Рисунке 1.5, описывает NiCl₂ при всех температурах ниже температуры упорядочения T_N , в то время как магнитная структура NiBr₂ при температуре ниже 23 К претерпевает второй фазовый переход и переходит в более сложную [86, 89, 90]. Ниже этого перехода первого рода магнитные моменты принимают несоразмерную гелимагнитную структуру с периодичностью, которая изменяется с температурой. Адам и др. [86] отметили, что магнитные моменты все еще лежат в базисной плоскости, но при температуре

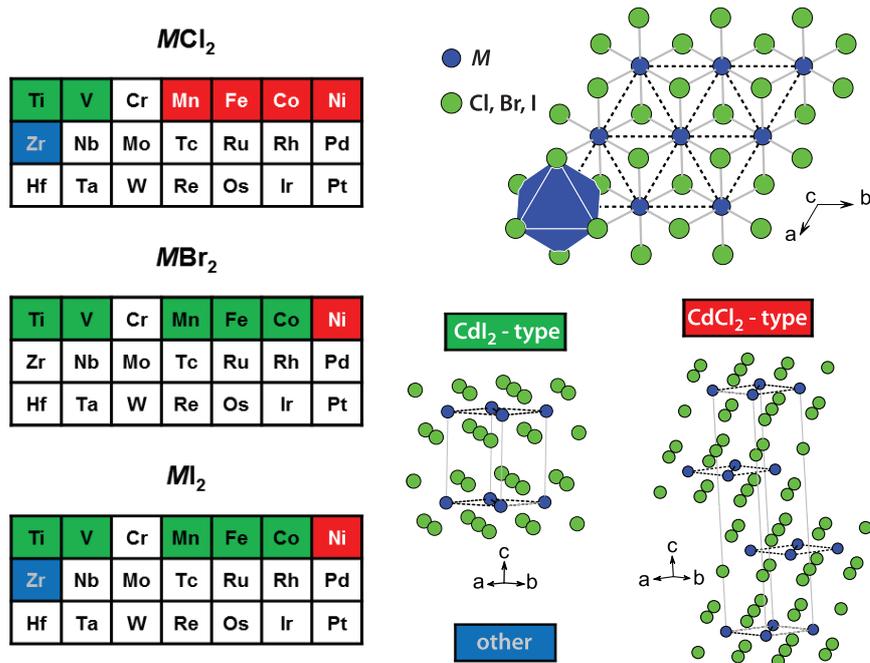


Рисунок 1.4. Слева представлены фрагменты периодической таблицы химических элементов, на которых обозначены переходные металлы, формирующие слоистые соединения MX_2 , где $X = Cl, Br, I$. Металлы выделены цветами, соответствующими типам структуры, показанным в правом нижнем углу. Вид сверху одного монослоя MX_2 , общего для структур типа CdI_2 и $CdCl_2$, показан в правом верхнем углу. Рисунок взят из работы [13]

4.2 К их направления меняются на 9.72° от места к месту вдоль гексагональных осей a и b (см. Рисунок 1.5). Это приводит к большому периоду магнитной структуры, который равняется ≈ 37 размерам кристаллографических элементарных ячеек вдоль каждого направления в плоскости. Отметим, что при этом укладка монослоев остается антиферромагнитной.

Согласно данным измерения теплоемкости, NiI_2 претерпевает два фазовых перехода при охлаждении до температур 75 и 60 К [91]. Фазовый переход при $T = 75$ К связан с развеиванием гелимагнитного порядок, а фазовый переход при $T = 60$ К является кристаллографическим [92]. Гелимагнитная структура NiI_2 является несоизмеримой с ядерной, а магнитные моменты вращаются в плоскости, которая составляет угол 55° с осью c [92]. Величина упорядоченного момента при 4.2 К равняется $1.6 \mu_B$.

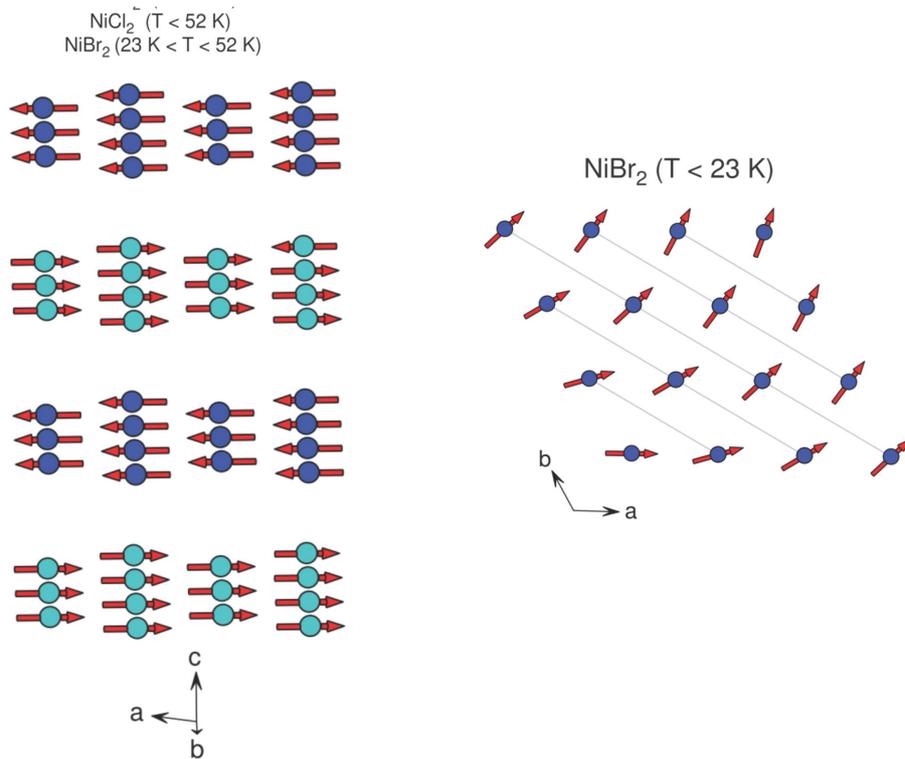


Рисунок 1.5. Слева магнитные структуры NiX_2 , где $X = \text{Cl}$ и Br . Моменты в каждом случае лежат в плоскости ab и, как известно, параллельны и антипараллельны направлению $[210]$ в соизмеримых структурах NiX_2 . Справа показана лишь небольшая часть одного слоя более низкотемпературной ($T < 23 \text{ K}$) гелимагнитной структуры NiBr_2 с большим периодом. Системы координат, гексагональных кристаллографических элементарных ячеек, показаны для справки. Рисунок взят из работы [13]

1.3. Структурные фазовые переходы в двумерных системах

1.3.1. Общие положения

Проблема фазовых переходов в физике конденсированного состояния является одной из наиболее важных. Однако, если для трехмерных объектов фазовые переходы подробно изучены теоретически и экспериментально, то при переходе к системам пониженной размерности, в частности, к двумерным системам, закономерности фазовых переходов до сих пор полностью не ясны и могут кардинально отличаться от трехмерного случая.

Значимость выяснения механизмов двумерных фазовых переходов, в первую очередь, определяется повсеместным переходом физики конденсированного со-

стояния в 2D измерения, в которых создание, изучение и применение качественно новых объектов (топологические решетки, новые материалы и пр.) является приоритетным.

Изучение структурных фазовых переходов в двумерных адсорбированных слоях было начато еще в 70-х годах прошлого века [18]. Большой прогресс в данной области был связан прежде всего с развитием экспериментальной техники измерений: дифракция ионов гелия и дифракция медленных электронов. Параллельно разрабатывались теоретические модели, которые предсказывали фазовые превращения в двумерных системах. Наиболее активно исследовались фазовые переходы из соразмерной в несоизмерную (С-Н) фазу и переходы плавления.

1.3.2. Типы фазовых переходов на поверхности

В данном разделе приведены примеры фазовых переходов второго рода, наблюдаемые в системах адсорбат/металл. Рассмотрены переходы типа: «дальний порядок-беспорядок», «соразмерная-несоразмерная» фаза и плавление несоизмерной фазы.

Дальний порядок-беспорядок

Примером экспериментальной реализации перехода типа «порядок-беспорядок» является система O/W(112) [93]. Кислород, хемосорбированный на борозчатую грань W(112), формирует структуру $p(2 \times 1)$, соответствующую степени покрытия 0.5 монослоя [94]. Картина дифракции данной структуры схематически представлена на Рисунке 1.6 (а). На ДМЭ-картине присутствуют как пятна подложки, так и пятна дробного порядка $(1/2 \ 0)$, которые указывают на наличие структуры $p(2 \times 1)$ на поверхности. Разрушение дальнего порядка в системе можно показать, анализируя температурную зависимость интенсивности $I(T)$ рефлекса $(1/2 \ 0)$. Зависимость $I(T)$ рефлекса $(1/2 \ 0)$ для структуры $p(2 \times 1)$ представлена на Рисунке 1.6(б) [93]. Видно, что интенсивность рефлекса $(1/2 \ 0)$ не постоянна во

всем диапазоне температур: в интервале от 400 до 700 К — постоянна, при $T > 700$ К — уменьшается, а при $T > 1000$ К — принимает значение близкое к нулю. Можно предположить, что такое изменение интенсивности рефлекса $(1/2\ 0)$ связано с десорбцией хемосорбированного монослоя кислорода. Однако, согласно работе [93], кислород десорбируется с поверхности $W(112)$ при температурах, превышающих 2200 К, и, следовательно, изменение интенсивности связано с фазовым переходом в монослое кислорода, а не с его десорбцией. Качественно такое поведение можно объяснить следующим образом. В низкотемпературной фазе кислород формирует на поверхности структуру $p(2 \times 1)$, которая может занимать одно из двух эквивалентных положений относительно решетки подложки. В этом случае интенсивность пятна $(1/2\ 0)$ равна единице. Нагрев подложки выше критической температуры приводит к тому, что атомы кислорода начинают занимать обе подрешетки с равной вероятностью. Следствием этого факта является исчезновение дальнего порядка в системе и уменьшение интенсивности рефлекса $(1/2\ 0)$. Параметром порядка в данной системе служит величина равная разности количеств атомов кислорода в двух антифазных решетках. Параметр порядка положителен, если атомы кислорода занимают одну антифазную решетку, и отрицателен, если — занимают другую. Обращение параметра порядка в ноль соответствует случаю, в котором оба антифазных домена заняты с равной вероятностью. Следовательно, параметр порядка преобразуется по представлению группы Z_2 , а гамильтониан Ландау-Гинзбурга для данной системы идентичен гамильтониану двумерной модели Изинга, и переход «дальний порядок-беспорядок» принадлежит к классу универсальности двумерной модели Изинга [93]. Подтверждением этого факта служит совпадение критических индексов, полученных в эксперименте [93]: $\beta = 0.13 \pm 0.01$; $\gamma = 1.79 \pm 0.14$; $\nu = 1.09 \pm 0.11$. В заключении, стоит отметить, что для систем адсорбат/металл непрерывный фазовый переход типа «дальний порядок-беспорядок» может принадлежать к различным классам универсальности [95].

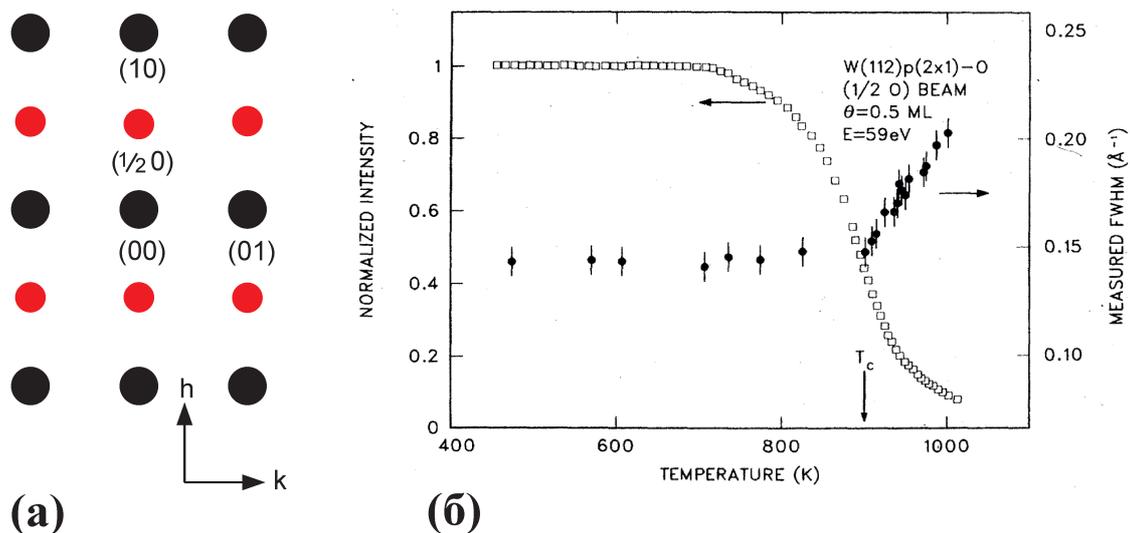


Рисунок 1.6. (а) Схематическая картина ДМЭ системы $W(112)-p(2 \times 1)$. Черные кружки показывают положения пятен подложки, а красные кружки — пятен, соответствующих структуре $p(2 \times 1)$. (б) График нормализованной интенсивности рефлекса $(1/2 0)$ (квадратики) и соответствующей ему полуширины пика на полувысоте, измеренной вдоль h , в зависимости от температуры [93]

Переход из соразмерной в несоразмерную фазу

Теоретически было установлено, что С-Н переход можно связать с образованием доменных стенок (ДС) [96]. Фактически речь идет о том, что в ходе фазового перехода (типа С-Н) внутри соразмерной фазы появляются регулярно распределенные области с плотностью атомов, отличающейся от плотности атомов в первичной соразмерной фазе (С). Такие области получили название доменных стенок, так как они разделяют соседние домены, сохраняющие соразмерную структуру. Структурная фаза, содержащая доменные стенки называется слабо несоразмерной. По мере увеличения плотности атомов на поверхности происходит увеличение числа доменных стенок. Естественно, что размеры доменов и расстояния между ДС при этом уменьшаются.

Теоретические модели Рассмотрим одномерную цепочку, состоящую из связанных пружинами атомами и помещенную поверх периодического потенциала. Первоначально данная модель была предложена в 1938 году Френкелем и Конторовой (далее модель ФК) [97] и изучалась независимо: Франком и Ван дер Мерве

(1949) [98], Покровским и Талаповым [99], Баком (1981) [96] и т.д.

Обсудим модель ФК более детально. Очевидно, что в данной модели существует два конкурирующих между собой взаимодействия, а именно: адсорбат–адсорбат и адсорбат-подложка. Сначала рассмотрим два предельных случая: слабого потенциала подложки и слабого взаимодействия между атомами адсорбата. В случае слабого потенциала подложки упругие силы, действующие между атомами в слое адсорбата, стремятся привести систему в равновесие с межатомным расстоянием a (Рисунок 1.7 (а)). При этом фазу, формирующуюся на поверхности, принято называть «плавающей», так как её энергия не зависит от положения слоя адсорбата относительно решетки подложки [100]. В случае слабого взаимодействия между атомами адсорбата фактором, определяющим структуру поверхности, является потенциал подложки. Таким образом, атомы адсорбата оказываются заперты потенциалом подложки, и, следовательно, периодичность решетки адсорбата оказывается кратной периоду подложки (Рисунок 1.7 (б, в)). Такие решетки являются простейшим примером соизмеримого состояния. В более общем случае соизмеримыми могут быть состояния с периодом $\tilde{a} = (p/q)b$ (где b — период потенциала подложки, p и q — простые целые числа), состоящие из периодически повторяющихся ячеек длины pb , содержащих q атомов адсорбата на pb минимумов подложки. Соразмерная решетка с числами $q = 4$ и $p = 5$ изображена на Рисунке 1.7 (г).

С помощью модели ФК можно определить, какая решетка является несоизмеримой. Несоразмерной решетке адсорбата соответствует такая конфигурация, для которой отношение \tilde{a}/b является иррациональным числом. В данном случае атомы адсорбата могут быть распределены по поверхности двумя способами. Первый способ — это однородное распределение атомов адсорбата по поверхности (Рисунок 1.7 (а)). Подобная конфигурация формируется за счет повышения как энергии связи, так и потенциальной энергии. Второй способ — это неоднородное распределение атомов адсорбата по поверхности: часть атомов формирует области соразмерной фазы, а другая часть — области уплотнения/разряжения

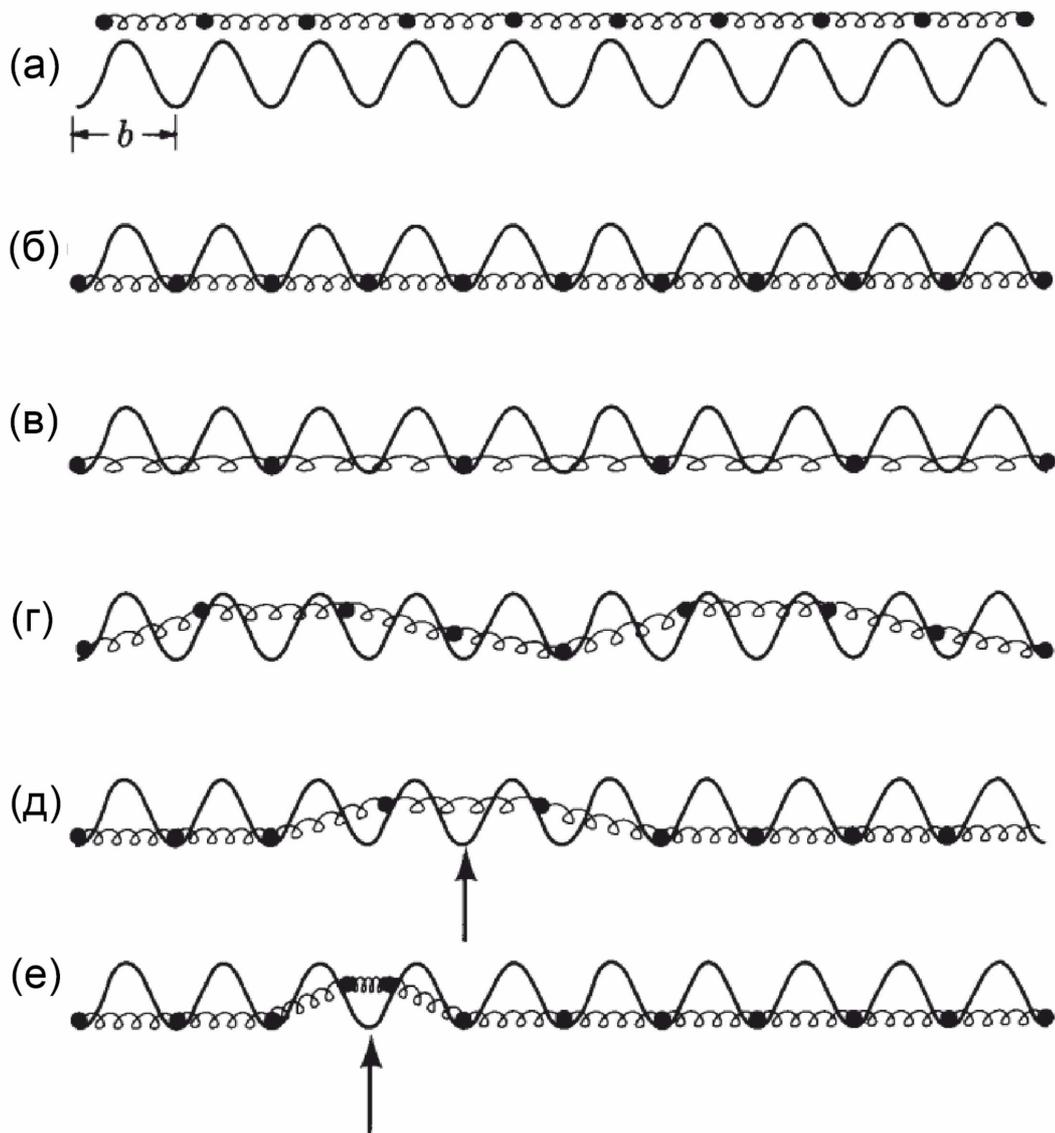


Рисунок 1.7. Модель Френкеля - Конторовой. (а) «Плавающая фаза» с периодом $\tilde{a} = a$; (б-г) Соразмерные фазы с параметрами: $\tilde{a} = b$ (б), $\tilde{a} = 2b$ (в), $\tilde{a} = (5/4)b$ (г); Для случая (г) на поверхности наблюдается периодическая структура длиной $5b$, ячейка которой содержит четыре атома адсорбата. Отметим, что не все атомы в структуре расположены в минимумах потенциала подложки; (д-е) Соразмерные фазы, разделенные доменными стенками сжатия (д) и разряжения (е). Рисунок взят из работы [100]

(Рисунок 1.7 (д, е)). Оказывается, что подобная конфигурация является энергетически более выгодной, чем конфигурация в случае однородного распределения. Локальные области изменения концентраций атомов принято называть солитонами или доменными стенками. В случае равенства ширины доменов соразмерной и несоразмерной фазы, структура является полностью несоразмерной.

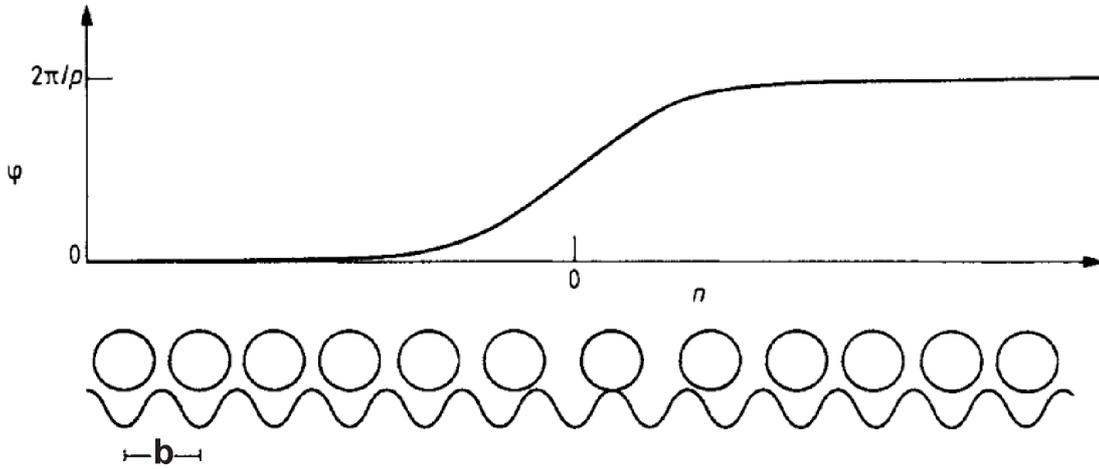


Рисунок 1.8. Односолитонное решение модели Френкеля–Конторовой в приближении Франка и Ван дер Мерве. Солитон представляет собой доменную стенку, разделяющую области с соразмерными фазами. Рисунок взят из работы [96]

Существование доменных стенок в модели Френкеля–Конторовой можно показать математически. Первоначально рассмотрим случай, в котором температурные флуктуации малы ($T = 0$). Тогда свободная энергия системы в выражении (1.1) определяется её внутренней энергией, имеющей в рамках модели ФК следующий вид:

$$H = \sum_n \left[\frac{1}{2} K (x_{n+1} - x_n - a) + V_0 \left(1 - \cos \left(\frac{2\pi x_n}{b} \right) \right) \right], \quad (1.1)$$

где переменная x_n задает положение n -го атома адсорбата. Отметим, что связь между данной моделью и реальными системами можно найти, предположив, что параметр решетки a является линейной функцией химического потенциала адсорбата μ .

Определение основного состояния системы, которая описывается уравнением (1.1), — это достаточно сложная задача. Рассмотрим переход из соразмерной в несоразмерную фазу для случая, в котором параметр a лишь немного меньше параметра b ($a - b = \delta$), а потенциал V_0 является слабым (т. е. $V_0 \ll Kb^2$). В таком приближении, впервые предложенном Франком и Ван дер Мерве [98], индекс атома n можно рассматривать как непрерывную переменную. Тогда представим

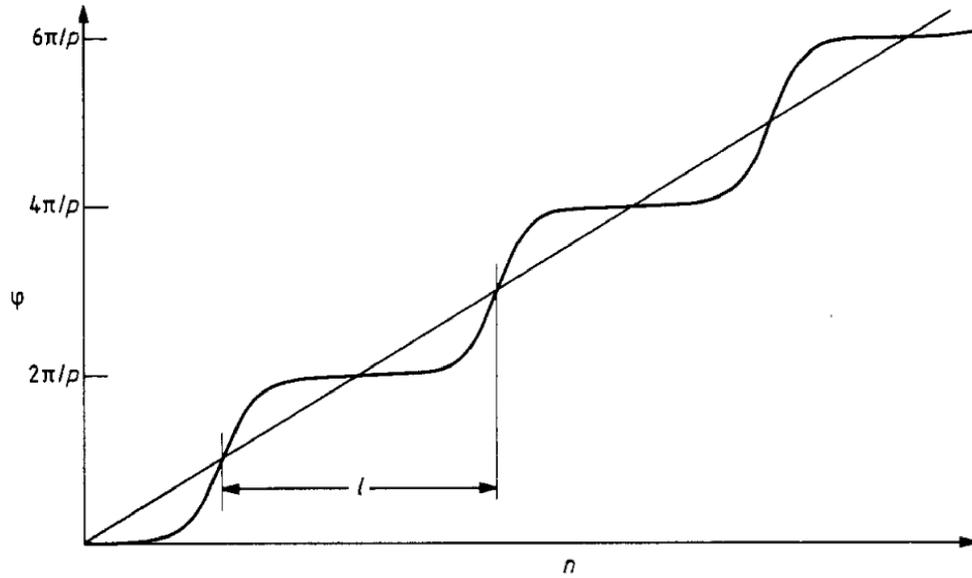


Рисунок 1.9. Решение уравнения (1.4) в общем виде, которое соответствует регулярно расположенным доменным стенкам с периодом l . Рисунок взят из работы [96]

параметр x_n следующим образом:

$$x_n = nb + \frac{b}{2\pi}\phi(n), \quad (1.2)$$

где параметр $x_n = nb$ соответствует положению атома в соразмерной фазе, а параметр ϕ характеризует величину смещения атома относительно минимума потенциала подложки. Используя выражение (1.2), можно представить энергию (1.1) в виде:

$$H = \int \left[\frac{1}{2} \left(\frac{d\phi}{dn} - \delta \right)^2 + V_0 \left(1 - \cos(p\phi) \right) \right] dn. \quad (1.3)$$

Основное состояние, которое минимизирует выражение (1.3), находится путем решения одномерного уравнения синус-Гордона (уравнения математического маятника):

$$\frac{d^2\phi}{dn^2} = pV_0 \sin(p\sqrt{V_0n}). \quad (1.4)$$

Односолитонное решение уравнения (1.4) имеет следующий вид:

$$\phi(n) = \frac{4}{p} \tan^{-1}(\exp(p\sqrt{V_0n})). \quad (1.5)$$

Данное решение описывает доменную стенку (солитон), центрированную около $n = 0$ и разделяющую области соразмерной фазы с параметром $\phi = 0$ и параметром $\phi = 2\pi/p$ (Рисунок 1.8). Ширина доменной стенки равна $l_0 = 1/(p\sqrt{V_0})$. В общем случае решение уравнения (1.4) соответствует регулярно расположенным доменным стенкам (см. Рисунок 1.9). Степень несоизмерности решетки адсорбата, определяется следующим образом $\tilde{q} = (2\pi/b)(\tilde{a}-b)$. В то же время величина \tilde{q} обратно пропорциональна расстоянию между доменными стенками и, следовательно, характеризует их плотность:

$$\tilde{q} = \frac{2\pi}{pl} \quad (1.6)$$

Таким образом, меру несоизмерности \tilde{q} в случае перехода из соразмерной в несоизмерную фазу можно рассматривать в качестве параметра порядка [101]. Действительно, в соразмерной фазе $\tilde{b} \rightarrow 0$, так как $l \rightarrow \infty$. При конечном значении l величина \tilde{q} имеет ненулевое значение.

Величина плотности энергии системы вблизи соразмерной фазы, где плотность доменных стенок мала, имеет следующий вид [102]:

$$E = \left(\frac{4\sqrt{V}}{\pi} - \delta \right) \tilde{q} + \frac{16\sqrt{V}}{\pi} \tilde{q} \exp \left(- \frac{2\pi\sqrt{V}}{\tilde{q}} \right). \quad (1.7)$$

Первый член в выражении (1.7) пропорционален плотности числа доменных стенок и, поэтому, может рассматриваться как величина энергии доменных стенок. Второй член затухает с увеличением расстояния между доменными стенками и характеризует эффективное отталкивание между доменными стенками. Отметим, что энергия доменной стенки становится отрицательной когда величина V достаточно мала (δ достаточно велика). Таким образом, соразмерная фаза становится нестабильной по отношению к спонтанному появлению доменных стенок [102].

Модель ФК может быть легко расширена на двумерный случай [96, 100]. Очевидно, что структура решетки адсорбата зависит от симметрии вращения подложки. Если решетка подложки имеет одноосную симметрию, например, прямоугольную решетку с базисными векторами \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 , то сжатие/растяжение решетки

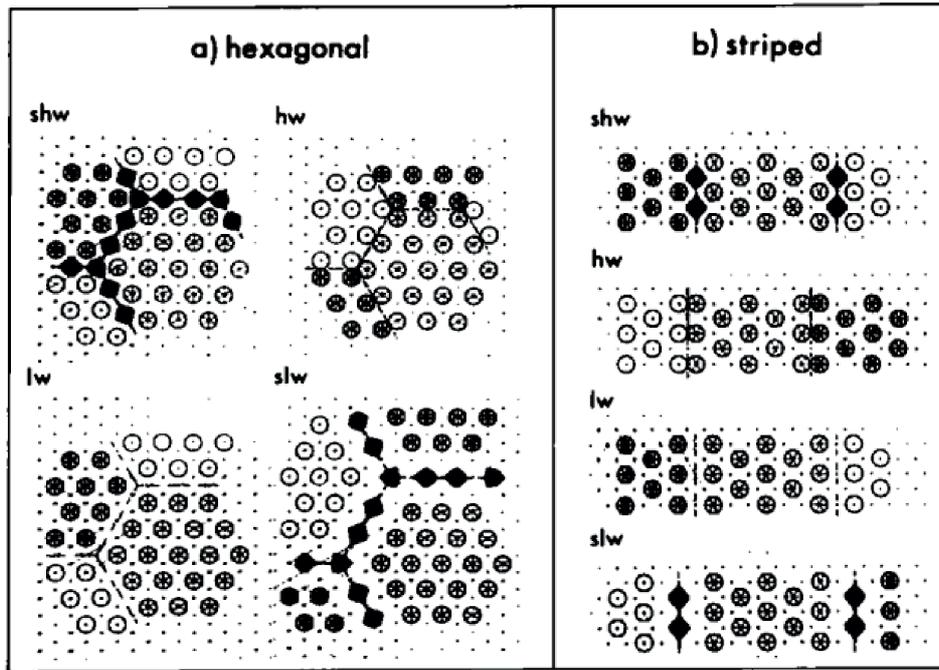


Рисунок 1.10. Примеры доменных стенок с гексагональной (а) и полосатой (б) симметрией фазы $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ на гексагональной решетке. Типы доменных стенок: shv — сверхплотная, hw — плотная, lw — разряженная и slw — сверхразряженная. Рисунок взят из работы [103]

адатомов легче осуществить в одном направлении, допустим, вдоль направления \mathbf{a}_1 . В этом случае доменные стенки периодически расположены вдоль направления \mathbf{a}_1 и вытянуты вдоль направления \mathbf{a}_2 . Если подложка имеет квадратную либо гексагональную симметрию, то существует два и три эквивалентных направления сжатия/растяжения соответственно. Важным является факт, что доменные стенки могут пересекаться.

В двумерных системах доменные стенки представляют из себя линии. Для треугольных решёток (например, грани (111) г.ц.к. металлов) существует три эквивалентных направления сжатия и, следовательно, доменные стенки могут пересекаться. В работе Бака и др. [104] показано, что именно энергия пересечения доменных стенок (Λ) определяет симметрию несоизмерной фазы, а также характер фазового перехода. При отрицательной энергии ($\Lambda < 0$), соответствующей отталкиванию доменных стенок, на поверхности формируется полосатые структуры. В этом случае переход из соразмерной в полосато-несоразмерную фазу является переходом второго рода. При положительной энергии ($\Lambda > 0$), доменные

стенки пересекаются (по возможности) максимально часто и формируют структуры с гексагональной симметрией (решетку пчелиных сот). В этом случае фазовый переход является переходом первого рода [101]. На Рисунке 1.10 приведены примеры доменных стенок, которые могут формироваться в системе $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ на гексагональной подложке.

Ранее отмечалось, что в качестве параметра порядка при фазовом переходе из соразмерной в несоразмерную фазу можно взять величину \tilde{q} , характеризующую несоразмерность решетки адсорбата. В работе Покровского и Талапова [99] показано, что величина критического индекса β в двумерном случае равна $1/2$. Данное значение согласуется с величиной $\beta = 0.51$, полученной экспериментально при исследовании перехода из соразмерной в несоразмерную фазу в системе Хе/Pt(111) [105].

Стоит отметить интересную особенность присущую истинно несоразмерной фазе. Оказывается, что энергия несоразмерной фазы не зависит от потенциала подложки и, следовательно, обладает непрерывной группой преобразований — трансляций решетки солитонов относительно подложки. Наличие непрерывной группы преобразований приводит к существованию бозонов Намблу-Голдстоуна. В несоразмерной фазе им соответствуют фазоны [96, 106].

Отметим, что существование доменных стенок легко показать в рамках теории Ландау [100]. Рассмотрим систему, в которой основное состояние системы в низкотемпературной фазе является двукратно вырожденным и отвечает двум значениям параметра порядка: η и $-\eta$. Доменная стенка в данном случае обеспечивает переход между энергетически эквивалентными минимумами свободной энергии. Действительно, когда параметр порядка на одном конце образца принимает значение η , а на другом конце образца принимает значение $-\eta$, то параметр порядка изменяется непрерывно при переходе от одного конца образца к другому. Очевидно, что увеличение свободной энергии системы в данном случае связано с пространственным изменением параметра порядка.

Экспериментальные наблюдения С-Н перехода Возможно, наиболее известным примером С-Н перехода в двумерных системах является система Xe/Pt(111) [105], последовательность фаз в которой полностью следует предсказаниям теории. Экспериментально, существование доменных стенок было доказано и для других физсорбированных систем (Kr/Graphite [107], H₂/Gr [108]), а также для хемосорбированных систем (S/Ru(1000) [109], I/Au(111) [110], Cl/Cu(111) [111], I/Cu(111) [112], I/Cu(110) [113]).

Интересным явлением, которое примыкает к переходам из соразмерной в несоизмерную фазу являются ориентационные фазовые переходы. Новако и МакТаг [114] показали, что для несоизмерных монослоев энергетически выгодным оказывается разворот на небольшой угол, по сравнению с соразмерной фазой. Экспериментально такое вращение решетки наблюдалось для большого количества систем: Ar /Graphite [115], Kr/Graphite [107], Ne/Graphite [116], Na/Ru(0001) [117], K/Cu(100) [118] и для системы Xe/Pt(111) [105].

Интересно, что дифракционные картины от монослоя галогенов на (111) гранях г.ц.к. металлов практически совпадают с картинами, полученными при адсорбции благородных газов на поверхность графита и металлов [105, 108], и доказательно объяснёнными моделью доменных стенок. Однако подобная аналогия в течение длительного времени не вызывала у исследователей желания рассмотреть структурные превращения в слоях галогенов именно с этой точки зрения. Идея доменных стенок была отвергнута ещё с самого начала в 70-80-х годах [18], так как считалось, что при таком подходе межатомные расстояния в ДС могут оказаться меньше физически допустимого предела – диаметра Ван-дер-Ваальса атома.

Данный вопрос был решен сравнительно недавно в работах Андриюшечкина и др. [111–113], где на примере систем I/Cu(111) и Cl/Cu(111) методом СТМ было однозначно доказано существование линейных доменных стенок. Следует также отметить, что и для большинства других систем галоген/г.ц.к. металл (Br/Cu(111) [119], I/Ag(111) [120], I/Au(111) [121], Cl/Ni(111) [34]), где наблюдалось расщеп-

ление пятен ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° на треугольники, образованными шестью новыми пятнами, картина начальной стадии перехода из соразмерной в несоразмерную фазу, на наш взгляд, должна следовать модели ДС. Детали перехода из соразмерной в несоразмерную фазу, связанные с наблюдением краудионов, были получены для единственной системы Cl/Ag(111) с использованием низкотемпературного СТМ [122].

Плавление в двумерных системах

Другим интересным фазовым переходом является плавление твердой двумерной фазы и образование двумерной жидкости. Для трехмерных (объемных) систем плавление является фазовым переходом первого рода, однако в двух измерениях переход плавления может протекать по нескольким сценариям [123–128]. В чисто двумерных системах (характеризующихся отсутствием гофрировки в потенциале подложки) плавление может проходить в виде двух непрерывных фазовых переходов [124–126]. В случае заметной гофрировки атомного потенциала переход также может быть непрерывным, однако нельзя исключать переход первого рода [123]. Теоретически было предсказано, что жидкая фаза может разделять соразмерную и несоразмерную фазы в фазовом переходе второго рода [127]. Эта теория [127] 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 [128].

Экспериментальное наблюдение процесса плавления в двух измерениях проводилось в основном дифракционными методами. Отметим, что полная картина переходов не ясна, а результаты противоречивы. Действительно, плавление монослоев Ne, Xe, CH₄ и O₂ на поверхности графита идет как переход первого рода, в то время как переход плавления монослоя Xe на графите и Ag(111) рассматривается

как переход второго рода [123].

Нам известно всего несколько работ, в которых данное явление изучалось при помощи СТМ. Например, в работе Трост и др. [129] плавление смешанного слоя Cs и O, адсорбированного на поверхности Ru(0001), исследовалось методом СТМ при комнатной температуре. Сосуществование твердой и жидкой фаз указывает на переход первого рода [129]. Некоторые указания на переход второго рода были описаны в работах Шустера и др. [130, 131], в которых для систем Cs,K/Cu(110) наблюдалось образование свободных дислокаций в доменных стенках при покрытиях, близких к переходу соразмерная-несоразмерная фаза.

Остановимся подробнее на переходе плавления в случае одноосно-сжатой несоразмерной фазы. Оказывается, что гамильтониан одноосно-сжатой несоразмерной фазы изоморфен гамильтониану XY-модели, и, поэтому, переход плавления в данном случае происходит путем фазового перехода второго рода [101, 132]. Возможность плавления XY-модели путем перехода второго рода впервые установлена теоретически в работах Беризинского, Костерлица и Таулеса [124, 125]. Ключевую роль в этом процессе играют топологические дефекты — вихри. В одноосно-сжатой несоразмерной фазе топологическими дефектами являются дислокации, которые формируются в точке схождения доменных стенок. На Рисунке 1.11 представлены случаи схождения двух и трех доменных стенок. Параметр p характеризует число эквивалентных положений соразмерной фазы относительно подложки и называется порядком соразмерности [133]. В случае системы I/Ni(110) соразмерная фаза $c(2 \times 2)$ может занимать два эквивалентных положения ($p = 2$) относительно подложки [134], а в случае системы I/Ni(111) соразмерная фаза $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ может занимать три эквивалентных положения ($p = 3$) относительно подложки [135].

Рассмотрим механизм плавления двумерного кристалла более подробно. Покажем, что при некоторой критической температуре энергетически выгодно формирование дислокаций [132]. Энергия одиночной дислокации имеет следующий

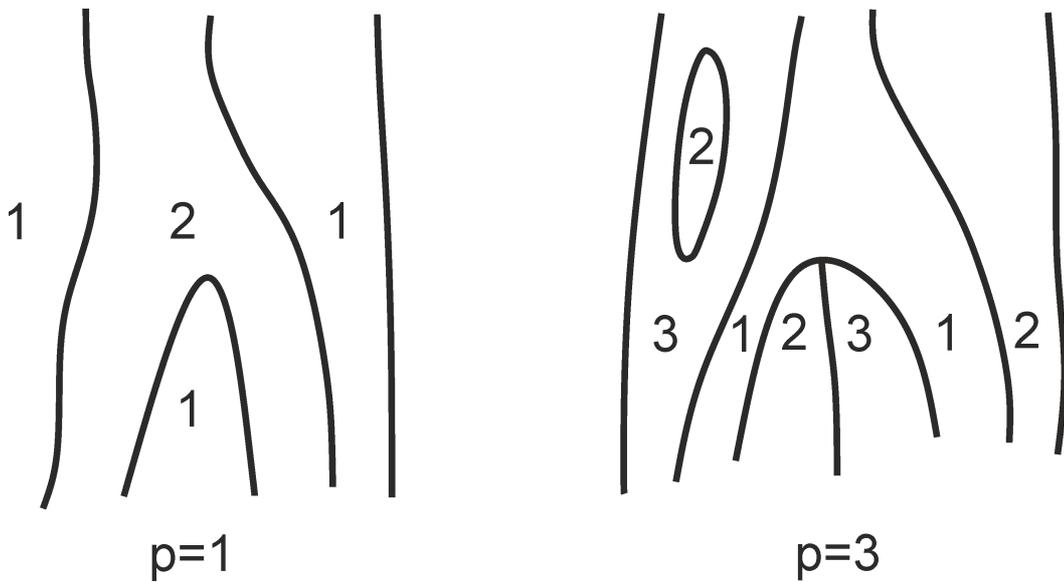


Рисунок 1.11. Дислокации, образованные при схождении двух и трех доменных стенок. Рисунок взят из работы [133]

вид:

$$E_v = \frac{\lambda a^2}{4\pi} \ln \left[\frac{r}{a_0} \right] + O(1), \quad (1.8)$$

где r — размер системы, а a_0 — размер ядра дислокации. Видно, что энергия одиночной дислокации логарифмически растет с увеличением размера системы. Энтропийный вклад в свободную энергию, связанный с формированием одиночной дислокации, также растет логарифмически с ростом размера системы:

$$S_v = 2 \ln \left[\frac{r}{a_0} \right] + O(1). \quad (1.9)$$

Тогда свободную энергию одиночной дислокации можно записать следующим образом:

$$\Delta F = \left(\frac{\lambda a^2}{4\pi} - 2T \right) \ln \left[\frac{r}{a_0} \right] + O(1). \quad (1.10)$$

Согласно выражению (1.10), изменение свободной энергии, связанное с появлением дислокации, станет отрицательно при некоторой критической температуре T_c . Это означает, что система станет не стабильна по отношению к спонтанному появлению дислокаций. Более детальный анализ показывает, что ниже критической

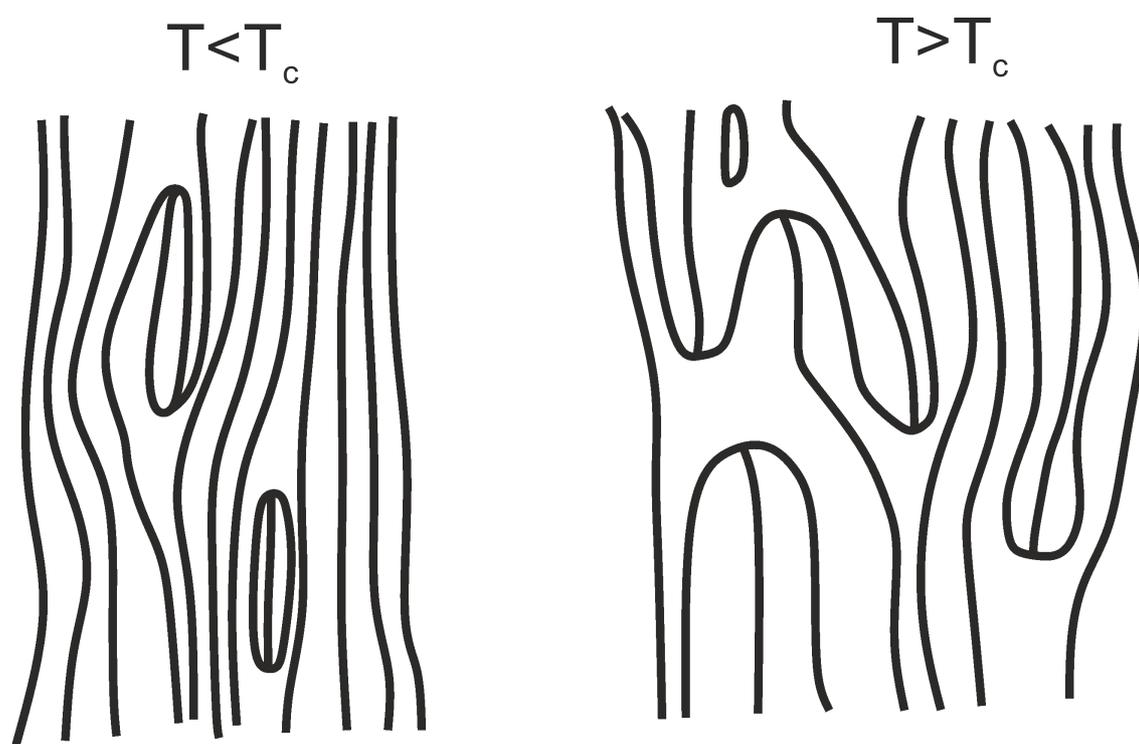


Рисунок 1.12. Формирование связанных пар дислокаций в случае $T < T_c$ (слева). Диссоциация дислокаций в случае $T > T_c$ (справа), соответствующую фазу называют "солитонной жидкостью". Рисунок взят из работы [133]

температуры T_c рождаются связанные пары дислокаций (см. Рисунок 1.12(a)), характеризующиеся конечной величиной энергии формирования [123]. При этом выше критической температуры T_c идет диссоциация связанных пар дислокаций (см. Рисунок 1.12 (б)).

Плавление двумерного кристалла на гладкой подложке, как, например, в случае благородных газов на поверхности графита, осуществляется в две стадии, которые описаны в работах Харпера-Нельсона-Янга [126, 136]. На первой стадии при температуре $T > T_c$ происходит диссоциация связанных пар дислокаций. Фазу, в которой присутствуют только отдельные дислокации, принято называть гексатической (англ. название — hexatic phase). Данная фаза является промежуточной между жидкой и твердой фазами и характеризуется отсутствием дальнего порядка в структуре — с одной стороны, и наличием упорядоченности в ориентации связей — с другой [123]. На второй стадии гексатическая фаза плавится в изотропную жидкость. Механизм плавления связан с распадом свободных дислокаций на

дисклинации. Стоит отметить, что при плавлении двумерного кристалла в случае сильной связи адсорбата с подложкой, т.е. когда подложку нельзя считать эффективно гладкой, в переходе дислокации-дисклинации нет необходимости [133].

При рассмотрении механизма плавления двумерного кристалла следует также отметить работу Люксютова и др. [137], в которой предложен новый механизм перехода из несоизмерной фазы, содержащей линейные стенки, в соизмерную фазу при нагреве. В работе Люксютова и др. было установлено, что процесс испарения доменных стенок в газ точечных дефектов внедрения при нагреве системы является более выгодным, чем плавление. Точечным дефектом может быть, например, вакансия, дефект внедрения и т.д. Экспериментальное подтверждение испарения доменных стенок в газ точечных дефектов внедрения наблюдается в системе Ва/Мо(110) [138]. Сосуществование газа дефектов внедрения (краудионов) и доменных стенок впервые наблюдалось в работе Андриюшечкина и др. [122].

Фазовые диаграммы при С-Н переходе Сложность фазовой диаграммы при С-Н переходе зависит от порядка соизмерности. На Рисунке 1.13 приведены примеры фазовых диаграмм, построенных для ячейки ($p \times 1$), соответствующие различным порядкам соизмеримости (p) [139–142]. Видно, что даже в случае относительно простых систем для каждого параметра соизмеримости диаграмма имеет уникальный вид. Например, в случае $p = 2$ соизмерная и несоизмерная фазы оказываются разделены областью с жидкой фазой. Также сложность фазовой диаграммы зависит от величины взаимодействия адсорбат-адсорбат и адсорбат-подложка. Сила взаимодействия адсорбата с подложкой делит адсорбцию на две группы: физосорбцию и хемосорбцию [143].

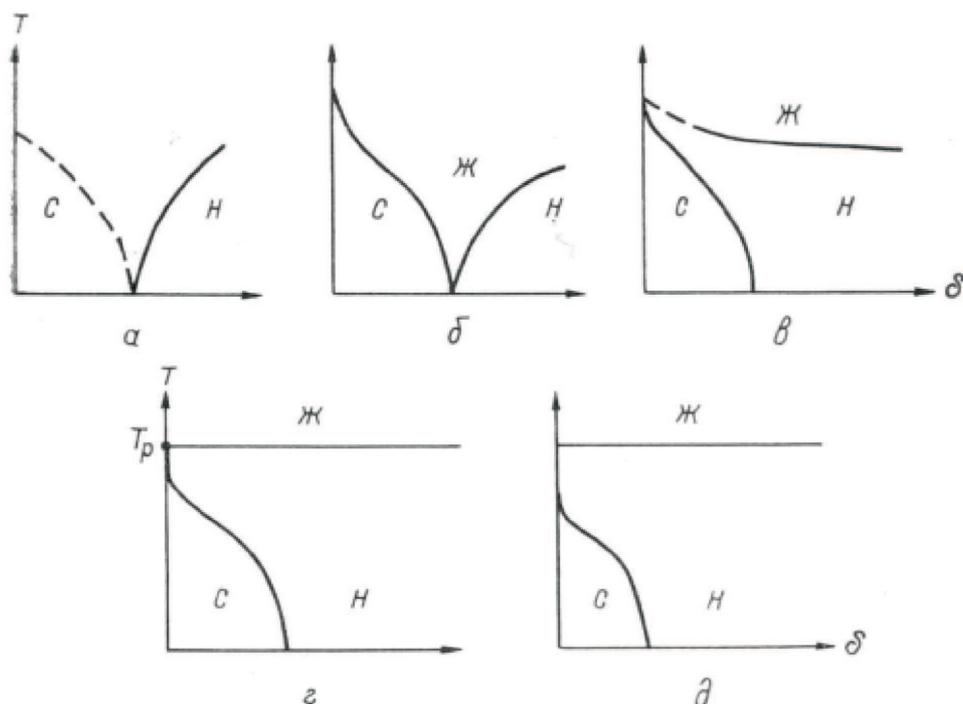


Рисунок 1.13. Фазовые диаграммы вблизи перехода соразмерная (С) — несоизмерная (Н) фаза: (а) $p = 1$, (б) $p = 2$, (в) $p = 3$, (г) $p = 4$, (д) $p = 5$. Ж — жидкая фаза. Рисунок взят из работы [133]

1.4. Заключение к Главе 1 и выбор объектов исследования

Таким образом, сделан краткий обзор по взаимодействию галогенов с поверхностями металлов. Акцент был сделан на взаимодействие галогенов с монокристаллическими гранями никеля. Интерес к никелю связан с тем, что он и его соединения (галогениды) являются магнитными материалами. Кроме того, галогены формируют на поверхности никеля большое разнообразие хемосорбированных фаз, поэтому они представляют интерес с точки зрения изучения 2D фазовых переходов, особенности которых также были представлены в данной Главе.

В отличие от адсорбции галогенов на поверхности благородных металлов (Cu, Ag, Au), структурных исследований в прямом пространстве, выполненных методом сканирующей туннельной микроскопии для адсорбции галогенов на грани никеля, крайне мало, а результаты не поняты. Следует отметить, что для всех ранее изученных интегральными методами физики поверхности систем галоген/металл, повторные исследования методом СТМ приводили к практически полному пере-

смотрю структурных моделей [10]. В этой связи систематическое изучение адсорбции галогенов на поверхность никеля с использованием СТМ является важной и актуальной задачей.

В качестве адсорбата в данной работе использовался йод, который оказался наиболее удобным адсорбатом. Такой выбор обусловлен, прежде всего, одной из самых интересных систем галоген-металл: I/Ni(100), подробно исследованной в 1980-х [16, 58, 60, 144–146] и демонстрирующей большой набор упорядоченных структур. Анализ литературных данных указывает на то, что в случае адсорбции хлора, упорядочение хемосорбированных фаз достигается при низких температурах, что делает невозможным исследования на сканирующем туннельном микроскопе, работающем при комнатной температуре. Есть указания на то, что адсорбция брома на поверхность никеля приводит к разупорядоченным структурам [53], а также к фасетированию поверхности.

В заключении отметим, что, несмотря на длительное изучение процессов взаимодействия галогенов с поверхностью никеля, до сегодняшнего дня остаётся много неясных моментов, прежде всего связанных со сложностью однозначной интерпретации полученных структурных данных, так как для большинства систем галоген/никель практически отсутствуют исследования с применением методов квантово-химического моделирования методом функционала плотности.

Глава 2

Методы исследования

2.1. Экспериментальные методы

В этом разделе представлено краткое описание экспериментальных сверхвысоковакуумных (СВВ) установок и методов, использовавшихся для исследования систем I/Ni(111), I/Ni(110) и I/Ni(100). Для описания поверхности необходима информация как об её элементном составе, так и об её структуре. Изучение элементного состава поверхности проводилось методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС), а изучение структуры поверхности — методами дифракции медленных электронов (ДМЭ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ).

2.1.1. Экспериментальные установки

На Рисунке 2.1 показаны схемы СВВ-установок, в которых были выполнены все исследования, представленные в диссертационной работе. На Рисунке 2.1 (а) представлена схема СВВ-установки (Установка 1), в которой выполнены исследования адсорбции молекулярного йода на поверхность Ni(111). Установка состоит из аналитической камеры (1), СТМ-камеры (3) и шлюзовой камеры (2), использовавшейся для загрузки/выгрузки образцов и зондов (СТМ-игл) сканирующего туннельного микроскопа. Аналитическая камера оснащена оже-спектрометром (5) с анализатором типа «цилиндрическое зеркало» (Riber OPC-200), квадрупольным масс-спектрометром (6) (Riber Q-156), сканирующей ионной пушкой (7) (Riber CI-50) и системой напуска газов (8). В СТМ-камере находится вакуумный модуль СТМ (10) (СТМ-GPI300) и дифрактометр медленных электронов (9) с трехсеточным анализатором электронов (Riber OPR 304). Аналитическая камера отделена от СТМ-камеры и шлюзовой камеры шибберными затворами (14). Аналитическая камера и СТМ-камера оснащены системой откачки, включающей в себя магни-

торазрядный и титановый сублимационный насосы. Базовое давление в обеих камерах составляет 1×10^{-10} Торр.

Подготовка атомно-гладкой поверхности образца Ni(111) в Установке 1 (см. Рисунок 2.1 (а)) осуществлялась в аналитической камере (1), содержащей многофункциональный пятистепенной манипулятор (13). На манипулятор (13) смонтированы системы охлаждения и нагрева, позволяющие варьировать температуру образца в пределах 100 – 1100 К. Нагрев образца осуществлялся путем пропусканием электрического тока через вольфрамовую спираль, расположенную позади образца.

На Рисунке 2.1 (б) представлена схема Установки 2, в которой проводились исследования адсорбции молекулярного йода на поверхность Ni(110) и Ni(100). Установка состоит из аналитической камеры (1), СТМ-камеры (3), промежуточной камеры подготовки (4) и шлюзовой камеры (2), использовавшейся для загрузки/выгрузки образцов и зондов (СТМ-игла) для сканирующего туннельного микроскопа. Аналитическая камера оснащена оже-спектрометром (5) с анализатором типа «цилиндрическое зеркало» (Riber OPC-103), квадрупольным масс-спектрометром (6) (Riber SQMM-17) и системой напуска газов (8). В промежуточной камере подготовки расположена ионная пушка (7) (Riber ACI-10) и дифрактометр медленных электронов (9) с трехсеточным анализатором электронов (VG 640 RVL). СТМ-камера оснащена вакуумным модулем СТМ (10) (СТМ-GPI300). Аналитическая камера и промежуточная камера подготовки отделены друг от друга шиберным затвором (14). Шлюзовая камера (2) отделена шиберным затвором (14) от аналитической камеры (1). Аналитическая камера и СТМ-камера оснащены системой откачки, включающей в себя магниторазрядный и титановый сублимационный насосы. Базовое давление в обеих камерах составляет 6×10^{-11} Торр.

Подготовка атомно-гладкой поверхности образцов Ni(110) и Ni(100) в Установке 2 (см. Рисунок 2.1 (б)) осуществлялось в промежуточной камере подготовки (4), содержащей четырех степенной манипулятор (17). Образец перемещался из

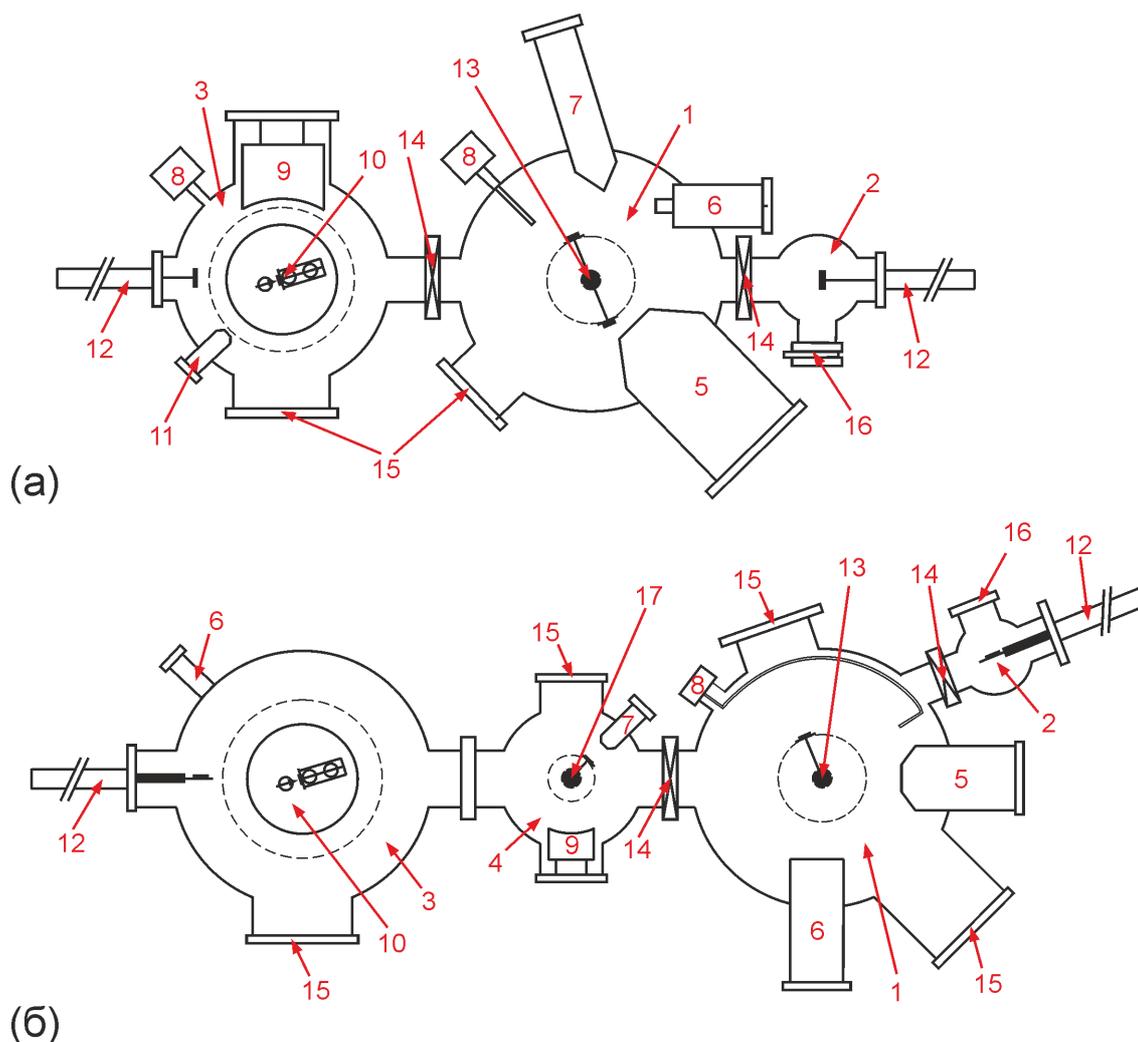


Рисунок 2.1. Схемы СВВ-установки 1 (а) и СВВ-установки 2 (б). Вид сверху: (1) аналитическая камера, (2) шлюзовая камера, (3) СТМ-камера, (4) ДМЭ-камера, (5) оже-спектрометр, (6) масс-спектрометр, (7) ионная пушка, (8) пьезокерамический нагреватель для напуска молекулярного йода, (9) дифрактометр медленных электронов, (10) вакуумный модуль СТМ, (11) электронная пушка, (12) магнитный линейный шток, (13) универсальный манипулятор с пятью степенями свободы, (14) шиберный затвор, (15) смотровое окно, (16) фланец быстрой загрузки, (17) универсальный манипулятор с четырьмя степенями свободы

камеры подготовки (4) в аналитическую камеру (1), содержащую пятистепенной манипулятор (13), при помощи магнитного линейного штока (12). На манипуляторе (13) смонтированы системы охлаждения и нагрева, позволяющие варьировать температуру образца в пределах 100 – 1100 К. Нагрев образца осуществлялся пропусканием электрического тока через вольфрамовую спираль, расположенную позади образца.

В качестве источника молекулярного йода использовались кристаллы йода, помещенные в емкость, которая соединена с объемом СВВ-установки 1 и 2 через форлинию. Форлиния оснащена системой откачки, сорбационным насосом и измерителем давления. В работе использовался йод чистотой не хуже 99,9 %. Подача йода в камеру (1), показанную на Рисунке 2.1 (а, б), осуществлялась через пьезокерамический натекатель СНА-1 (8), позволяющий плавно регулировать парциальное давление йода с точностью до 1×10^{-10} Торр. Адсорбция молекулярного йода на поверхность исследуемых образцов проводилась через капилляр из нержавеющей стали диаметром 2 мм, установленный на расстоянии 20 мм от передней плоскости образца. Адсорбция молекулярного йода происходила из пучка на переднюю плоскость образцов.

2.1.2. Электронная оже-спектроскопия

Электронная оже-спектроскопия — один из наиболее распространенных методов исследования элементного состава поверхности. В основе данного метода лежит эффект эмиссии оже-электронов, открытый в 1925 году Пьером Оже [147].

Оже-процесс можно разбить на три стадии: ионизация, релаксация и эмиссия оже-электрона. Схема KL_1L_2 оже-процесса показана на Рисунке 2.2. Энергия уровней на схеме отсчитывается вниз от уровня Ферми (E_f). На первой стадии первичный высокоэнергетичный электрон создает вакансию на основном уровне К (см. Рисунок 2.2 (а)). Ионизация происходит в случае, если энергия первичного пучка E_p больше, чем $\approx 5 E_K$ [147]. На второй стадии происходит релаксация атома путем рекомбинации образовавшейся дырки и вышележащего электрона с уровня L_2 (см. Рисунок 2.2 (б)). В результате релаксации атома энергия, равная разности энергий $E_K - E_{L_1}$, может высвободиться в виде характеристического рентгеновского излучения или же она может быть передана третьему электрону на уровне L_2 , в следствии чего этот электрон покинет атом (см. Рисунок 2.2 (в)). Первый процесс называется рентгеновской флуоресценцией, а второй — оже-эмиссией.

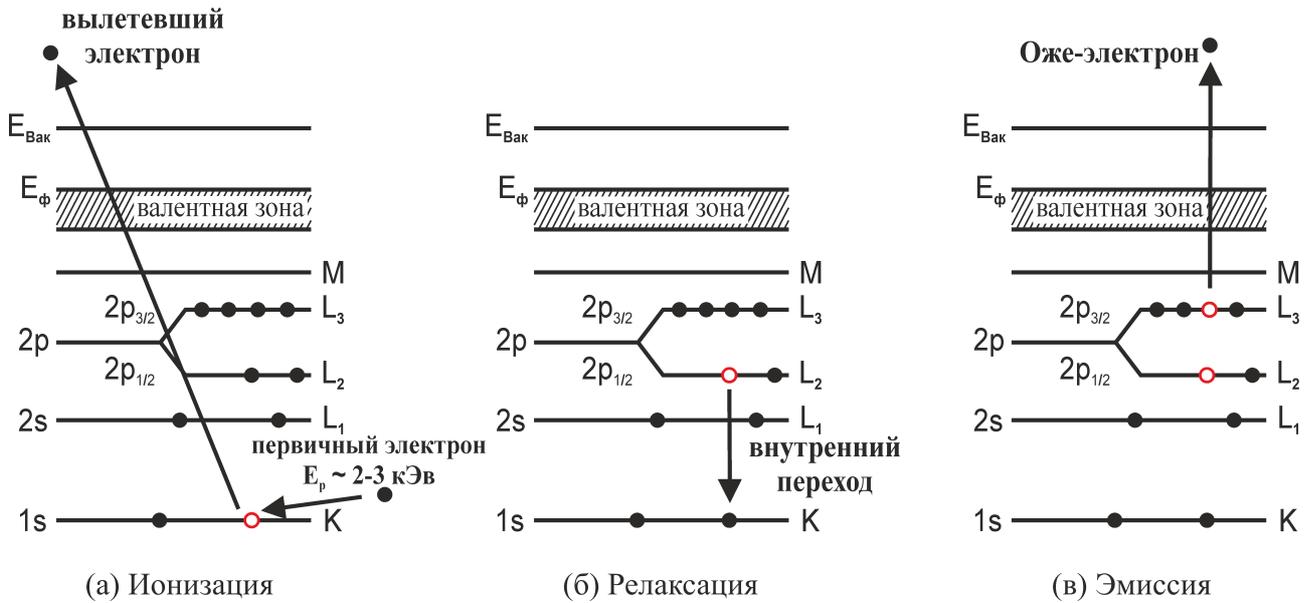


Рисунок 2.2. Схематическая иллюстрация оже-процесса, разбитая на три стадии. Энергия оже-электрона записывается следующим образом: $E(KL_1L_2)$. Красными кружками обозначены дырки (отсутствие электронов)

Энергия оже-электрона, вылетающего с поверхности в результате KL_1L_2 процесса, представленного на Рисунке 2.2, определяется формулой:

$$E_{KL_1L_2} = E_K - E_{L_2} - E_{L_3} - A, \quad (2.1)$$

где A — работа выхода.

Энергия оже-электрона определяется электронной структурой атома и, следовательно, является характеристической (т. е. для каждого элемента существует определенный, уникальный набор соответствующих энергий оже-электронов). Таким образом, по характерному набору оже-пиков можно определить элементный состав поверхности. Для определения подходящего элемента по известному оже-спектру используют соответствующие атласы [148].

Ранее мы отметили, что оже-процесс является альтернативой процесса рентгеновской флуоресценции. Вероятность выхода оже-электрона зависит от порядкового номера (Z) элемента в периодической таблице элементов. Так, для элементов с величиной $Z < 70$ вероятность оже-процесса составляет приблизительно 95%, а для элементов с величиной $Z > 70$ — не превышает 10%.

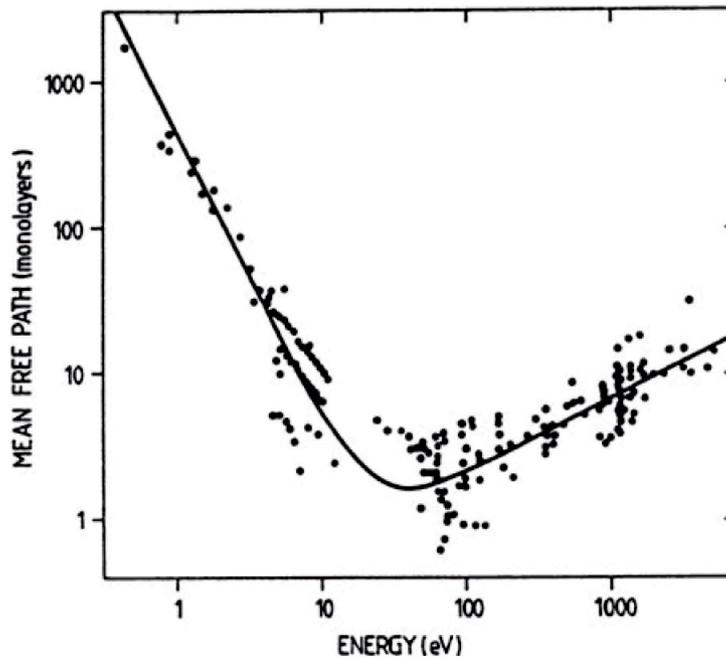


Рисунок 2.3. Зависимость глубины выхода электронов, вылетающих из образца, от их кинетической энергии. Рисунок взят из работы [149]

Методы, используемые для исследования поверхности, должны быть поверхностно-чувствительными. В случае ЭОС такая чувствительность обеспечивается за счет регистрации оже-электронов с энергиями в диапазоне от 30 до 1000 эВ. Длина свободного пробега таких электронов в твердом теле составляет $\approx 5 - 40 \text{ \AA}$ (см. Рисунок 2.3).

В данной работе для регистрации оже-электронов использован анализатор типа «цилиндрическое зеркало». Спектры оже-электронов записывались в виде первой производной от кривой распределения вторичных электронов. Такая форма записи позволяет избавиться от присутствующего фона вторичных электронов и точнее определять положения оже-пиков. Процедура дифференцирования проводилась аппаратно методом синхронного детектирования.

2.1.3. Дифракция медленных электронов

Дифракция медленных электронов — старейший метод исследования поверхности. Анализ пространственного распределения дифракционных максимумов

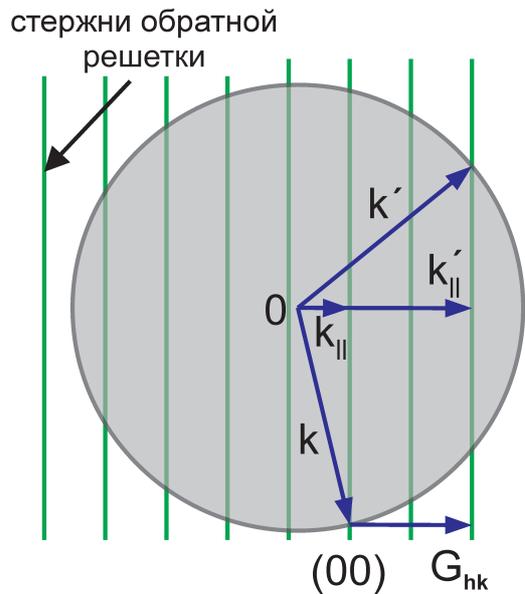


Рисунок 2.4. Построение Эвальда для дифракции на двумерной решетке

мов позволяет сделать вывод о симметрии и периоде поверхностной структуры, а анализ интенсивностей соответствующих максимумов как функции энергии пучка электронов — о расположении атомов внутри элементарной ячейки. Первый эксперимент с использованием метода ДМЭ был проведен Дэвиссоном и Гермером в 1927 году [150]. Авторы установили, что пространственное распределение интенсивностей упруго-рассеянных электронов, с энергией 100 эВ, в случае монокристаллического образца никеля отличается от соответствующего распределения в случае поликристаллического образца никеля. Картина ДМЭ от монокристалла никеля демонстрировала упорядоченность рефлексов, которая интерпретировалась как результат дифракции электронов.

Рассмотрим рассеяние упругих волн электронов на двумерной решетке. Тогда правило отбора для волнового вектор рассеянной волны электрона имеет вид [143]:

$$k'_{||} - k_{||} = G_s, \quad (2.2)$$

где G_s — вектор обратной решетки поверхности, а $k'_{||}$ и $k_{||}$ — параллельные поверхности компоненты волновых векторов падающей и рассеянной волны электронов. Вектор обратной решетки G_s связан с векторами трансляции обратной решетки через коэффициенты — индексы Миллера — h и k . Рефлексы, возникающие на

дифракционной картине, принято обозначать через индексы h и k . Например, (00) — это обозначение зеркально-отраженного пучка электронов. Геометрическое выражение условия дифракции (2.2), которое носит название «построение Эвальда», представлено на Рисунке 2.4.

Обоснованность использования метода ДМЭ для изучения поверхности связана с несколькими факторами [143]. Во-первых, длина волны де-Бройля первичных электронов составляет $\approx 1 - 4 \text{ \AA}$ и удовлетворяет условию дифракции на атомных структурах, а именно: длина волны меньше или равна межатомному расстоянию. Во-вторых, глубина проникновения низкоэнергетичных (20 – 200 эВ) электронов в исследуемый образец составляет порядка нескольких атомных слоев (см. Рисунок 2.3).

Определение атомной структуры поверхности по имеющимся от нее картинам ДМЭ — это сложная задача. Отсутствие периодичности структуры в направлении, перпендикулярном поверхности, приводит к тому, что невозможно точно восстановить атомную структуру поверхности и определить число и положение атомов в элементарной решетке. Вышеперечисленные параметры решетки можно найти, регистрируя зависимости ряда дифракционных максимумов от энергии падающих электронов [151]. Далее, предполагая пробную структуру, удовлетворяющую симметрии картины ДМЭ, необходимо рассчитать профили интенсивности для максимумов картины ДМЭ. Для построения профилей интенсивности максимумов картины ДМЭ, используют приближения, например, кинематическое или динамическое [151]. Далее в зависимости от степени согласования рассчитанного профиля интенсивности и экспериментального профиля интенсивности модифицируют пробную структуру.

В данной работе для регистрации электронов, упруго-отраженных поверхностью, использован трехсеточный анализатор с задерживающим полем.

2.1.4. Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующая туннельная микроскопия — это мощнейший метод исследования морфологии и локальных свойств поверхности. Сканирующий туннельный микроскоп (далее СТМ) был изобретен в 1981 году Г. Биннигом и Г. Рорером [152, 153], которые за это были удостоены нобелевской премии в 1986 году.

Принцип работы СТМ основан на явлении туннелирования электрона через потенциальный барьер между зондом (СТМ-иглой) и проводящим образцом. Рассмотрим процесс туннелирования электрона с энергией E и массой m через одномерный потенциальный барьер высотой U ($E < U$) и шириной d (Рисунок 2.5 (а)). Для упрощения вычислений предположим, что работа выхода (далее — ϕ) СТМ-иглы и исследуемого образца равны. В зависимости от полярности приложенного напряжения V_b электроны могут туннелировать как из образца в СТМ-иглу, так и из СТМ-иглы в образец. Для малого значения напряжения V_b , приложенного между образцом и СТМ-иглой, плотность туннельного тока можно представить в виде [154]:

$$I_t \propto \sum_{\varepsilon_n = E_f - eV_b}^{E_f} |\psi_n(0)|^2 \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2md\phi}\right) \quad (2.3)$$

$$\Rightarrow I_t \propto \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2md\phi}\right) = \exp\left(-1.025 \sqrt{\phi b}\right).$$

Последнее выражение (2.3) является упрощением, которое выполняется, если работа выхода выражена в единицах электронвольт (эВ), а расстояние d — в единицах ангстрем (Å). Заметим, что плотность туннельного тока экспоненциально зависит от расстояния между СТМ-иглой и поверхностью образца. Данный факт является прямым следствием экспоненциального затухания волновой функции электрона в туннельном зазоре. Оценим количественно изменение туннельного тока по отношению к изменению туннельного зазора, используя выражение (2.3). Допустим, что $\phi = 4$ эВ, тогда изменение туннельного зазора на 1 Å приводит к изменению величины тока на порядок. Таким образом, СТМ обладает высокой чувствительностью по вертикали. Горизонтальное разрешение СТМ определяет-

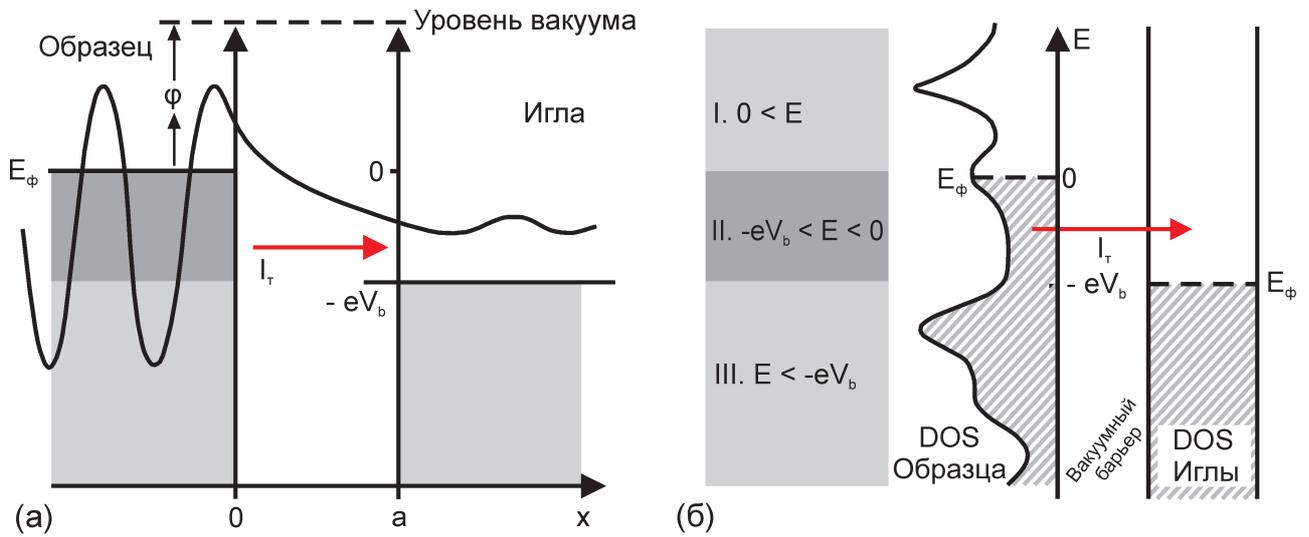


Рисунок 2.5. (а) Упрощенная энергетическая диаграмма туннельного контакта металлического образца и СТМ-иглы. (б) Туннелирование электронов из занятых состояний образца в незанятые состояния СТМ-иглы. Детальный вид плотности состояний СТМ-иглы и металлического образца

ся тем фактом, что 90% туннельного тока протекает через промежуток между последним атомом СТМ-иглы и ближайшему к нему атомом образца. СТМ позволяет разрешать атомы на поверхности, находящиеся на расстояние $\approx 2\text{\AA}$ друг от друга.

Множитель $|\psi_n(z)|^2$ в выражении (2.3) характеризует плотность электронных состояний образца ($\rho(z, E)$). Величина $|\psi_n(z)|^2$ определяется как число электронов, деленных на единицу объема и деленных на единицу энергии в положении \mathbf{z} с энергией E :

$$\rho(z, E) = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{\varepsilon_n = E - \varepsilon}^E |\psi_n(z)|^2 \quad (2.4)$$

Соотношение (2.4) позволяет выразить величину плотности туннельного тока через плотность электронных состояний поверхности на уровне Ферми и через положение СТМ-иглы [154]:

$$I_t \propto V_b \rho(0, E_f) \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2md\phi}\right). \quad (2.5)$$

Таким образом, процесс туннелирования электронов через потенциальный барьер соответствует переходу электронов из занятых состояний образца в незанятые

состояния СТМ-иглы (Рисунок 2.5 (б)).

Сканирующий туннельный микроскоп позволяет получать не только атомное изображение поверхности образца, но и исследовать его локальные электрические свойства. Действительно, дифференцируя выражение для туннельного тока (2.5) относительно приложенного напряжения U , можно получить выражение для дифференциальной проводимости туннельного промежутка, которое, в случае отсутствия спектральных особенностей в плотности состояния иглы, оказывается пропорциональным плотности электронных состояний образца $\rho(z, E)$ при энергии eU .

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 теории функционала электронной плотности (ТФП).

В данной работе для исследования поверхности использован сканирующий туннельный микроскоп GPI-300 фирмы «Сигма Скан». Все СТМ-исследования проведены при комнатной температуре ($T = 300$ K). Обработка СТМ-изображений, представленных в данной работе, произведена с использованием программного пакета WSxM [155].

2.1.5. Используемые образцы и методы подготовки чистой поверхности

Используемые образцы

В эксперименте использованы монокристаллические образцы никеля: Ni(100), Ni(110) и Ni(111). Образцы изготовлены фирмой Surface Preparation Laboratory (Голландия). Точность ориентации поверхности относительно заявленных граней для образцов Ni(100), Ni(110) и Ni(111) была не хуже 0.1° . Кристалл никеля имеет гранецентрированную кубическую решетку с периодом $a = 3.523 \text{ \AA}$, простран-

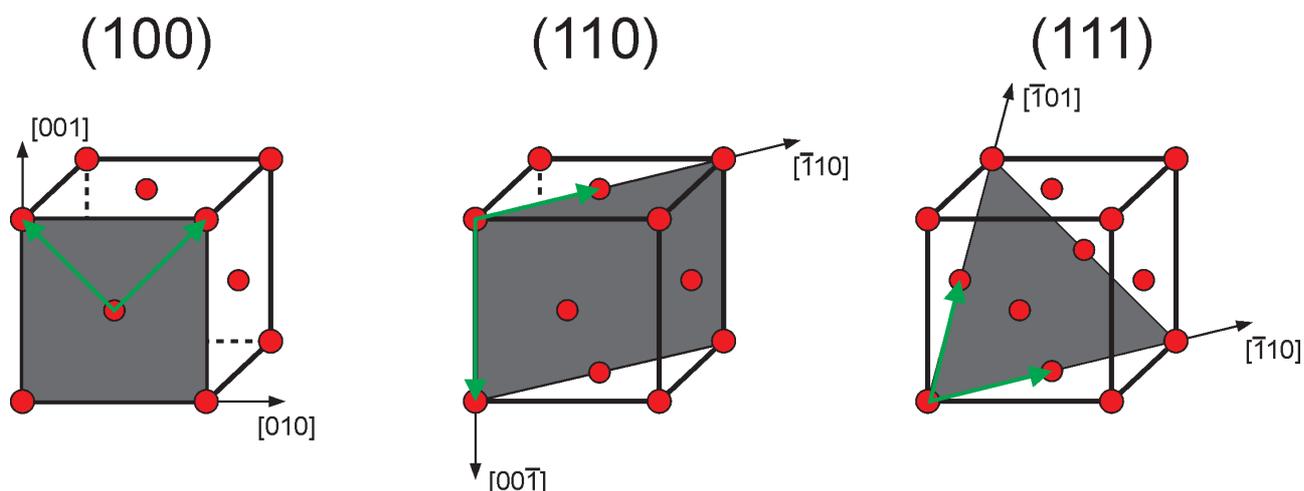


Рисунок 2.6. Плоскости с низкоиндексными гранями в г.ц.к. кристалле. Для каждой из трех граней кристалла показаны вектора элементарной ячейки и основные кристаллографические направления. На Рисунке 2.6 показаны три низкоиндексные грани г.ц.к. кристалла: (100), (110) и (111).

Подготовка атомно-гладкой чистой поверхности

Подготовка атомно-гладкой чистой поверхности образцов произведена многократным повторением цикла «ионное травление — отжиг». Для каждого образца параметры ионного травления и отжига подобраны в процессе эксперимента. Контроль качества поверхности произведен в два этапа. На первом этапе методом оже-спектроскопии изучен элементный состав поверхности. В качестве критерия химической чистоты поверхности взято отношение (η) интенсивностей оже-пиков характерных примесей (C KLL (272 эВ), O KLL (503 эВ), S LMM (152 эВ)) и интенсивности высокоэнергетичного пика никеля Ni ($M_{2,3}VV$ (898 эВ)). Для чистой поверхности эти отношения составляют меньше 2%. На втором этапе методами СТМ и ДМЭ произведен контроль морфологии поверхности.

Для подготовки атомно-гладкой чистой поверхности Ni(111) использованы многократные циклы травления ионами аргона с энергией 1 кэВ длительностью 20 минут с последующим отжигом поверхности до температуры 873 К в течение 20 - 30 минут. На Рисунке 2.7 (а) показано панорамное СТМ-изображение чистой поверхности Ni(111). Установлено, что моноатомные ступени разделены широкими

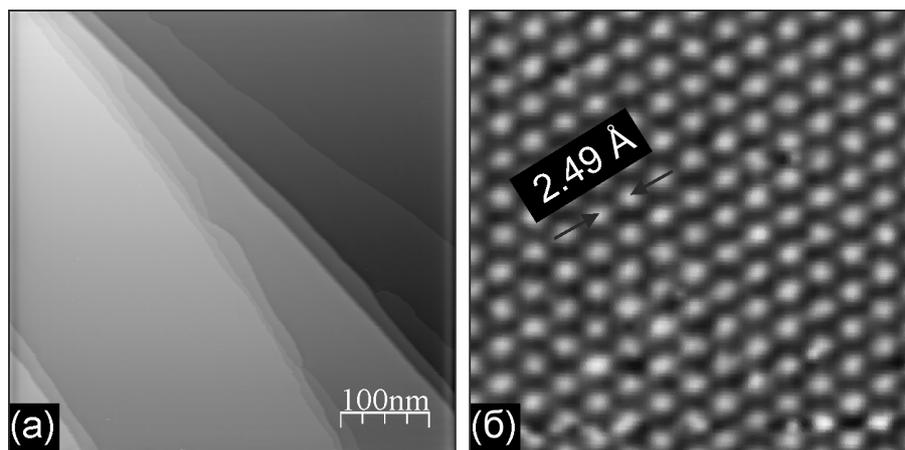


Рисунок 2.7. (а) Панорамный СТМ-кадр ($5000 \times 5000 \text{ \AA}^2$, $U_s = -1.3$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$) поверхности Ni(111). (б) СТМ-изображение ($29 \times 29 \text{ \AA}^2$, $U_s = -6.6$, $I_t = 0.5 \text{ нА}$) поверхности Ni(111), записанное с атомным разрешением

террасами 1000 - 3000 \AA . На Рисунке 2.7 (б) представлен СТМ-кадр поверхности Ni(111), записанный с атомным разрешением. Отчетливая атомная структура, наблюдаемая на поверхности, описывается гексагональной решеткой с межатомным расстоянием равным 2.49 \AA .

Подготовка атомно-гладкой чистой поверхности Ni(110) происходит в два этапа. На первом этапе проведено травление поверхности ионами аргона с энергий 600 эВ длительностью 30 минут, с последующим отжигом образца при температуре 813 К в течение 60 минут. На втором этапе, при достижении η значения равного 7 %, проведено травление поверхности с энергией 600 эВ в течение 15 минут, с последующим отжигом при температуре 873 К в течение 30 минут. При достижении величиной η , значения сравнимого с уровнем шумов ($\approx 2\%$), проведена проверка чистоты поверхности методом СТМ. Установлено, что поверхность Ni(110) имеет высокую химическую активность. На Рисунке 2.8 представлены три СТМ-изображения, демонстрирующие процесс загрязнения поверхности Ni(110) в результате адсорбции газов из остаточной атмосферы СВВ-камеры, которые записаны с интервалом 30, 120 и 360 минут. Видно, что поверхность достаточно быстро становится непригодной для последующей адсорбции молекулярного йода (примерно через 30 минут). Для предотвращения загрязнения чистой поверхности

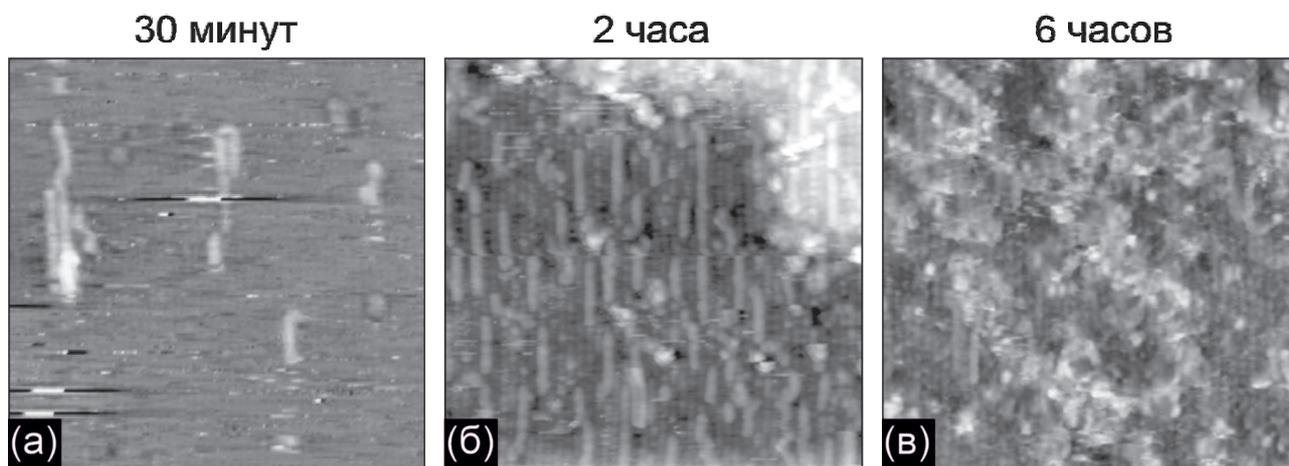


Рисунок 2.8. СТМ-изображения ($150 \times 150 \text{ \AA}^2$), демонстрирующие стадии образования загрязнения на поверхности Ni(110)

Ni(110) адсорбция йода проводилась непосредственно после отжига. Такая процедура приводит к формированию пассивирующего слоя йода, который защищает поверхность от нежелательных загрязнений.

Для подготовки атомно-гладкой чистой поверхности Ni(100) использованы неоднократные циклы травления ионами аргона с энергией 600 эВ продолжительностью 25 минут. Восстановление монокристалличности поверхности достигнуто отжигом образца при температуре 873 К в течение 30 минут. Также, как и в случае поверхности Ni(110), поверхность Ni(100) имеет высокую химическую активность, и, поэтому, адсорбция йода на поверхность Ni(100) производилась сразу после отжига.

2.2. Теоретические методы

В этом разделе кратко изложены теоретические концепции, лежащие в основе *ab-initio* методов. В данной работе энергия адсорбции атомов йода на различных монокристаллических гранях никеля, а также атомные модели структур, наблюдаемых методом СТМ, рассчитаны на основе теории функционала электронной плотности (ТФП), реализованной в программном пакете VASP.

2.2.1. Теория функционала электронной плотности

Поиск точного решения многочастичного уравнения Шредингера — одна из современных теоретических проблем физики твердого тела. В этом плане первопринципные методы, основанные на теории функционала электронной плотности, зарекомендовали себя как, надежный инструмент для приближенного решения данного класса задач.

Свойства и структуру, в частности, электронную структуру, произвольной системы можно точно определить, зная её многочастичную волновую функцию, которая является решением стационарного уравнения Шредингера:

$$\hat{H}|\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle = \varepsilon|\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle, \quad (2.6)$$

где $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ — многочастичная волновая функция, зависящая от координат всех электронов \mathbf{r} и координат всех ионов \mathbf{R} , а ε и \hat{H} — полная энергия и гамильтониан системы соответственно.

Упростим уравнение (2.6), используя приближение Борна-Опенгеймера. Представим многочастичную волновую функцию системы в виде произведения электронной $\psi_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ и ядерной $\psi_{nuc}(\mathbf{R})$ волновых функции. Тогда гамильтониан электронной подсистемы во внешнем поле V_{ex} имеет вид:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ex} + \hat{U}, \quad (2.7)$$

где $\hat{T} = -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2$ — оператор кинетической энергии электронов, $\hat{V}_{ex} = -\sum_{j=1}^N v(\mathbf{r}_j)$ — внешний потенциал, действующий как со стороны ионов ($-\frac{Ze^2}{r_j}$), так и со стороны произвольного внешнего источника поля, а $\hat{U} = \frac{1}{2} \sum_{j,k=1, j \neq k}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|}$ — потенциал электрон-электронного взаимодействия. Решить уравнение, соответствующее гамильтониану (2.7), — невозможно. Действительно, волновая функция электронной подсистемы зависит от $3N$ (с учетом спина $4N$) координат. Такая зависимость приводит к проблеме, а именно: волновую функцию $\psi_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ невозможно точно вычислить и записать в цифровом виде с достаточной точностью («катастрофа Ван Флекса») [156].

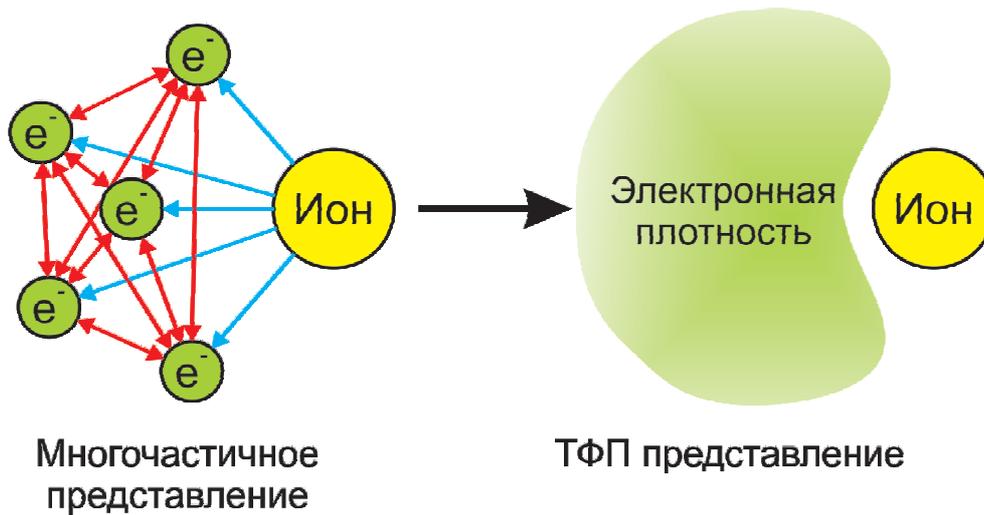


Рисунок 2.9. Иллюстрация основной идеи теории функционала плотности. Переход от многочастичного описания к описанию через пространственное распределение электронной плотности

Альтернативный подход к решению уравнения (2.7) предложен в работе П. Хоэнберга и У. Коно [157]. Он заключался в поиске пространственного распределения электронной плотности $n(\mathbf{r})$ системы, а не в её многочастичной волновой функции. Идея данной теории, названной теорией функционала плотности (ДФП), проиллюстрирована на Рисунке 2.9. Преимуществом ДФП является описание состояния системы путем задания трех пространственных координат $n(x, y, z)$.

В основе метода ДФП лежат следующие теоремы, сформулированные П. Хоэнбергом и У. Коном [157]:

1. Плотность $n(\mathbf{r})$ основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале $V_{ext}(\mathbf{r})$ однозначно определяет этот потенциал.
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 $n(\mathbf{r})$, минимизирующая этот функционал, является плотностью основного состояния $n_0(\mathbf{r})$.

Таким образом, в рамках ДФП энергия основного состояния может быть

записана в следующем виде:

$$E[n] = \langle \psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ex} + \hat{U} | \psi[n] \rangle, E_0 = \min_{n \in \mathcal{N}} (E[n]) \quad (2.8)$$

Вариационный принцип, предложенный П. Хоэнберга и У. Кона, позволяет определить пространственное распределение электронной плотности основного состояния системы, но не предоставляет никакой вычислительной схемы для применения теории к реальным системам. Найти электронную плотность можно при помощи теоремы Кона-Шэма [158], которая гласит, что плотность основного состояния взаимодействующей системы, такая же, как и плотность основного состояния невзаимодействующих частиц, движущихся в эффективном потенциале $V_{ks}[n]$. Для того чтобы найти электронную плотность вспомогательной системы, необходимо решить систему уравнений:

$$\begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{ks}[n] \right) \phi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \\ n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \\ V_{ks}[n] = V_{ex} + V_H + V_{xc} \end{cases} \quad (2.9)$$

где V_H — потенциал Хартри, описывающий кулоновское взаимодействие электронов друг с другом, V_{xc} — обменно-корреляционный потенциал, учитывающий квантово-механические эффекты в электрон-электронном взаимодействии.

Система уравнений (2.9) является самосогласованной. Действительно, волновые функции выводятся из их собственного потенциала V_{ks} . Самосогласованный цикл вместе с расчетом электронной плотности и полной энергии системы представлен на Рисунке 2.10.

Практическая проблема применения ТФП — это обменно-корреляционный потенциал. До сих пор для него не найдено точное выражение, следовательно он требует аппроксимации.

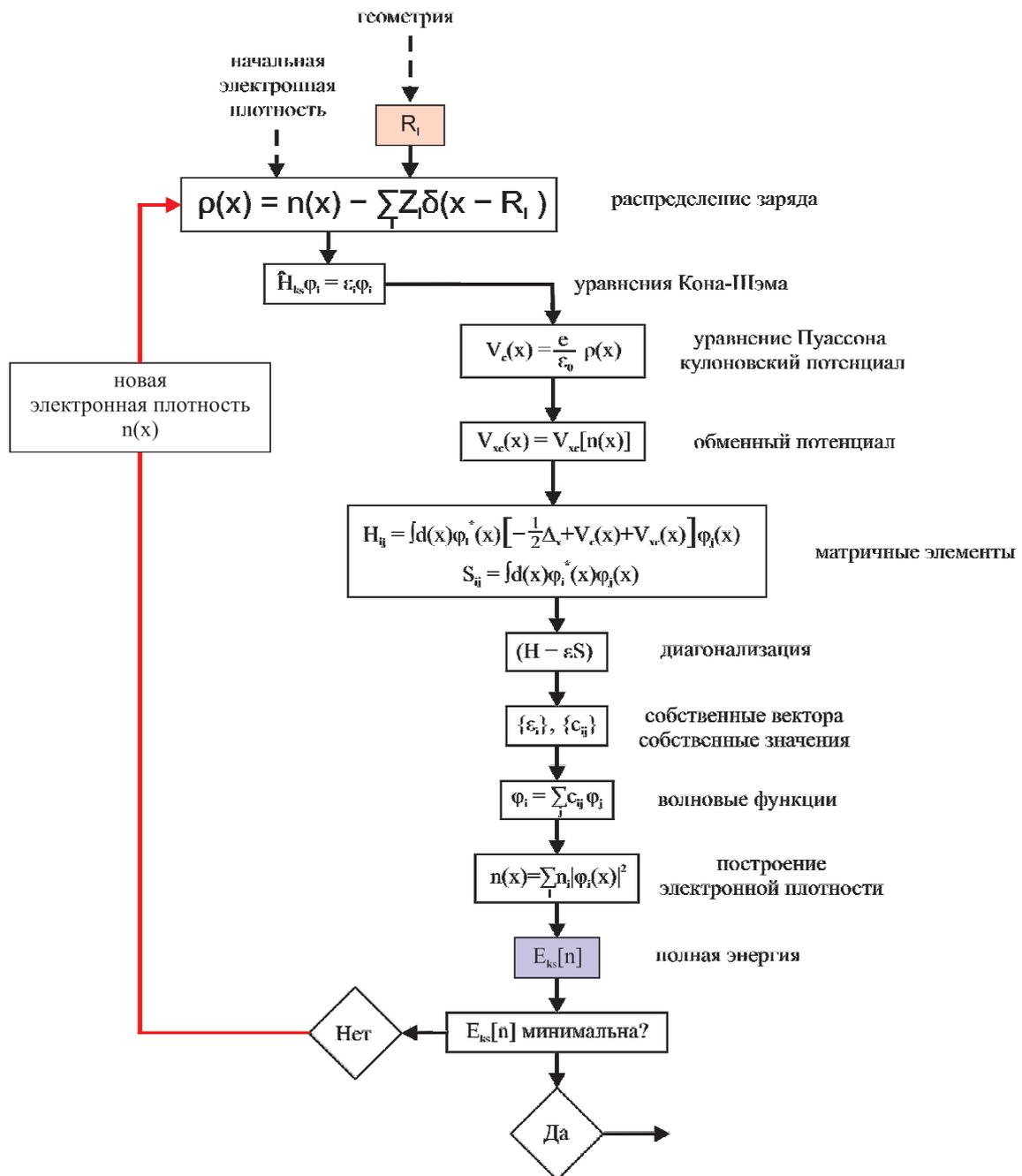


Рисунок 2.10. Самоогласованное решение уравнения Кона-Шэма и расчет полной энергии электронной системы, где $V_c(x) = V_{ex}(x) + V_H(x)$. Рисунок взят из работы [159]

2.2.2. Методика расчетов

Все расчеты в данной работе выполнены в программном пакете VASP (Vienna ab initio simulation package) [160–163]. В расчетах использовались обобщенное градиентное приближение (GGA) с обменно-корреляционным функционалом в форме PBE [164] и метод проектирования присоединенных волн (PAW) [165]. Для описания волновых функций валентных электронов выбран базис плоских

волн с энергией отсечки 400 эВ. Электронные итерации проводят до тех пор, пока изменение величины полной энергии системы не уменьшается до 10^{-4} эВ. Оптимизация атомных координат происходит до тех пор, пока величина сил, действующих на атомы, не уменьшаются до 10^{-2} эВ/А. Для вычисления релаксации положения ионов применён метод сопряженных градиентов. Поверхность металла моделируется пластиной, состоящей из шести атомных слоев (если не сказано иное), причем три нижних слоя атомов зафиксированы, а атомы из остальных слоев могут перемещаться (релаксировать). Размер вакуумного промежутка между пластинами составляет не менее 15 Å. Интегрирование зоны Бриллюэна выполнено с использованием сетки Монкхорста-Пэка (Monkhorst-Pack) [166]. Расчетные СТМ-изображения смоделированы в программе Nive [167], на основе приближения Терсоффа-Хаманна [168].

Энергия адсорбции для монослойного покрытия вычислена по формуле:

$$E_{Ads} = \frac{1}{N_{Hal}} \left(E_{Me/Hal}^{Slab} - E_{Me}^{Slab} - \frac{1}{2} N_{Hal} E_{Hal_2} \right), \quad (2.10)$$

где E_{Me} и $E_{Me/Hal}$ — энергии системы с чистой поверхностью и с поверхностью покрытой атомами галогена соответственно, N_{Hal} — количество атомов галогена на поверхности, E_{Hal_2} — энергии изолированной молекулы галогена.

Глава 3

Система I/Ni(111)

В данной главе представлены результаты исследования адсорбции молекулярного йода на монокристаллическую грань Ni(111).

3.1. Данные ДМЭ и ЭОС

На Рисунке 3.1 представлен график зависимости отношения (η) интенсивностей оже-пиков йода и никеля в зависимости от времени напуска молекулярного йода на поверхность Ni(111) при температуре 300 К. На начальной стадии адсорбции молекулярного йода происходит резкий рост степени покрытия йода вплоть до формирования фазы $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ при $\eta = 0.27$. Дальнейшее увеличение степени покрытия йода ($\eta > 0.27$) сопровождается изменением наклона адсорбционной кривой, причем при $\eta > 0.29$ положения оже-линий йода и никеля начинают смещаться в область меньших значений энергии. Данное поведение оже-пиков свидетельствует об изменении химического состояния йода и верхнего слоя никеля, предположительно, ввиду формирования двумерной пленки йодида никеля (NiI_2) на поверхности Ni(111). Отношение интенсивностей оже-линий $I(\text{M}_{4,5}\text{NN})/\text{Ni}(\text{M}_{2,3}\text{NN})$ выходит на насыщение при $\eta \approx 0.42$.

На Рисунке 3.2 показана серия картин ДМЭ, полученная при последовательном увеличении степени покрытия йода на поверхности Ni(111). Рисунок 3.2 (а) соответствует картине ДМЭ (1×1) , полученной от чистой поверхности Ni(111). Картина ДМЭ от первой упорядоченной фазы, формируемой йодом на поверхности Ni(111), представлена на Рисунке 3.2 (б). Помимо рефлексов от чистой поверхности Ni(111), на Рисунке 3.2 (б) видны дополнительные пятна, развернутые на угол равный 30° и формирующие в $\sqrt{3}$ меньшую гексагональную структуру относительно структуры (1×1) . Наблюдаемая ДМЭ-картина описывается как

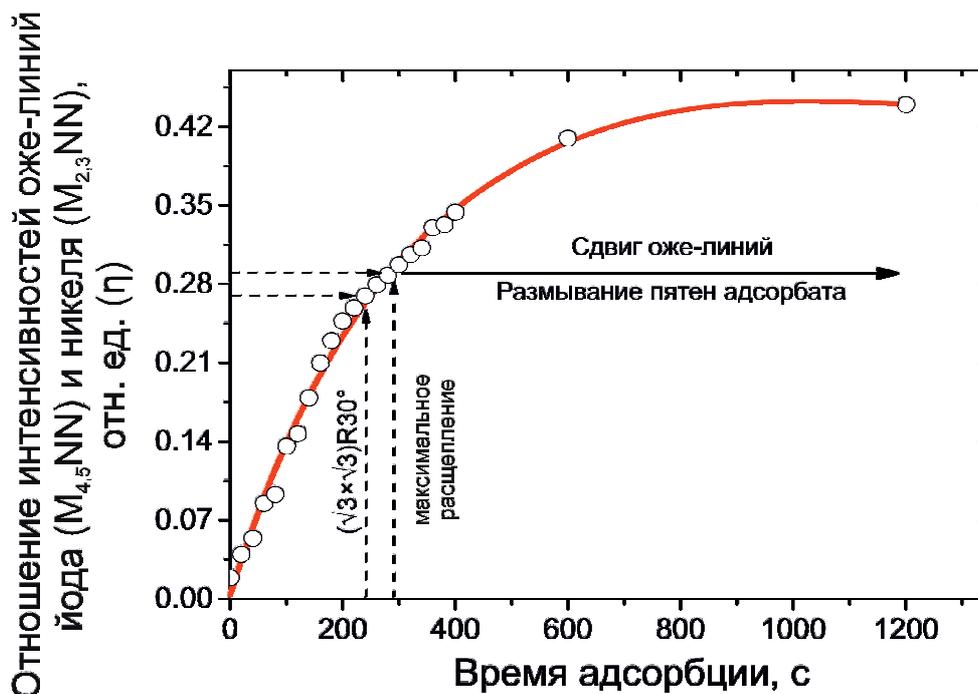


Рисунок 3.1. График отношения (η) интенсивностей оже-линий йода $I(M_{4,5}NN)$ и никеля $Ni(M_{2,3}NN)$ как функция времени адсорбции молекулярного йода при температуре 300 К

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Увеличение степени покрытия йода приводит к расщеплению пятен $\sqrt{3}$ на треугольники (Рисунок 3.2 (в)). Величина максимального расщепления соответствует величине $\eta \approx 0.29$. Дальнейшая адсорбция йода приводит к расплыванию пятен адсорбата и их полному исчезновению при $\eta \approx 0.42$.

Таким образом, данные ЭОС и ДМЭ свидетельствуют, что взаимодействие йода с поверхностью никеля происходит в две стадии. На первой стадии ($\eta < 0.29$) йод формирует монослойное покрытие. При этом наблюдаемое расщепление пятен структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ на треугольники может быть связано со структурными фазовыми переходами в монослой йода. На второй стадии ($\eta > 0.29$) происходит сдвиг положений оже-линий йода и никеля, вероятно, вследствие формирования нового химического соединения на поверхности — йодида никеля.

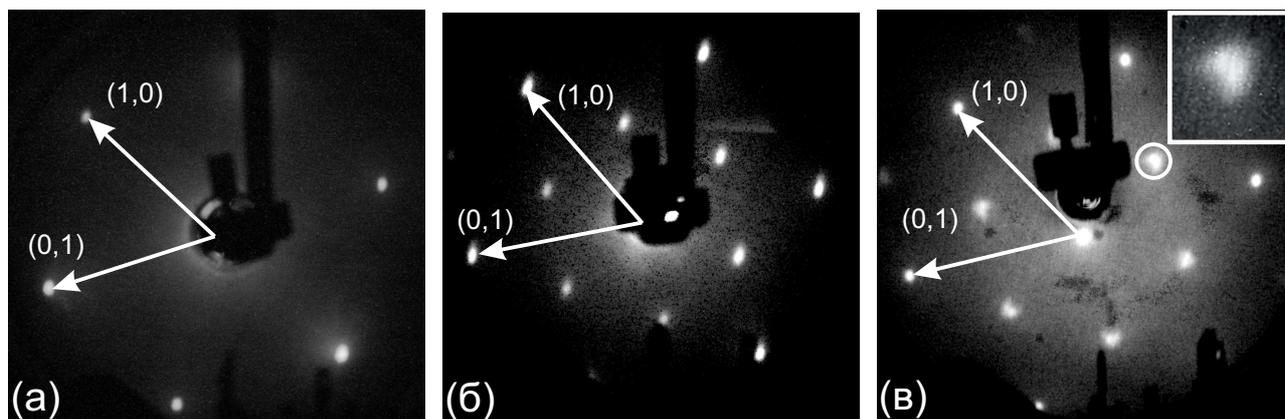


Рисунок 3.2. Картины ДМЭ ($E_0=118$ эВ), полученные при последовательном увеличении степени покрытия йода на поверхности Ni(111) и соответствующие: (а) чистой поверхности Ni(111) (1×1), (б) структуре Ni(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-I$, (в) расщеплению пятен адсорбата на треугольники (во вставке показан увеличенный фрагмент расщепленного пятна $\sqrt{3}$)

3.2. Данные СТМ

3.2.1. Ni(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-I$

На Рисунке 3.3 представлено СТМ-изображение йодированной поверхности никеля, записанное с атомным разрешением и соответствующее картине ДМЭ $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (см. Рисунок 3.2 (б)). Видно, что йод формирует на поверхности гексагональную структуру с межатомным расстоянием, измеренным на СТМ-изображении, равным 4.3 \AA . Наблюдаемая структура описывается соразмерной решеткой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ с одним атомом йода на элементарную ячейку и соответствует степени покрытия $\theta = 0.33$ монослоя (МС). Отметим, что данный результат согласуется с предыдущим исследованием, проведенным методом СТМ в электрохимической ячейке [55].

Для определения положения атома йода в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ относительно атомов подложки Ni(111), использованы ТФП-расчеты. При ТФП-моделировании рассмотрены четыре высокосимметричных адсорбционных положения атома йода на поверхности Ni(111): г.ц.к. центр между тремя атомами никеля, г.п.у. центр между тремя атомами никеля, мостиковое положение между двумя атомами никеля и положение над атомом никеля (см. Рисунок 3.4). Результаты

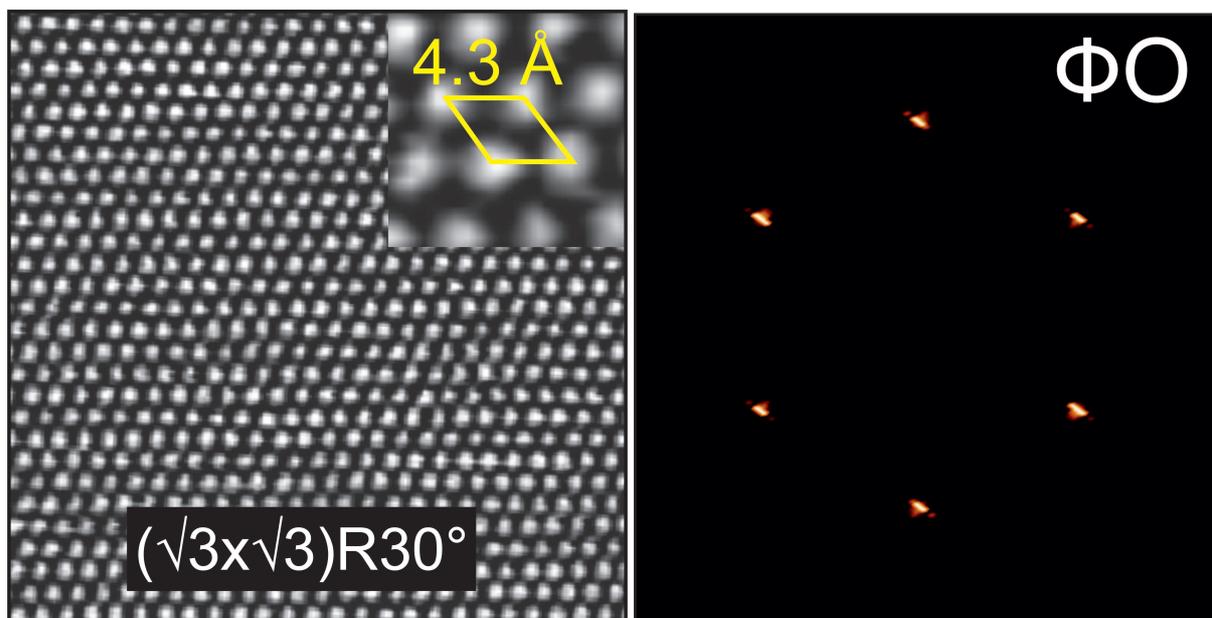


Рисунок 3.3. СТМ-изображение ($250 \times 250 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -130 \text{ мВ}$) фазы $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ для степени покрытия $\theta=0.33 \text{ МС}$. Фурье-образ (ФО) СТМ-изображения показан справа

ТФП-расчетов представлены в таблице 3.1. Видно, что положение типа г.ц.к. характеризуется наименьшей энергией адсорбции (E_{Ads}) и, поэтому, является наиболее энергетически выгодным. Помимо этого, установлено, что при степени покрытия равной 0.33 МС адсорбционное положение типа мостик не имеет локального минимума. Для атома йода в положении типа мостик величина энергии адсорбции вычислена при разрешенной релаксации вдоль координаты z и фиксированных x , y координатах.

3.2.2. Сжатие соразмерной фазы

На Рисунке 3.5 (а-в) представлена серия СТМ-изображений, записанная при последовательном увеличении степени покрытия йода в диапазоне $0.27 \leq \eta \leq 0.29$ и соответствующая расщеплению пятен структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ на треугольники в ДМЭ. На начальной стадии сжатия слоя йода на поверхности Ni(111), помимо атомной модуляции, наблюдаются белые вытяженные объекты (см. Рисунок 3.5 (а)), которые сперва замкнуты в петли, а потом, при некотором критическом значении степени покрытия, они начинают упорядочиваться в параллельные полосы с периодом $44 - 60 \text{ \AA}$ (см. Рисунок 3.5 (б)). Дальнейшая адсорбция йода приводит

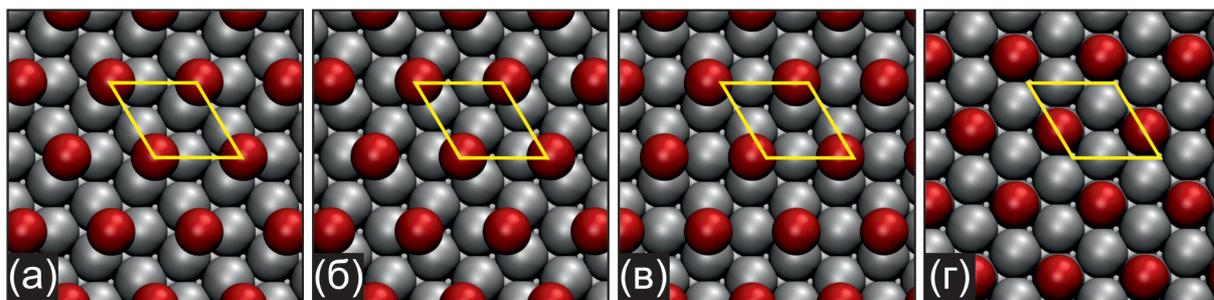


Рисунок 3.4. Места адсорбции на грани (111) никеля, обладающие высокой симметрией: (а) г.п.у. центр между тремя атомами никеля, (б) г.ц.к. центр между тремя атомами никеля, (в) мостиковое положение между двумя атомами никеля, (г) над атомом никеля. Примитивная ячейка структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ выделена желтым цветом. Атомы йода в структуре обозначены красными шариками, атомы никеля — серыми.

Таблица 3.1. Энергия адсорбции (E_{Ads}) и структурные параметры, полученные из ТФП-расчетов, для различных адсорбционных положений атома йода на поверхности Ni(111) при $\theta = 0.33$ МС. Δz_{I-Ni} — расстояние между атомом йода и поверхностью, Δr_{I-Ni} — расстояние между атомом йода и ближайшим атомом никеля

Положение	E_{Ads} (eV/atom)	Δz_{I-Ni} (Å)	Δr_{I-Ni} (Å)
г.ц.к.	-1.721	2.14	2.59
г.п.у.	-1.710	2.15	2.59
мостик	-1.635	2.18	2.52
над атомом	-1.291	2.47	2.41

к уменьшению периода между белыми полосами до значения ≈ 27 Å (см. Рисунок 3.5 (в)).

Опишем структуру белых полос более подробно. Межатомное расстояние вдоль белых полос, измеренное на СТМ-изображении на Рисунке 3.5 (в), составляет 4.3 Å и находится в хорошем соответствии с межатомным расстоянием в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Межатомное расстояние вдоль двух других плотноупакованных атомных рядов не постоянно и в среднем составляет ≈ 3.8 Å. Так как формирование светлых полос на СТМ-изображениях сопровождается расщеплением пятен $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ в ДМЭ на треугольники, то можно сделать вывод об

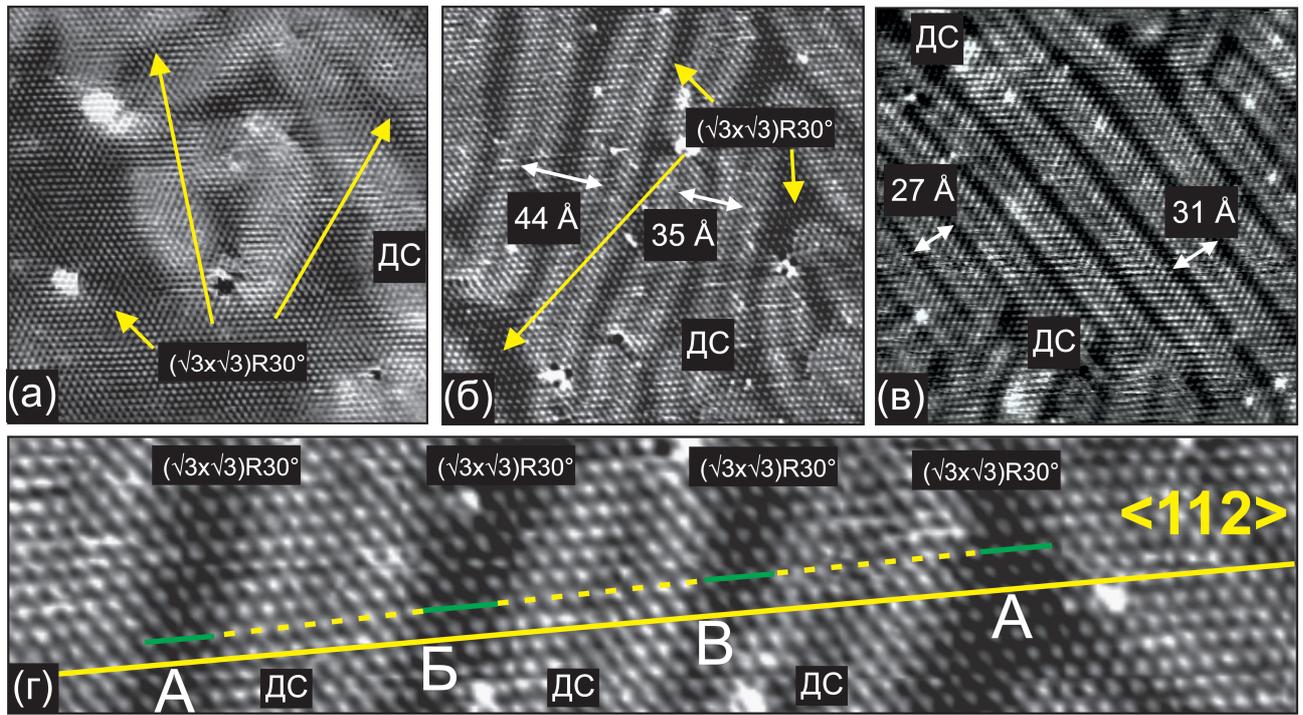


Рисунок 3.5. Серия СТМ-изображений ($250 \times 250 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -130 \text{ мВ}$), демонстрирующая сжатие слоя йода на поверхности Ni(111) при степени покрытия $\theta \geq 0.33 \text{ МС}$. (а) Появление белых протяженных объектов (доменных стенок), замкнутых в петли, в массиве со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$; (б) Упорядочение доменных стенок (ДС) в линейные полосы; (в) Сжатие доменных стенок; (г) Фрагмент СТМ-изображения под буквой (в), демонстрирующий три типа антифазных доменов — А, Б и В — со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$

одноосном сжатии решетки йода. Тогда возникновение сверхмодуляции на СТМ-изображениях можно связать с изменением плотности атомных рядов, направленных вдоль белых полос: более плотно расположенные атомные ряды отображаются как светлые области, а ряды с меньшей плотностью — как темные области. Действительно, межатомное расстояние в темных областях равняется 4.3 \AA и соответствует параметру решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, а межатомное расстояние в светлых полосах меньше этого значения. Следовательно, белые полосы, наблюдаемые на Рисунке 3.5 (а, б, в) и разделяющие темные области со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, являются доменными стенками.

На Рисунке 3.5 (г) представлен увеличенный фрагмент СТМ-изображения Рисунка 3.5 (б), на котором желтым цветом указано направление $\langle 112 \rangle$ плотно упакованных рядов йода в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, а заглавными буквами (А,

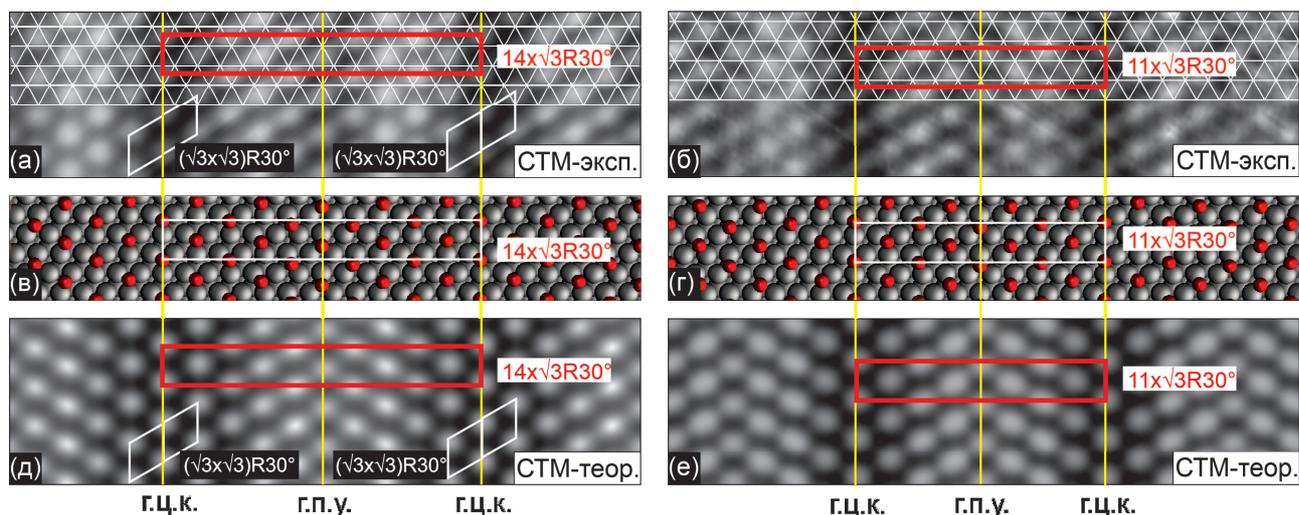


Рисунок 3.6. (а, б) СТМ-изображения ($69 \times 18 \text{ \AA}^2$; $I_t=0.2 \text{ нА}$, $U_s=-200 \text{ мВ}$), соответствующие полосатым структурам с периодом $\approx 35 \text{ \AA}$ и $\approx 27 \text{ \AA}$. Верхняя часть СТМ-изображений совмещена с гексагональной решеткой никеля. Элементарная ячейка структур ($14 \times \sqrt{3}R30^\circ$) и ($11 \times \sqrt{3}R30^\circ$) выделена красным; (в, г) Оптимизированная ТФП-модель структур ($14 \times \sqrt{3}R30^\circ$) и ($11 \times \sqrt{3}R30^\circ$). Атомы йода в структуре обозначены красными шариками, атомы никеля — серыми. ; (д, е) Расчетное СТМ-изображения, построенные из оптимизированных моделей структур ($14 \times \sqrt{3}R30^\circ$) и ($11 \times \sqrt{3}R30^\circ$) с использованием приближения Терсоффа-Хаманна [168]

Б и В) обозначены антифазные домены со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Видно, что только каждый третий домен $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ находится в фазе (см. Рисунок 3.5(г)) и, следовательно, ближайшие домены всегда антифазны по отношению к друг другу.

Расшифруем атомную структуру одноосно-сжатой несоразмерной фазы. Для этого наложим на фрагмент СТМ-изображения, содержащий доменные стенки с периодом 35 \AA , гексагональную сетку, узлы которой соответствуют положению атомов в решетке Ni(111) (см. Рисунок 3.6 (а)). Совместим гексагональную сетку и СТМ-изображение таким образом, чтобы атомы йода в темных областях заняли положения типа г.ц.к. (как и в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$), а межатомное расстояние вдоль доменных стенок соответствовало межатомному расстоянию в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Согласно СТМ-изображению, представленному на Рисунке 3.6 (а), доменная стенка состоит из семи атомных рядов йода, параллельных направлению $\langle 112 \rangle$. Поскольку плотность атомов йода в доменной стенке больше,

чем в окружающем стенку домене $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, то, согласно классификации, предложенной в работе [103], доменные стенки могут быть либо плотными, либо сверхплотными. Фазовый сдвиг между антифазными доменами позволяет характеризовать белые полосы как сверхплотные доменные стенки [103]. Такие широкие доменные стенки можно объяснить их сильной релаксацией [103]. Рассмотрим причину наблюдаемого на СТМ-изображениях различия в контрасте (темных и светлых областей). Напомним, что расстояния между рядами в доменной стенке меньше, чем межатомное расстояние в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Следовательно, атомы йода в белой полосе должны занимать различные положения относительно подлежащего слоя никеля. Действительно, атомы йода, формирующие центральный ряд в доменной стенке, занимают положения типа г.п.у. между тремя атомами никеля, в то время как атомы йода в рядах, ближайших к центральному ряду, сдвинуты в мостиковые положения. Таким образом, наблюдаемое на СТМ-изображениях различие в контрасте связаны с неэквивалентностью положений атомов йода относительно верхнего слоя никеля.

Период доменных стенок, измеренный на СТМ-изображении на Рисунке 3.6 (а), составляет $14 \times a = 34.9 \text{ \AA}$, где a — постоянная решетки Ni(111) равная 2.49 \AA [169]. Следовательно, наблюдаемую структуру можно описать ячейкой $(14 \times \sqrt{3}R30^\circ)$. Степень покрытия данной структуры можно определить, используя уравнение, связывающее степень покрытия (θ) и расстояние (l) между доменными стенками: $l = a/(3\theta - 1)$ [109]. Таким образом, степень покрытия йода, соответствующая структуре $(14 \times \sqrt{3}R30^\circ)$ с периодом сверхплотных доменных стенок $l = 34.9 \text{ \AA}$, равна $\theta = 0.357 \text{ МС}$.

На Рисунке 3.6 (б) представлено СТМ-изображение насыщенного монослоя йода, совмещенного с решеткой Ni(111) аналогично СТМ-изображению на Рисунке 3.6 (а). Наблюдаемая структура с периодом 27.39 \AA описывается ячейкой $(11 \times \sqrt{3}R30^\circ)$ и соответствует степени покрытия $\theta = 0.364 \text{ МС}$. Ширина доменной стенки, определенная из СТМ-изображения, показанного на Рисунке 3.6 (б), в единицах атомных рядов йода равна семи, как и в случае структуры $(14 \times \sqrt{3}R30^\circ)$. В

тоже время, в структуре $(11 \times \sqrt{3}R30^\circ)$ центральный домен $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ вырожден и определяется одним рядом атомов йода в положении г.ц.к. Таким образом, насыщенный слой йода близок по структуре к одноосно-сжатой квазигексагональной решетке.

Для подтверждения предположений о структуре доменных стенок экспериментальные данные дополнены ТФП-расчетами. На начальном этапе ТФП-расчетов, использована модель равномерного сжатия, в которой атомы йода равномерно распределены по поверхности ячеек $(14 \times \sqrt{3}R30^\circ)$ и $(11 \times \sqrt{3}R30^\circ)$. Далее, в процессе оптимизации атомных координат, происходит перераспределение атомов йода по поверхности Ni(111). Результат оптимизации атомных координат для ячеек $(14 \times \sqrt{3}R30^\circ)$ и $(11 \times \sqrt{3}R30^\circ)$ представлен на Рисунке 3.6 (в, г). Рассмотрим каждую структуру по-отдельности. Видно, что оптимизированная модель структуры $(14 \times \sqrt{3}R30^\circ)$ не является однородно сжатой, а состоит из областей со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, разделенных доменными стенками (см. Рисунок 3.7 (в)). Доменная стенка имеет достаточно сложную структуру. Так, центральный ряд атомов йода в доменной стенке занимает положение типа г.п.у., а остальные атомные ряды в доменной стенке сдвинуты в сторону положения типа мостик. Минимальное расстояние в структуре $(14 \times \sqrt{3}R30^\circ)$, полученное из ТФП-расчетов, соответствует расстоянию между атомами йода в доменной стенке и равняется 3.91 Å. Оптимизированная модель ячейки $(11 \times \sqrt{3}R30^\circ)$ близка к однородно-сжатой квазигексагональной решетке. Межатомные расстояния, измеренные вдоль плотноупакованных рядов в доменной стенке, изменяются в диапазоне от 3.91 до 4.20 Å.

Оптимизированные модели структур $(14 \times \sqrt{3}R30^\circ)$ и $(11 \times \sqrt{3}R30^\circ)$, представленные на Рисунке 3.6 (в, г), использованы для построения расчетных СТМ-изображений. Электронная плотность, полученная из ТФП-расчетов проинтегрирована от E_F до $E_F - 0.5$ эВ. Расчетные СТМ-изображения представлены на Рисунке 3.6 (д, е). Сравнение экспериментальных и расчетных СТМ-изображений подтверждает наше предположение, что атомы йода в положении типа г.ц.к.

визуализируются на СТМ-изображении как темные области, а атомы йода, занимающие отличные положения на поверхности, — как светлые области. Заметим, что интенсивность светлой полосы на СТМ-изображениях неоднородна. В нашем случае максимальная видимая высота на СТМ-изображениях соответствует атомам йода в положении типа мостик, в то время как менее интенсивная полоса в центре доменной стенки связана с атомами йода, которые расположены в положении типа г.п.у. В итоге, расчетные СТМ-изображения хорошо согласуются с экспериментальными СТМ-изображениями. Стоит отметить, что нам удалось не только определить положения атомов йода в доменной стенке, но также объяснить наблюдаемый контраст темных и светлых полос на СТМ-изображениях.

Опишем структуру адсорбированного слоя йода на поверхности Ni(111), которая приводит к формированию треугольных структур в ДМЭ (см. Рисунок 3.2 (в)). Известно, что система периодических линейных доменных стенок приводит к формированию треугольных структур в ДМЭ [103]. Связь между ДМЭ-картинкой и СТМ-изображением можно установить, используя фурье-образ от СТМ-изображения. На Рисунке 3.7 (а) представлено СТМ-изображение слоя йода на поверхности Ni(111), которое содержит области с тремя направлениями сжатия. Очевидно, что направления сжатия задаются направлениями плотноупакованных рядов йода в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Фурье-образ области с одним направлением доменных стенок представлен на Рисунке 3.7 (б). Видно, что пятна данной структуры оказываются расщеплены в направлении перпендикулярном направлению доменных стенок. Фурье-образ, полученный от целого СТМ-изображения, содержит треугольники вокруг пятен $\sqrt{3}$ (см. Рисунок 3.7 (в)). Схема на Рисунке 3.7 (г) объясняет причину формирования треугольных структур, наблюдаемых на ДМЭ-картине (см. Рисунок 3.2 (в)) и Фурье-образе (см. Рисунок 3.7 (в)). Таким образом, появление треугольных структур на картине ДМЭ (фурье-образе) связано с формированием периодического массива сверхплотных линейных доменных стенок с различным направлением сжатия (в случае грани (111) существует три направления сжатия).

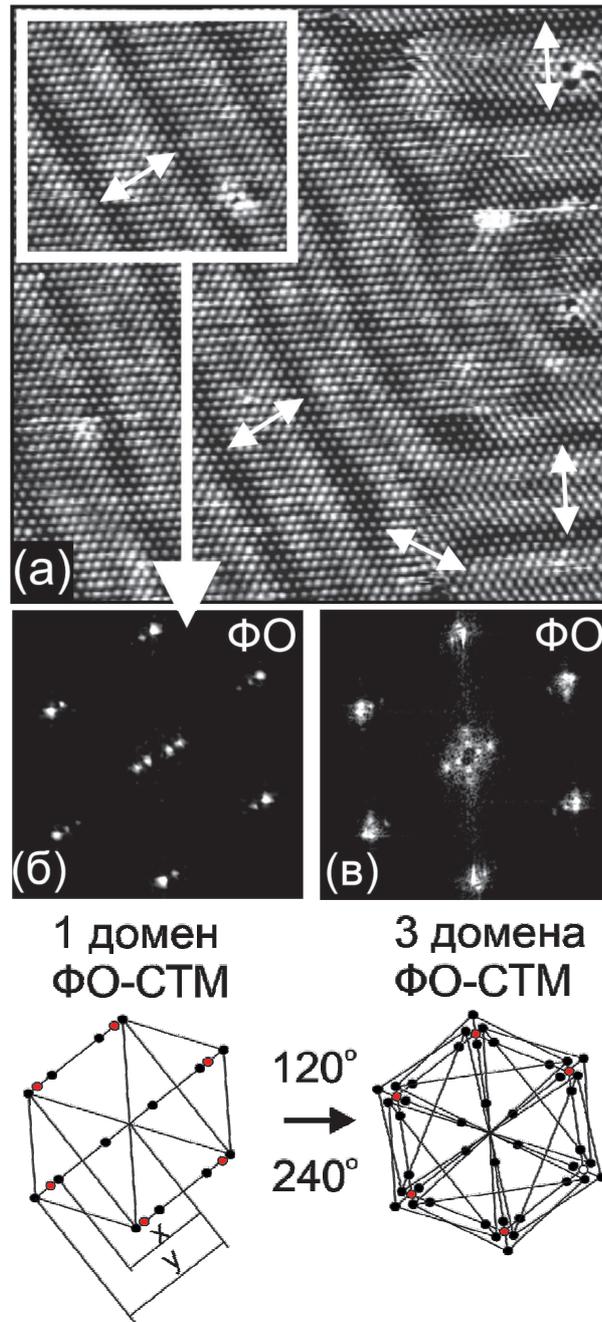


Рисунок 3.7. (а) СТМ-изображение ($300 \times 300 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.18 \text{ нА}$, $U_s = -93 \text{ мВ}$) поверхности йода ($\theta \approx 0.36 \text{ МС}$) с тремя направлениями белых полос. Стрелками указано направление сжатия; (б) Фурье-образ (ФО) части СТМ-изображения (а), выделенного белым прямоугольником; (в) Фурье-образ (ФО) СТМ-изображения (а); (г) Модель, объясняющая появления треугольных структур в ДМЭ и Фурье-образе СТМ-изображения. Слева показан Фурье-образ, соответствующий трем возможным направлениям сжатия (0° , 120° , 240°), на котором кругами черного цвета отмечены соответствующие положения пятен, а кругами красного цвета показано положение пятен структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Справа показан Фурье-образ, который является суперпозицией Фурье-образов трех возможных направлений сжатия

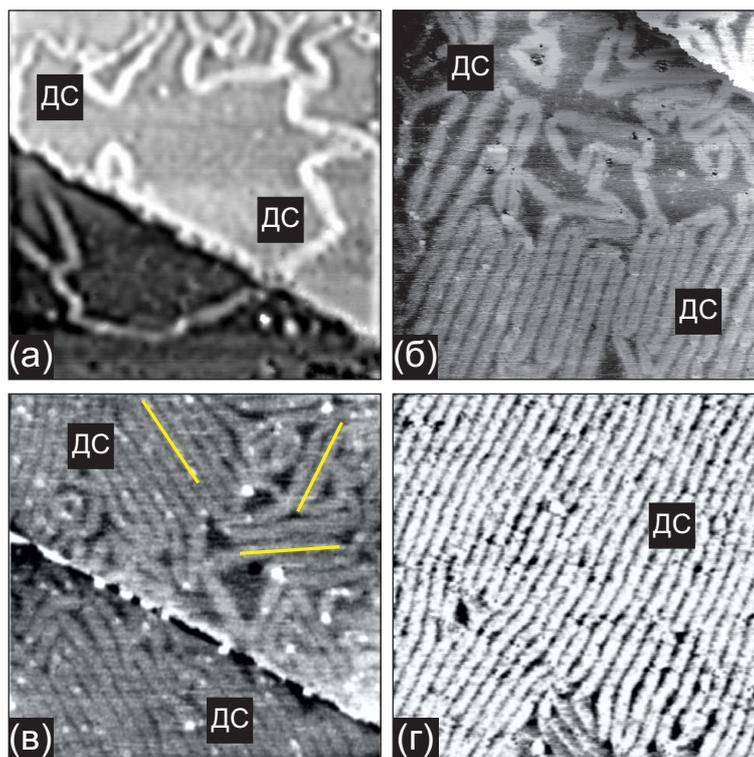


Рисунок 3.8. Панорамные СТМ-изображения ($1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -350 \text{ мВ}$) поверхности йода, записанные при последовательном увеличении степени покрытия; (а) Формирование доменных стенок (ДС), замкнутых в петли ($\theta \gtrsim 0.33 \text{ МС}$); (б, в) упорядочение доменных стенок ($\theta \approx 0.35 \text{ МС}$); (г) Сжатие доменных стенок ($\theta \approx 0.36 \text{ МС}$)

На Рисунке 3.8 представлена серия панорамных СТМ-изображений, которая позволяет описать структурные фазовые переходы в слое йода в масштабе $1000 \times 1000 \text{ \AA}$. На начальной стадии адсорбции йода ($\theta > 0.33 \text{ МС}$) происходит формирование доменных стенок, замкнутых в петли. Увеличение степени покрытия йода приводит к образованию новых петель (см. Рисунок 3.8 (б)). При критическом значении степени покрытия, $\theta \approx 0.35 \text{ МС}$, петли начинают упорядочиваться вдоль направлений плотноупакованных рядов йода в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (см. Рисунок 3.8 (в)). При $\theta \approx 0.364 \text{ МС}$ слой йода на поверхности Ni(111) преимущественно состоит из упорядоченных полос с периодом 27 \AA (см. Рисунок 3.8 (в)).

Механизм сжатия монослоя йода на поверхности Ni(111) похож на механизм сжатия слоя хлора на поверхности Ag(111). В случае системы Cl/Ag(111) также обнаружены доменные стенки, замкнутые в петли, формирование которых объ-

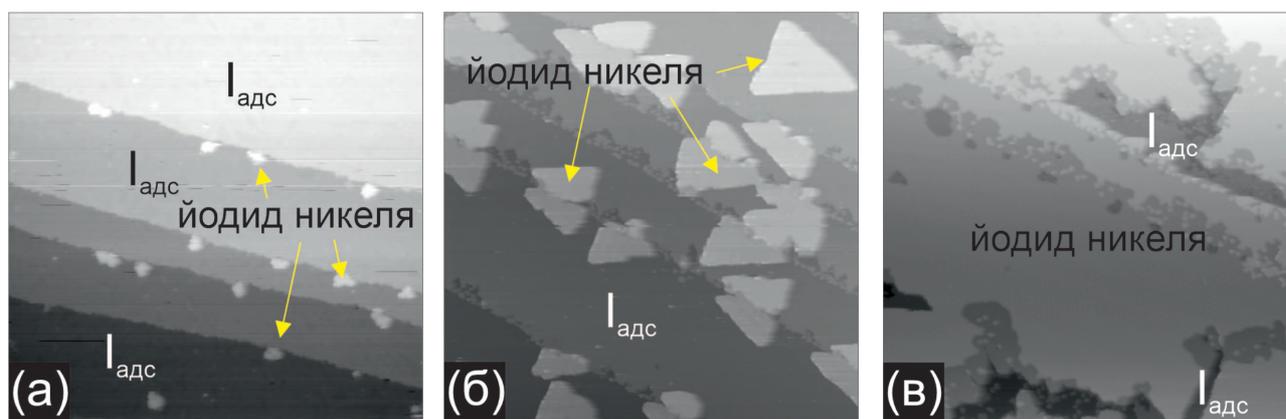


Рисунок 3.9. СТМ-изображения ($1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -683 \text{ мВ}$), демонстрирующие рост островков йодида никеля на поверхности Ni(111), для трех отношений η : 0.295 (а), 0.36 (б), 0.44 (в)

яснено конденсацией точечных дефектов внедрения (2D краудионов) [122]. Краудионы обладают высокой подвижностью при комнатной температуре, и поэтому для их исследования методом СТМ необходимы низкие температуры. Следовательно, то что мы не наблюдали краудионы в системе I/Ni(111), не исключает их существование. Согласно работе [122] упорядочение доменных стенок начинается в области, где исчезают краудионы. Мы предполагаем, что в системе I/Ni(111), как и в системе Cl/Ag(111), задержка в упорядочении доменных стенок связана с необходимостью конденсации 2D краудионов.

3.2.3. Рост пленки йодида никеля

После насыщения монослойного покрытия дальнейшая адсорбция йода приводит к формированию тонкой пленки йодида никеля. На Рисунке 3.9 представлена серия панорамных СТМ-изображений, соответствующая различным значениям η : 0.295, 0.36 и 0.44. На начальной стадии роста островков йодида никеля, помимо террас, разделенных моноатомными ступенями, обнаружены новые светлые объекты, расположенные у краев атомных ступеней (см. Рисунок 3.9 (а)). Высота данных объектов относительно насыщенного монослоя йода изменяется в диапазоне $\approx 4 - 8 \text{ \AA}$ в зависимости от приложенного туннельного напряжения. Установлено, что формирование светлых объектов при степенях покрытия меньших степени

покрытия насыщенного монослоя йода ($\eta < 0.29$), не происходит. Следовательно, данные объекты можно идентифицировать как двумерные островки йодида никеля (NiI_2). При $\eta = 0.36$ четверть поверхности заполнена островками йодида никеля (см. Рисунке 3.9 (б)). На Рисунке 3.9 (в) представлено СТМ-изображение, соответствующее $\eta = 0.44$. Видно, что примерно 90 % поверхности никеля заполнено пленкой йодида никеля. Таким образом, адсорбция йода приводит к заполнению террас островками йодида никеля, высота которых при этом не меняется. Это свидетельствует о реализации послойного роста пленки йодида никеля (рост по механизму Франка-Ван дер Мерве [143]).

Объемный кристалл NiI_2 (структура типа CdCl_2) состоит из последовательных гексагональных трислоев I–Ni–I. Межатомное расстояние в гексагональной плоскости йодида никеля равно 3.895 \AA , а расстояние между плоскостями никеля в соседних трислоях — 6.543 \AA [169]. Как отмечено ранее, высота островков йодида никеля в зависимости от приложенного напряжения претерпевает изменение от 4.0 до 8.0 \AA . Данные значения перепада высот не являются реальной высотой объектов, так как электронные структуры островков йодида никеля и хемосорбированного слоя йода различны. Этот факт не противоречит предположению, что толщина наблюдаемых островков йодида никеля соответствует величине одного трислоя I–Ni–I.

На Рисунке 3.10 (а) представлено СТМ-изображение, записанное с атомным разрешением, на котором одновременно присутствуют области островка йодида никеля и насыщенного монослоя йода. Видно, что на поверхности островка йодида никеля, помимо атомной модуляции с периодом $3.9\text{--}4.0 \text{ \AA}$, присутствует гексагональная сверхструктура муара с периодом $\approx 26 \text{ \AA}$. Известно, что в процессе записи СТМ-изображения претерпевают искажения, связанные с температурным дрейфом и крипом керамики. По этой причине определить точное значение постоянной решетки йодида никеля не представляется возможным. Однако, можно восстановить реальное СТМ-изображение по уже известной атомной структуре. В нашем случае структура насыщенного монослоя йода известна. Значит, можно

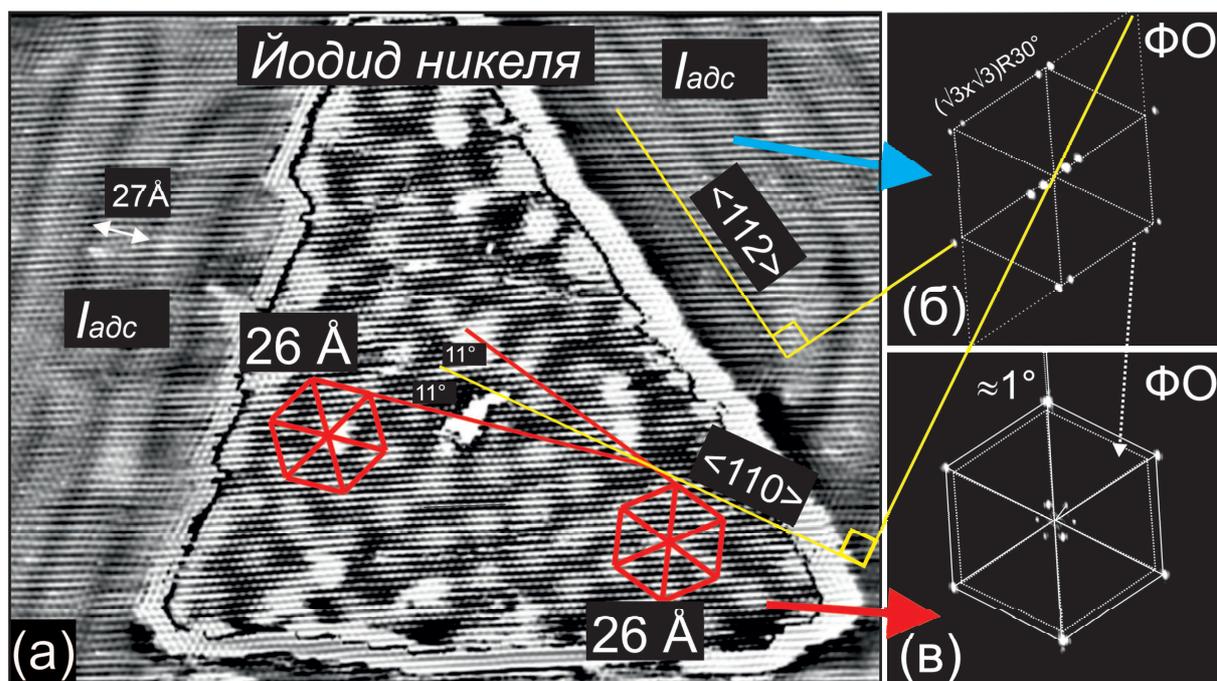


Рисунок 3.10. (а) СТМ-изображение ($418 \times 326 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1311 \text{ мВ}$), записанное с атомным разрешением, островка йодида никеля, окруженного насыщенным монослоем йода. (б) Фурье-образ (ФО) СТМ-изображения насыщенного монослоя йода, содержащего полосатую сверхструктуру; (в) Фурье-образ (ФО) СТМ-изображения от островка йодида никеля

воспользоваться ею для восстановления структуры йодида никеля. Фурье-образ насыщенного монослоя йода представлен на Рисунке 3.10 (б), на котором пунктирной линией выделена структура $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$, а желтой линией указано направление подложки, соответствующее направлению $\langle 110 \rangle$ в реальном пространстве (см. Рисунок 3.10 (а)). Видно, что на поверхности островка йодида никеля присутствуют два типа муаровых сверхструктур, развернутых на $\approx \pm 11^\circ$ относительно направления $\langle 110 \rangle$ подложки.

На Рисунке 3.10 (в) представлен фурье-образ области островка йодида никеля, расположенной в правом нижнем углу, который содержит как набор пятен от атомной решетки, так и набор пятен от сверхструктуры типа муара. Сравнение фурье-образов, представленных на Рисунках 3.10 (б) и 3.10 (в), позволяет сделать следующий вывод: решетка йодида никеля развернута относительно направления $\langle 112 \rangle$ подложки на угол $0.8 - 1.0^\circ$.

Обсудим причину появления муаровой сверхструктуры. Известно, что карти-

на муара возникает при наложении, по крайней мере, двух неидентичных решеток. Следовательно, векторы трансляции картины муара m_1 , m_2 связаны с векторами трансляциями двух подрешёток: решетки 1 (a_1 , a_2) и решетки 2 (b_1 , b_2). Помимо этого, векторы обратной решетки m_1 и m_2 являются линейной суперпозицией векторов обратных решеток a_1 , a_2 и b_1 , b_2 .

В нашем случае в качестве одной из подрешеток разумно выбрать решетку, соответствующую структуре верхнего слоя островка йодида никеля, которая описывается квазигексагональной ячейкой с периодом 3.9–4.0 Å. Второй подрешеткой может являться как решетка, соответствующая структуре насыщенного слоя йода (случай присутствия интерфейса между подложкой и йодидом никеля), так и решетка чистого никеля (случай отсутствия интерфейса). Существование интерфейсного слоя кажется разумным, так как его присутствие в процессе роста галогенида металла показано в работах: CuI/Cu(100) [170], CuI/Cu(111) [112], CuI/Cu(110) [113] и AgI/Ag(100) [171].

В первом приближении монослой йода описывается сжатой гексагональной решеткой. Следовательно, вектора обратной решетки муаровой сверхструктуры можно определить как:

$$\begin{aligned} m_1^* &= b_1^* - a_{ml1}^* \\ m_2^* &= b_2^* - a_{ml2}^*, \end{aligned} \tag{1}$$

где a_{ml1} и a_{ml2} вектора обратной решетки насыщенного монослоя йода. В данном случае картина муара не может иметь гексагональную симметрию в силу искажения одной из подрешеток (решетки насыщенного монослоя йода). Значит, и рост пленки йодида никеля не может происходить от насыщенного монослоя йода.

Предположим, что структура интерфейсного слоя описывается соразмерной решеткой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Рассчитанный период сверхструктуры типа муара в этом случае равен ≈ 50 Å и не совпадает с периодом, полученным в эксперименте.

Рассмотрим случай отсутствия интерфейсного слоя, тогда роль второй подрешетки играет подложка никеля. При этом векторы трансляции муаровой сверх-

структуры (m_1^* и m_2^*) определяются как разница длин векторов трансляций решетки подложки ($a_{Ni_1}^*$, $a_{Ni_2}^*$) и решетки йодида никеля (b_1^* , b_2^*):

$$\begin{aligned} m_1^* &= 2b_1^* - b_2^* - a_{Ni_1}^* \\ m_2^* &= b_1^* + b_2^* - a_{Ni_2}^*. \end{aligned} \quad (2)$$

Моделирование муаровой сверхструктуры с использованием параметров решеток йодида никеля ($b_1 = b_2 = 3.9 - 4.0 \text{ \AA}$) и никеля ($a_{Ni_1} = a_{Ni_2} = 2.49 \text{ \AA}$), развернутых друг относительно друга на угол равный $0.8^\circ - 1.0^\circ$, приводит к периоду муара, равному $26 - 27 \text{ \AA}$, который соответствует величине, установленной в эксперименте.

Более точно определить параметры решетки йодида никеля и его ориентацию относительно подложки никеля можно, используя ориентацию муаровой сверхструктуры в реальном пространстве. Действительно, период сверхструктуры и угол разворота между направлением пятен муара и направлением подложки чувствителен к углу между направлением решетки никеля и NiI_2 , а также к постоянной решетке йодида. Изменение угла разворота между решеткой йодида никеля и никелем на 1° градус приводит к повороту направления пятен муара на $\approx 10^\circ$. Отметим, что ошибка измерения периода муара в 1 \AA приводит к незначительной ошибке (0.01 \AA) при определении постоянной решетки йодида никеля. Вычисления с использованием параметров муаровой сверхструктуры (период $26 \text{ \AA} \pm 1 \text{ \AA}$, угол разворота $11^\circ \pm 1^\circ$) позволяют установить постоянную решетки йодида никеля $b = 3.95 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$ и угол $0.97^\circ \pm 0.10^\circ$ разворота решетки NiI_2 относительно направления $\langle 112 \rangle$ подложки. Таким образом, постоянная решетки йодида никеля на поверхности $Ni(111)$ слегка искажена и отличается от соответствующих объемных значений (3.89 \AA). Подобное увеличение постоянной решетки йодида никеля также обнаружено в системе $I/Ni(100)$ [172].

Отсутствие интерфейсного слоя между слоем йодида никеля и подложкой обнаружено впервые для систем галоген/металл. Отсутствие интерфейса можно объяснить необходимостью формирования трислоя $I-Ni-I$. Так, формирование

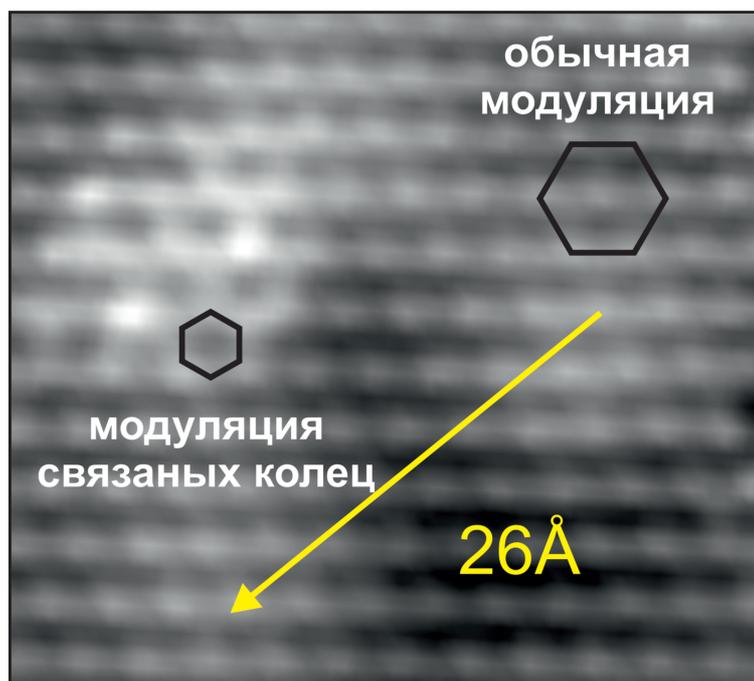


Рисунок 3.11. СТМ-изображение ($47 \times 47 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.1 \text{ нА}$, $U_s = -1128 \text{ мВ}$), записанное с атомным разрешением, на котором область решетки йодида никеля подобна решетке графена и содержит гексагональные связанные кольца

верхнего слоя йодида никеля может происходить путем абсорбции йода из газовой фазы, в то время как образование нижнего слоя йодида никеля — за счет хемосорбированного монослоя йода. Для точного описания йодида никеля на подложке Ni(111) необходимы ТФП-расчеты, однако, большая пространственная ячейка выходит за рамки применимости ТФП-моделирования.

Помимо атомной модуляции на СТМ-изображениях островка йодида никеля обнаружена дополнительная неупорядоченная модуляция. На Рисунке 3.11 представлено СТМ-изображение верхнего слоя йодида никеля, на котором помимо атомной модуляции и сверхструктуры типа муара присутствует дополнительная модуляция, которая визуализируется в виде гексагональных колец и похожа на графен. Мы предполагаем, что появление связанных колец на СТМ-изображении связано с частичным отщеплением слоя йодида никеля от подложки.

3.3. Заключение к Главе 3

Основные выводы:

1. Экспериментально установлено, что на первой стадии адсорбции йода на поверхности Ni(111) формируется соразмерная решетка $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, соответствующая $\theta = 0.33$ МС. Согласно результатам ТФП-расчетов, адсорбционный центр г.ц.к. является энергетически наиболее выгодным.
2. Установлено, что сжатие соразмерной решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ на поверхности Ni(111), наблюдаемое при увеличении степени покрытия йода, происходит за счет формирования сверхплотных доменных стенок. На начальном этапе сжатия доменные стенки оказываются замкнуты в петли, однако, при последующем увеличении степени покрытия йода сверхплотные доменные стенки упорядочиваются в линейные структуры. Насыщенный слой йода описывается решеткой $(11 \times \sqrt{3})R30^\circ$.
3. Установлено, что рост пленки йодида никеля на поверхности Ni(111) начинается только после завершения формирования насыщенного монослоя йода. Основными центрами зародышеобразования островков NiI₂ являются края атомных ступеней. Последующая адсорбция йода приводит к агрегации островков йодида никеля и образованию сплошной пленки йодида никеля.
4. Поверхность островка йодида никеля описывается гексагональной структурой с параметром решетки 3.95 Å. Помимо атомной модуляции, на поверхности островка йодида никеля наблюдаются сверхструктура муара, которая возникает вследствие наложения атомных решеток йодида никеля и решетки никеля, и неупорядоченная модуляция связанных колец, возникающая вследствие частичного отщепления слоя йодида никеля от подложки.

Результаты данной главы опубликованы в работе [135].

Глава 4

Система I/Ni(110)

В данной главе представлены результаты исследований структурных фазовых переходов из соразмерной в несоизмерную фазу в монослое йода, хемосорбированном на монокристаллическую грань Ni(110), а также процесса роста тонкой пленки йодида никеля.

4.1. Данные ДМЭ и ЭОС

На Рисунке 4.1 представлена серия картин ДМЭ, полученная в ходе последовательной адсорбции йода на поверхность Ni(110) при температуре 300 К. Степень покрытия йода характеризуется отношением (η) интенсивностей оже-линий йода I($M_{4,5}NN$) и никеля Ni($M_{2,3}NN$). При $\eta = 0.23$ йод формирует структуру $c(2 \times 2)$ в ДМЭ. Действительно, на Рисунке 4.1 (а), помимо пятен от подложки Ni(110), обозначенных (10) и (01), присутствуют пятна ($\pm 1/2, \pm 1/2$) от формируемой йодом структуры $c(2 \times 2)$. Небольшое увеличение степени покрытия йода ($\eta = 0.24$) приводит к размытию дифракционной картины и расщеплению пятен $c(2 \times 2)$ (см. Рисунок 4.1 (б)). По мере адсорбции йода величина расщепления становится более явной (см. Рисунок 4.1 (б-д)). Для количественного описания величины расщепления введен параметр Q , определенный как отношение расстояния между движущимися пятнами адсорбата (d_2) к расстоянию (d_1) между пятнами (00) и (10) подложки (см. Рисунок 4.1 (в-д)). Для наглядности на Рисунке 4.1 (е) представлен график зависимости параметра расщепления (Q) от отношения (η) интенсивностей оже-линий йода I($M_{4,5}NN$) и никеля Ni($M_{2,3}NN$). Из графика видно, что величина максимального расщепления соответствует ≈ 0.27 , а адсорбция йода при $\eta > 0.35$ не приводит к структурным изменениям в ДМЭ кроме роста интенсивности диффузного фона.

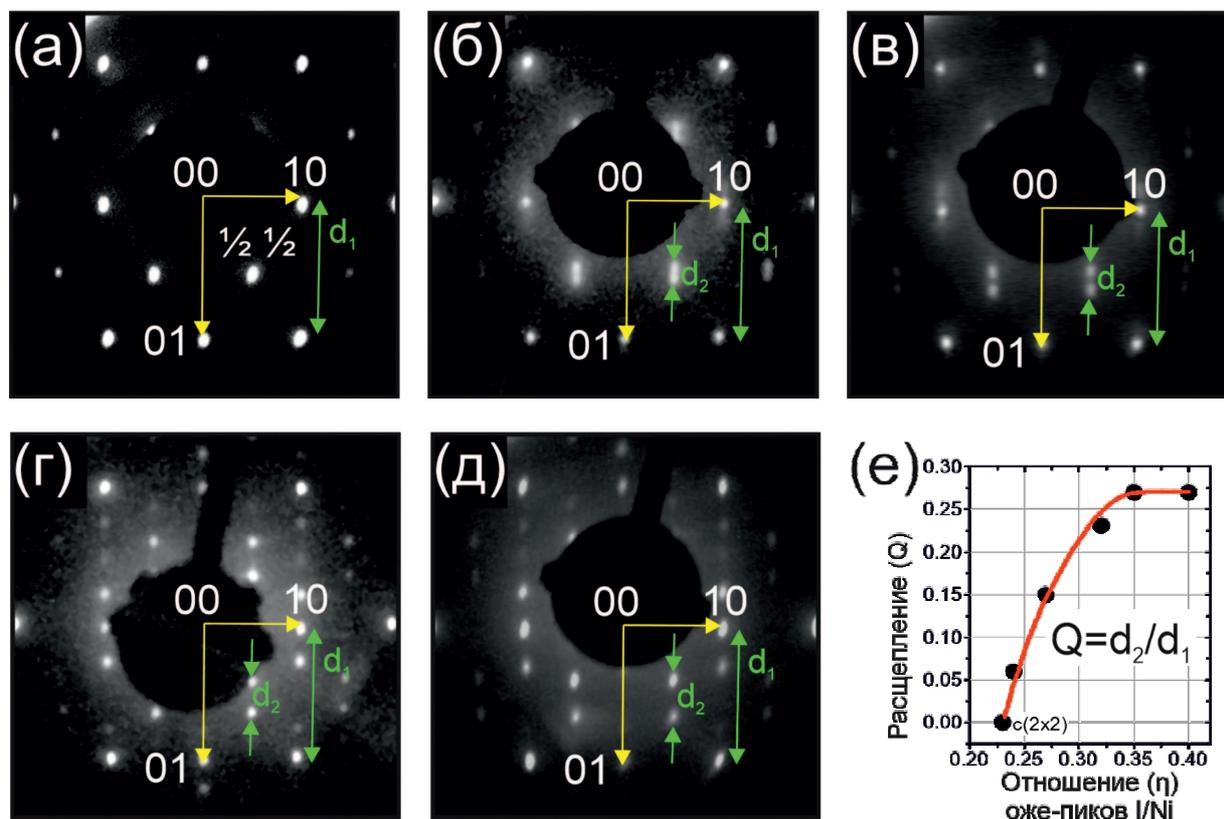


Рисунок 4.1. Серия картин ДМЭ, полученная при последовательной адсорбции молекулярного йода на поверхность Ni(110), в зависимости от отношения (η) интенсивностей оже-линий йода I($M_{4,5}NN$) и никеля Ni($M_{2,3}NN$). (а) Структура Ni(110)– $c(2 \times 2)$ –I, $\eta = 0.23$, $E_0 = 116$ эВ; (б) Начальная стадия расщепления пятен адсорбата, $\eta = 0.24$, $E_0 = 110$ эВ; (в)–(д) Расщепление пятен: (в) $\eta = 0.27$, $E_0 = 116$ эВ; (г) $\eta = 0.32$, $E_0 = 108$ эВ; (д) $\eta = 0.35$, $E_0 = 112$ эВ; (е) График зависимости параметра расщепления (Q) как функция отношения (η) интенсивностей оже-линий йода I($M_{4,5}NN$) и никеля Ni($M_{2,3}NN$)

Наблюдаемое расщепление пятен адсорбата в обратном пространстве (см. Рисунок 4.1 (б–д)) соответствует сжатию решетки йода вдоль направления $\langle 110 \rangle$ подложки Ni(110). Согласно Рисунку 4.1 (е), расщепление пятен адсорбата происходит непрерывно, что может указывать на структурный фазовый переход второго рода. Следует отметить, что похожие картины ДМЭ были обнаружены в следующих системах: I/Cu(110) [113], I/Pd(110)[173] и I/Ag(110)[120] и также были объяснены одноосным сжатием решетки йода.

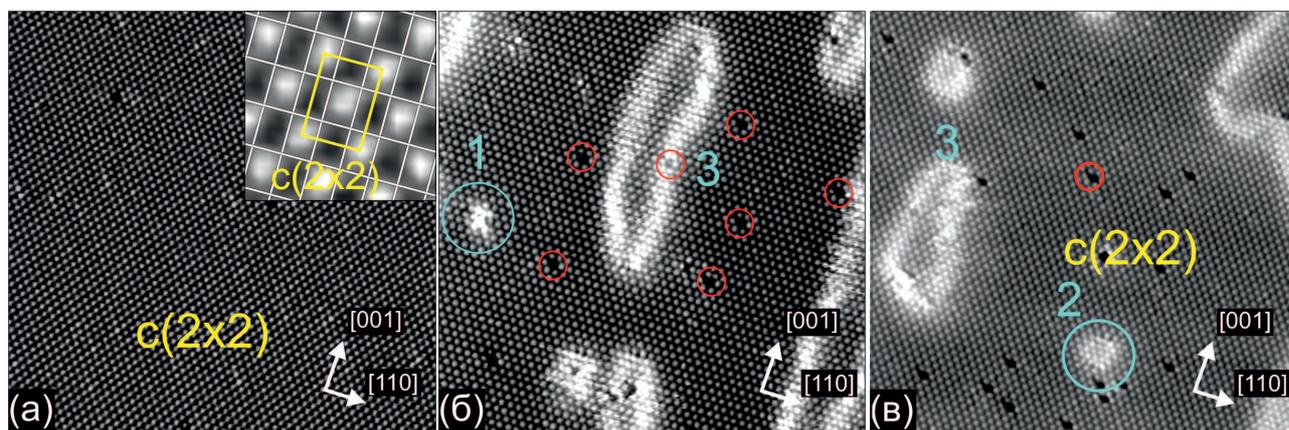


Рисунок 4.2. СТМ-изображения ($247 \times 247 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.22 \text{ нА}$, $U_s = -73 \text{ мВ}$) йодированной поверхности Ni(110): (а) Фаза $c(2 \times 2)$, соответствующая $\theta = 0.5 \text{ МС}$. На вставке показано СТМ-изображение, совмещенное с прямоугольной сеткой, узлы которой соответствуют положениям атомов никеля в решетке Ni(110). (б-в) Начальная стадия сжатия решетки $c(2 \times 2)$, $\theta = 0.51 \text{ МС}$. Дефекты в решетке $c(2 \times 2)$ указаны красными кружками. Пронумерованные объекты связаны с локальным сжатием слоя йода: с формированием линейного краудиона, захваченного углеродной примесью (1), с объединением пяти свободных краудионов (2), с образованием петлевой доменной стенки (3). Дефекты в решетке $c(2 \times 2)$ показаны красными кружками

4.2. Данные СТМ

4.2.1. Формирование соразмерной структуры Ni(110)- $c(2 \times 2)$ -I

На Рисунке 4.2 (а) представлено СТМ-изображение йодированной поверхности Ni(110), которое соответствует дифракционной картине (а) на Рисунке 4.1. Измеренные на СТМ-изображении межатомные расстояния вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ подложки никеля равны 5 \AA и 7 \AA соответственно. Следовательно, наблюдаемая структура описывается соразмерной решеткой $c(2 \times 2)$. Степень покрытия данной структуры $\theta = 0.5 \text{ МС}$. Элементарная ячейка структуры $c(2 \times 2)$ выделена желтым на вставке к Рисунку 4.2 (а).

Рассмотрим положения, которые могут занимать атомы йода в структуре $c(2 \times 2)$ относительно верхнего слоя никеля. На поверхности Ni(110) существует четыре высокосимметричных адсорбционных положения, которые может занимать атом йода: над атомом никеля, короткий мостик между двумя атомами никеля, длинный мостик между двумя атомами никеля и в ямке между четырьмя атомами

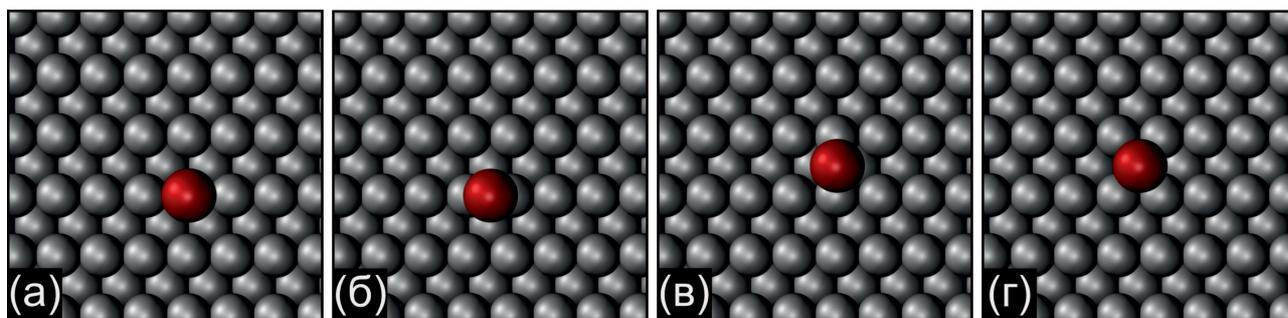


Рисунок 4.3. Места адсорбции на грани (110) никеля, обладающие высокой симметрией: (а) над атомом никеля, (б) короткий мостик между двумя атомами никеля, (в) длинный мостик между двумя атомами никеля, (г) в ямке между четырьмя атомами никеля. Атомы йода в структуре обозначены красными шариками, атомы никеля — серыми

никеля (см. Рисунок 4.3). С целью определения наиболее энергетически выгодного адсорбционного положения мы использовали ТФП-расчеты. Моделирование проводилось для ячейки (4×4) , $\theta = 1/16$ МС. Результаты вычисления энергий адсорбции приведены в Таблице 4.1. Установлено, что энергетически наиболее выгодным адсорбционным положением является положение в ямке между четырьмя атомами никеля.

Таблица 4.1. Энергия адсорбции и структурные параметры для различных адсорбционных положений атома йода на поверхности Ni(110), $\theta = 1/16$. E_{Ads} (eV/atom) — энергия адсорбции, Δz_{I-Ni} — расстояние между атомом йода и поверхностью, Δr_{I-Ni} — расстояние между атомом йода и ближайшим атомом никеля

Адсорбционное положение	E_{ads} , eV	Δr_{I-Ni} , Å	Δz_{I-Ni}
в ямке	-2.039	2.69	1.69
короткий мостик	-1.883	2.53	2.28
длинный мостик	-1.909	2.54	1.95
над атомом	-1.510	2.43	2.47

4.2.2. Локальное сжатие решетки $c(2 \times 2)$

Небольшое увеличение степени покрытия ($\theta \approx 0.51$ МС) приводит к существенным изменениям в монослое йода на поверхности Ni(110). Действительно, на СТМ-изображениях, представленных на Рисунке 4.2 (б-в), помимо фазы $c(2 \times 2)$, присутствуют новые светлые объекты, имеющие форму выступов ('1') и петель ('2', '3'). Не вызывает сомнения, что данная группа объектов формируется за счет внедрения дополнительных атомов йода в фазу $c(2 \times 2)$.

Прежде чем перейти к описанию объектов ('1', '2', '3'), обсудим положение атома йода, внедренного в решетку $c(2 \times 2)$. Предположим, что дополнительный атом йода занимает положение в ямке между четырьмя атомами никеля и принадлежит другой (антифазной) подрешетке $c(2 \times 2)$. Обоснованность данной модели связана с результатами работы Андриушечкина и др. [122], в которой экспериментально показано, что механизм внедрения атома хлора в структуру $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ на поверхности Ag(111) связан со встраиванием атома хлора в г.ц.к. положение, принадлежащее другой подрешетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. На Рисунке 4.4 (а) показана оптимизированная ТФП-модель внедренного в структуру $c(2 \times 2)$ атома йода. Новая структура соответствует линейному объекту, вытянутому вдоль направления $\langle 110 \rangle$ подложки и состоящему из пяти атомов йода. Согласно ТФП-модели, представленной на Рисунке 4.4 (а), центральный атом йода занимает положение в ямке между четырьмя атомами никеля, а соседние с ним атомы йода, расположенные вдоль направления $\langle 110 \rangle$, — положения длинного мостика между двумя атомами никеля. Таким образом, расстояния между внедренным в структуру $c(2 \times 2)$ атомом йода и соседними атомами йода меньше, чем расстояние в окружающем домене $c(2 \times 2)$. Вследствие чего такой локально-сжатый объект можно определить как краудион [174, 175]. Используя расчетное СТМ-изображение данного объекта (см. Рисунок 4.4 (б)), проведен поиск подобных объектов на экспериментальных СТМ-изображениях. Однако, объект, подобный представленному на Рисунке 4.4 (б), не был обнаружен на СТМ-изображениях при $\theta > 0.5$ МС. Вместо него на

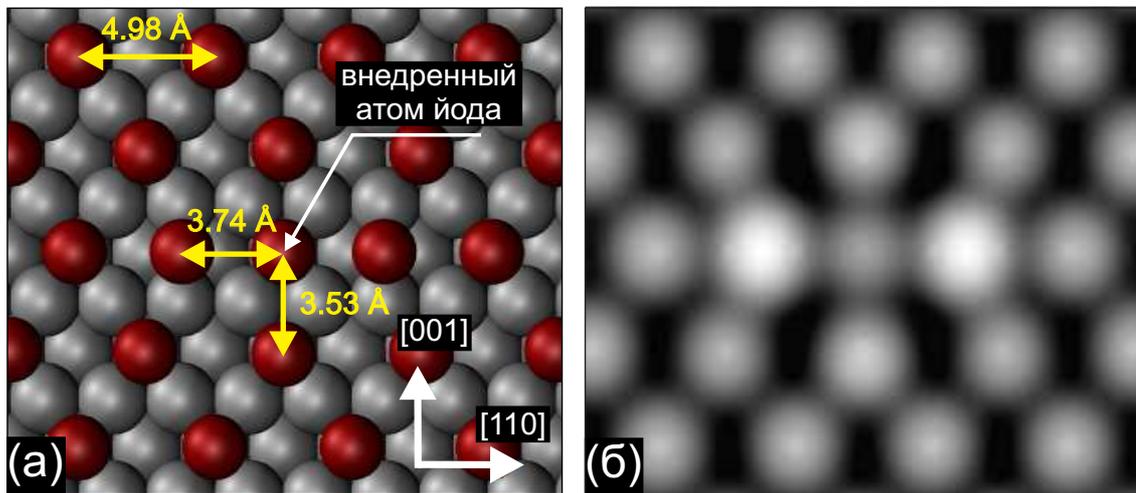


Рисунок 4.4. Оптимизированная ТФП-модель (а) и расчетное СТМ-изображение (б) внедренного в структуру $c(2 \times 2)$ атома йода. Атомы йода в структуре обозначены красными шариками, атомы никеля — серыми

СТМ-изображениях присутствует объект типа '1' (см. Рисунок 4.2 (б)).

На Рисунке 4.5 (а) представлено СТМ-изображение объекта '1', записанное с атомным разрешением. Для определения положения атомов йода в данном объекте относительно подлежащего слоя никеля поверх СТМ-изображения наложена сетка, узлы которой соответствуют положению атомов никеля на грани Ni(110). Совмещение сделано таким образом, чтобы атомы йода в окружающем домене $c(2 \times 2)$ заняли положения в ямке, между четырьмя атомами никеля. Видно, что объект '1' состоит из шести атомов йода, которые занимают несимметричные положения относительно верхнего слоя никеля (см. Рисунок 4.5 (а)). Действительно, места адсорбции йода в объекте '1' не определяются потенциальным рельефом подложки. Подобное поведение атомов йода на поверхности Ni(110), при внедрении атома йода в структуру $c(2 \times 2)$, можно объяснить, принимая во внимание присутствие примесей на поверхности Ni(110), таких как углерод и сера.

В работе Спрунгера и др. [176] установлено, что атомы серы на поверхности Ni(110) визуализируются на СТМ-изображениях как яркие светлые объекты. Следовательно, в нашем случае присутствие серы на поверхности — маловероятно. С другой стороны, в работе Капути и др. [177] показано, что атомы углерода на поверхности Ni(110) занимают г.ц.к. положения на плоскости (111) микрофасетки

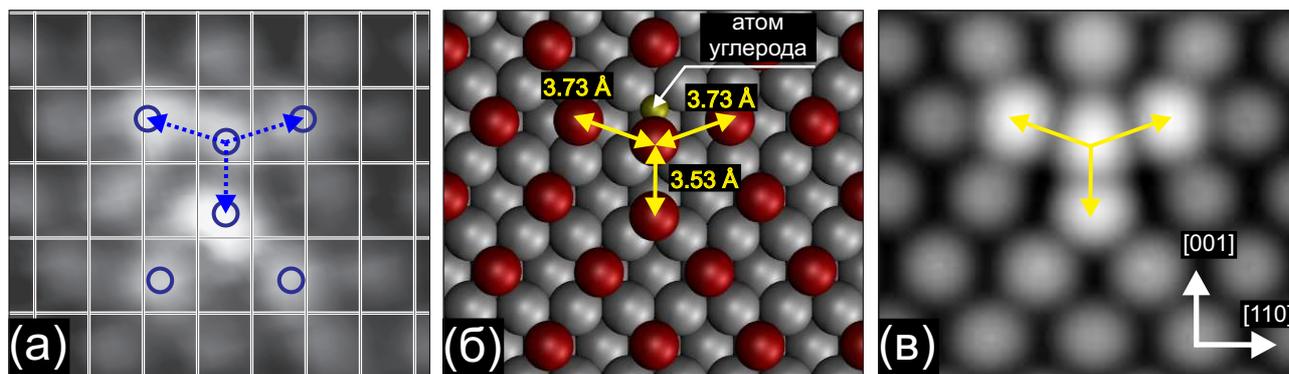


Рисунок 4.5. (а) СТМ-изображение объекта '1', записанное с атомным разрешением. Поверх СТМ-изображения нанесена сетка, узлы которой соответствуют решетке Ni(110). Объект '1' состоит из шести атомов йода, занимающих несимметричные положения относительно верхнего слоя никеля. (б, в) Оптимизированная ТФП-модель дефекта внедрения, захваченного атомом углерода на поверхности Ni(110), и соответствующее расчетное СТМ-изображение. Атомы йода в структуре обозначены красными шариками, атомы никеля — серыми, а атом углерода — желтым

внутри ямки вдоль направления (110) и, поэтому, не могут быть идентифицированы на СТМ-изображениях. Таким образом, адсорбционный центр на поверхности Ni(110) может модифицироваться за счет присутствия атома углерода.

На Рисунке 4.5 (б) представлена оптимизированная ТФП-модель, в которой внедренный в структуру $c(2 \times 2)$ атом йода занимает положение рядом с атомом углерода, расположенным в г.ц.к. центре. Расчетное СТМ-изображение представлено на Рисунке 4.5 (в) и согласуется с экспериментальным СТМ-изображением объекта '1' (см. Рисунок 4.2 (б) и Рисунок 4.5 (а)). Согласно ТФП-модели, приведенной на Рисунке 4.5 (б), дополнительный атом йода занимает несимметричное адсорбционное положение, а соседние с ним атомы йода сдвинуты в положения короткого и длинного мостика.

Таким образом, в структуре $c(2 \times 2)$ на поверхности Ni(110) существует два типа объектов, сформированных за счет внедрения дополнительного атома йода, — линейный краудион (свободный краудион), способный перемещаться вдоль направления $\langle 110 \rangle$, и специфический двумерный объект (связанный краудион), образованный рядом с углеродной примесью. Свободный краудион не был обнаружен на СТМ-изображениях, вероятно, ввиду его высокой подвижности при комнатной

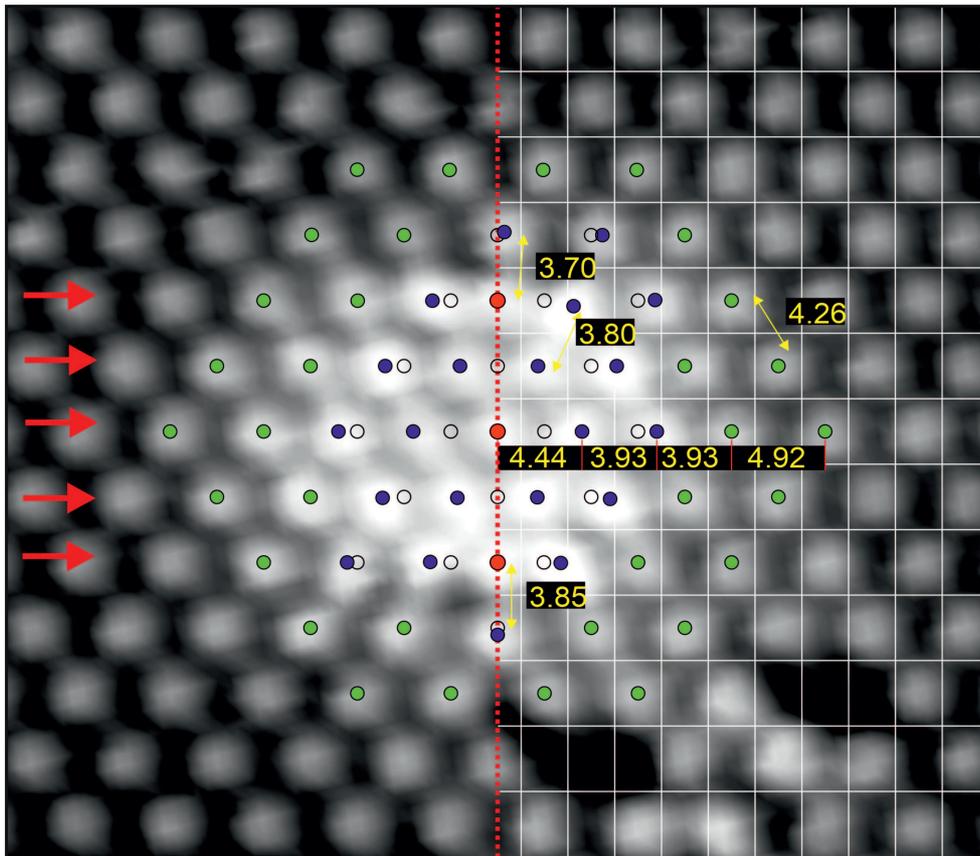


Рисунок 4.6. СТМ-изображение ($247 \times 247 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.22 \text{ нА}$, $U_s = -73 \text{ мВ}$), записанное с высоким разрешением, объекта '2', который образован в результате внедрения пяти дополнительных атомов йода в решетку $c(2 \times 2)$. Поверх СТМ-изображения нанесена сетка, узлы которой соответствуют решетке Ni(110). Зелеными кружками выделены атомы йода, занимающие положения в ямке между четырьмя атомами никеля. Синими кружками выделены атомы йода, находящиеся в несимметричных адсорбционных положениях. Красные кружки соответствуют атомам йода, принадлежащим другой (антифазной) подрешетке $c(2 \times 2)$. Открытыми кружками выделены положения атомов йода в структуре $c(2 \times 2)$, невозмущенной присутствием дополнительных атомов йода. Межатомные расстояния указаны на рисунке в ангстремах

температуре. В тоже время связанный краудион не может свободно перемещаться по поверхности и, следовательно, является стабильным объектом при комнатной температуре. Связанный краудион представлен на СТМ-изображениях как объект '1' (см. Рисунок 4.2 (б) и Рисунок 4.5 (а)).

Перейдем к рассмотрению более сложных объектов, имеющих форму петель на СТМ-изображениях (объекты '2' и '3' на Рисунке 4.2 (б, в)). На Рисунке 4.6 представлено СТМ-изображение объекта '2', поверх которого нанесена сетка,

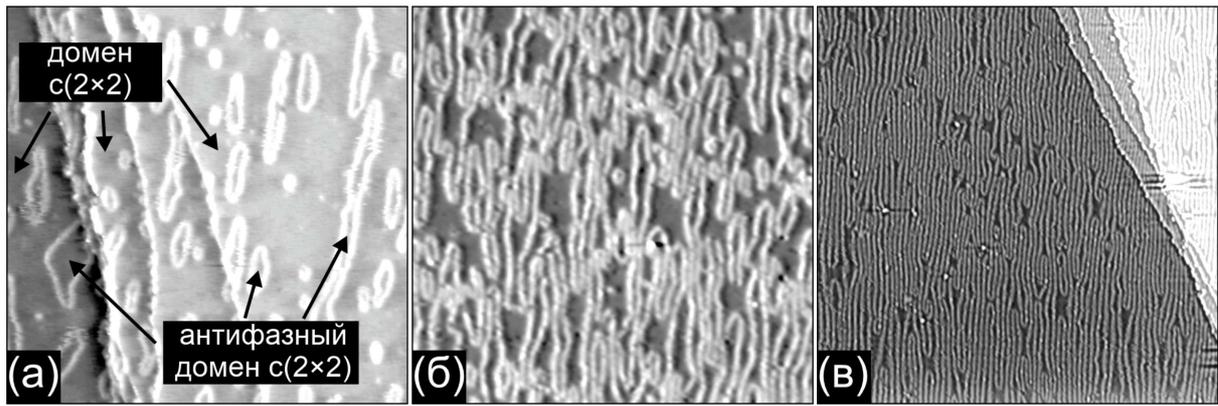


Рисунок 4.7. Панорамные СТМ-изображения ($1500 \times 1500 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.18 \text{ нА}$, $U_s = -824 \text{ мВ}$), записанные при последовательном увеличении степени покрытия йода. (а) Формирование петлевых доменных стенок ($\eta = 0.24$). (б) Увеличение плотности петлевых доменных стенок ($\eta = 0.32$). (в) Формирование линейных доменных стенок ($\eta = 0.32$)

узлы которой соответствуют положению атомов никеля в решетке Ni(110). Совмещение проведено таким образом, чтобы атомы йода в окружающем домене $c(2 \times 2)$ занимали положения в ямке между четырьмя атомами никеля. Видно, что объект '2' формируется при внедрении пяти атомов йода в решетку $c(2 \times 2)$. На Рисунке 4.6 красными стрелками выделены атомные ряды йода, в которые добавлены атомы йода. Согласно Рисунку 4.6 три атома йода, выделенные красными кружками, в центре объекта '2', занимают положения в ямке между четырьмя атомами никеля, как и в окружающей структуре $c(2 \times 2)$, и относятся к другой (антифазной) подрешетке $c(2 \times 2)$. Межатомные расстояния, измеренные вдоль направления $\langle 110 \rangle$ в структуре '2', лежат в пределах от 3.9 \AA до 4.4 \AA , т. е. оказываются заметно меньше, чем расстояние I-I в структуре $c(2 \times 2)$ (4.92 \AA). Следовательно, объект '2' можно одновременно рассматривать как результат объединения пяти свободных краудионов и как зародыш петлевой доменной стенки (см. Рисунок 4.4 (б)). Вероятно, объединенные краудионы утрачивают свою мобильность и становятся видны на СТМ-изображениях (схожий эффект наблюдается в системе Cl/Ag(111) [122]). Рассмотрим механизм формирования объектов '3', представленных на Рисунке 4.2 (б, в). Согласно СТМ-данным, образование объекта '3' происходит за счет добавления атомов йода в ядро объекта '2'.

Рассмотрим процесс формирования доменных стенок на обзорных СТМ-изображениях, полученных при увеличении степени покрытия йода в диапазоне $0.24 < \eta < 0.32$. Согласно СТМ-изображению, представленному на Рисунке 4.7 (а), петлевые доменные стенки оказываются вытянуты вдоль направления $\langle 100 \rangle$. При этом горизонтальные размеры доменных стенок изменяются в диапазоне от 20 Å до 60 Å, а вертикальные размеры — от 100 Å до 350 Å. Дальнейшая адсорбция йода приводит к увеличению плотности петлевых доменных стенок (см. Рисунок 4.7 (б)), к их срастанию (объединению) и к формированию квази-линейной доменной структуры (см. Рисунок 4.7 (в)).

На Рисунке 4.8 (а-г) представлена серия СТМ-изображений атомного разрешения, полученная для различных экспозиций молекулярного йода на поверхность Ni(110) и соответствующая картинам ДМЭ, представленным на Рисунке 4.1 (б-д). СТМ-изображение из Рисунка 4.8 (а) соответствует фрагменту СТМ-изображения, приведенном на Рисунке 4.7 (б). Фурье-образ СТМ-изображения (см. Рисунок 4.8 (а)) представлен на вставке и демонстрирует расщепление пятен $c(2 \times 2)$ в направлении, перпендикулярном белым полосам. Величина расщепления ($Q \approx 0.07$), вычисленная по фурье-образу (см. вставку к Рисунку 4.8 (а)), соответствует величине расщепления, наблюдаемой в ДМЭ (см. Рисунок 4.1 (б)). На СТМ-изображении, приведенном на Рисунке 4.8 (а), присутствуют доменные стенки, разделяющие антифазные домены $c(2 \times 2)$ (антифазные домены $c(2 \times 2)$ обозначены А и Б соответственно). Согласно экспериментальным данным, атомы йода в доменной стенке находятся в положениях близких к положениям типа длинного мостика (см. Рисунок 4.8 (д)). СТМ-изображения из Рисунка 4.8 (б, е) соответствуют фрагменту СТМ-изображения, представленному на Рисунке 4.7 (в). Видно, что слой йода на поверхности Ni(110) претерпевает структурные изменения при данной степени покрытия. Действительно, доменные стенки в данном случае преобразуются из петлевых — в линейные. При этом расстояние между доменными стенками изменяется от $7 \times a$ до $9 \times a$, где $a = a_{Ni} = 2.49 \text{ Å}$ постоянная решетки Ni(110) в направлении $\langle 110 \rangle$. В случае если расстояние между доменными стен-

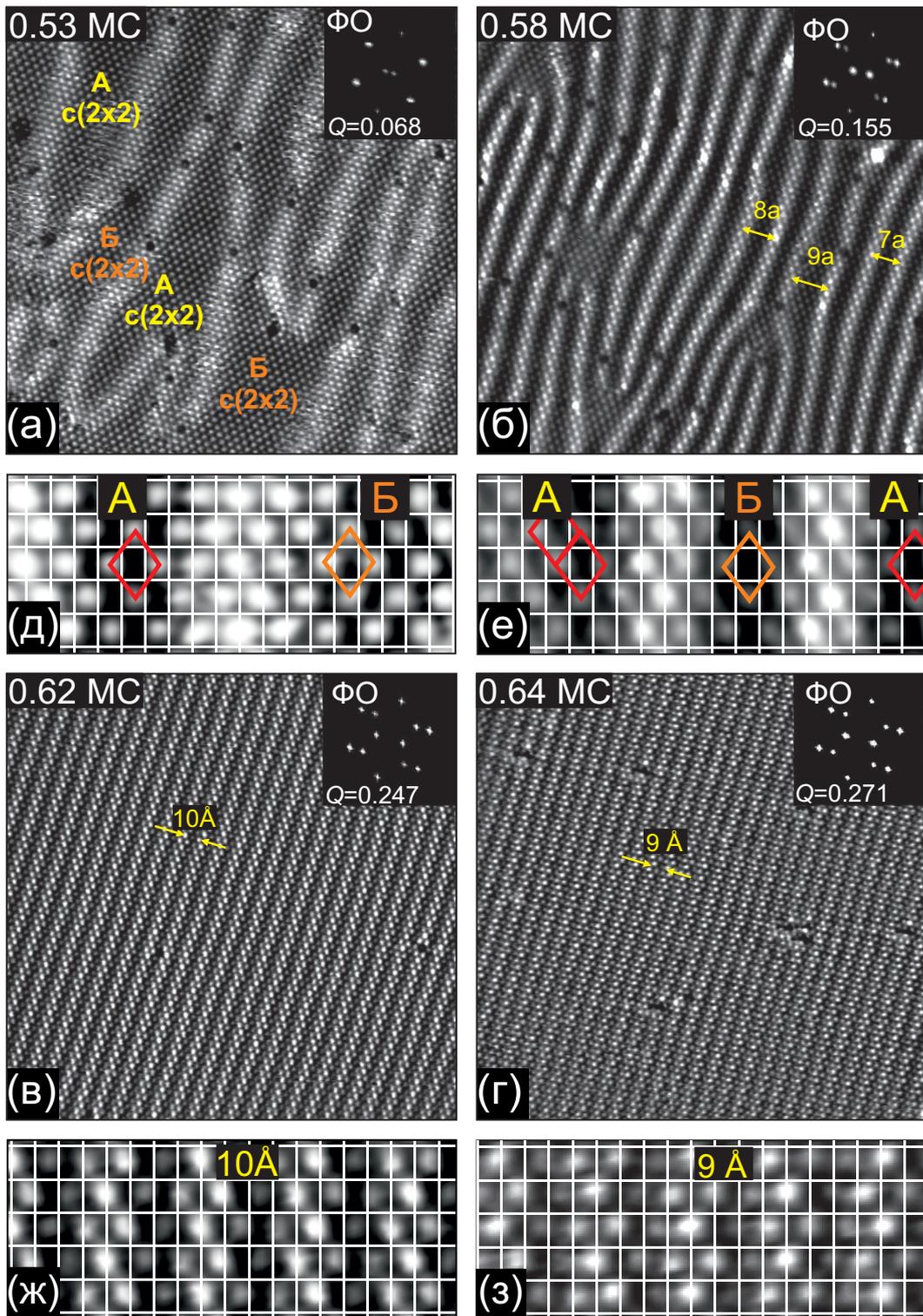


Рисунок 4.8. (а, б, в, г) Серия СТМ-изображений ($220 \times 220 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = 5 \text{ мВ}$), демонстрирующая переход от петлевых к линейным доменным стенкам в системе $I/\text{Ni}(110)$ при изменении степени покрытия в диапазоне $0.53 \text{ MS} \leq \theta \leq 0.64 \text{ MS}$. Соответствующие фурье-образы (ФО) СТМ-изображений представлены на вставках. Параметр расщепления Q рассчитывался как отношение расстояний между движущимися пятнами адсорбата к расстоянию между пятнами подложки; (д, е, ж, з) СТМ-изображения ($48 \times 18 \text{ \AA}^2$), совмещенные с прямоугольной решеткой никеля и демонстрирующие уменьшение области со структурой $c(2 \times 2)$. Красным цветом выделена ячейка со структурой $c(2 \times 2)$, а оранжевым цветом выделена другая подрешетка $c(2 \times 2)$ — антифазная

ками равно $7 \times a$, то размер домена $c(2 \times 2)$ не превышает величины элементарной ячейки $c(2 \times 2)$ (см. Рисунок 4.7 (е)).

Дальнейшее увеличение степени покрытия йода приводит к исчезновению области со структурой $c(2 \times 2)$ и формированию на поверхности линейно-сжатой частично-соразмерной структуры [178, 179]. На Рисунке 4.8 (в, г) представлены СТМ-изображения, содержащие белые полосы, период которых уменьшается с увеличением степени покрытия. Действительно, период белых полос, приведенных на Рисунке 4.8 (д) составляет 10 \AA , а период белых полос, приведенных на Рисунке 4.8 (е) — 9 \AA . Отметим, что расстояние между белыми полосами в этих случаях не может быть представлено в виде произведения постоянной решетки никеля и целого числа, в отличие от случаев обычных доменных стенок (см. Рисунок 4.8 (а, б)).

Для описания частично-соразмерных структур удобно использовать понятие «соизмеримость», которое было введено в работе Зеппенфельда [179]. Так «Соизмеримость $M : N$ » означает, что M рядов йода, направленных вдоль $\langle 100 \rangle$, распределены на расстоянии, соответствующем N межатомным расстояниям в решетке Ni(110).

Можно показать, что параметр расщепления (Q) и степень покрытия (θ) связаны с M и N следующим образом:

$$\begin{aligned} Q &= (M - N)/N \\ \theta &= M/2N. \end{aligned} \tag{4.1}$$

Таким образом, по известному параметру расщепления можно определить степень покрытия:

$$\theta = (Q + 1)/2. \tag{4.2}$$

Расстояние (ℓ) между доменными стенками определяется так: $\ell = a/Q$, где a — постоянная решетка никеля.

СТМ-изображения, соответствующие насыщенному монослою йода, представлены на Рисунке 4.8 (г, з). Видно, что на поверхности, помимо атомной мо-

Таблица 4.2. Частично-соразмерные фазы йода $c(n \times 2)$ на поверхности Ni(110), соответствующие соизмеримости $M : N$ ($M < 50$) и удовлетворяющие соотношениям: $|Q - 0.271| < 0.01$ и $3.50 < r_{I-I} < 5.00 \text{ \AA}$, где r_{I-I} — расстояние между атомами йода в направлении [110]

M	N	Ячейка	Q	Отклонение $ Q - 0.271 $	$r_{I-I}, \text{ \AA}$
14	11	$c(11 \times 2)$	0.2727	0.0017	3.913
28	22	$c(22 \times 2)$	0.2727	0.0017	3.913
33	26	$c(52 \times 2)$	0.2692	0.0018	3.924
42	33	$c(33 \times 2)$	0.2727	0.0017	3.913
47	37	$c(74 \times 2)$	0.2703	0.0007	3.920
56	44	$c(44 \times 2)$	0.2727	0.0017	3.913

дуляции, присутствует сверхструктура с периодом равным 9 \AA . Элементарную ячейку наблюдаемой фазы не удастся определить, вследствие неразличимости между частично-соизмеримой и несоизмеримой одноосно-сжатой структурой на СТМ-изображении. В тоже время структуру решетки йода можно определить по величине расщепления пятна $c(2 \times 2)$ на ДМЭ-картине и на фурье-образе СТМ-изображения (см. Рисунок 4.1 (д) и Рисунок 4.8 (г)). Параметр расщепления насыщенного монослоя йода равен $\theta = 0.27$. С целью определения элементарной ячейки наблюдаемой структуры рассчитаны все возможные частично-соразмерные решетки йода (см. Таблицу 4.2), которые удовлетворяют следующим условиям: $|Q - 0.271| < 0.002$ и $3.50 < r_{I-I} < 5.00 \text{ \AA}$, где r_{I-I} — расстояние между атомами йода в направлении [110]. Видно, что структура $c(74 \times 2)$ обладает наилучшим совпадением расчетного и теоретического параметра расщепления (см. Таблицу 4.2). Межатомные расстояния I—I в ячейке $c(74 \times 2)$ равны следующим значениям: 3.92 \AA , 4.03 \AA и 4.03 \AA . В заключении отметим, что период наблюдаемой структуры — достаточно большой, поэтому, можно считать, что насыщенный монослой йода формирует несоизмеримую квазигексагональную решетку.

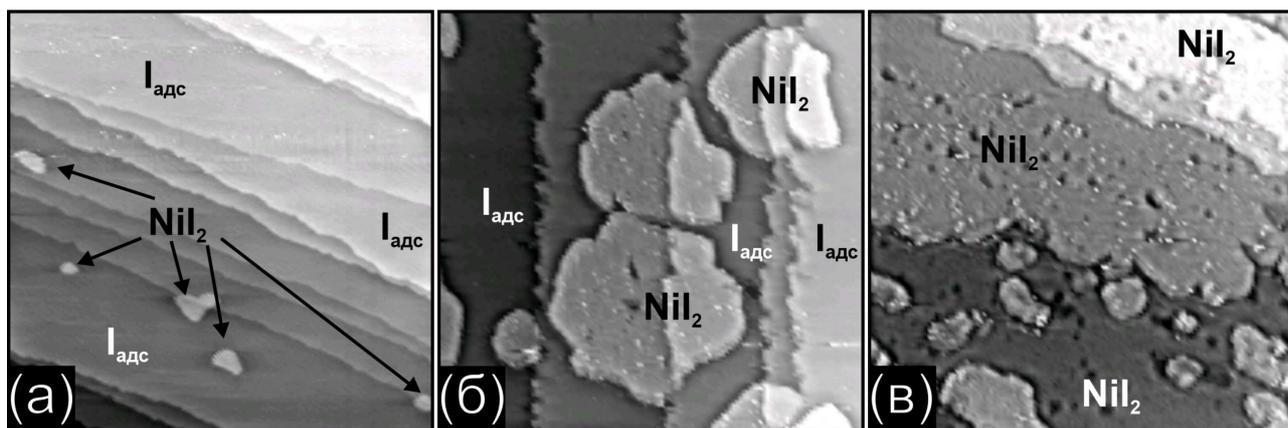


Рисунок 4.9. Панорамные СТМ-изображения ($2500 \times 2500 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.15 \text{ нА}$, $U_s = -5 \text{ мВ}$), демонстрирующие стадии роста пленки йодида никеля (NiI_2) на поверхности $\text{Ni}(110)$, записанные для разных значений η : 0.47 (а), 0.59 (б) и 1.00 (в)

4.2.3. Рост пленки йодида никеля

На Рисунке 4.9 представлены панорамные СТМ-изображения поверхности $\text{Ni}(110)$, соответствующие различным значениям η : 0.47, 0.59 и 1.00. Рисунок 4.9 (а) соответствует СТМ-изображению, полученному после достижения максимального расщепления в ДМЭ ($Q \approx 0.27$). Видно, что, помимо плоских террас, разделенных моноатомными ступенями, на поверхности присутствуют 2D-островки. Высота островков, измеренная относительно окружающего монослоя йода, изменяется в диапазоне от 3.5 \AA до 6 \AA при изменении напряжения от -1632 мВ до 2842 мВ . Формирование подобных 2D-объектов при $\eta < 0.35$ на СТМ-изображениях не наблюдалось. Данный факт позволяет идентифицировать 2D-объекты как островки йодида никеля (NiI_2). Последующая адсорбция йода ($\eta = 0.59$) приводит к увеличению площади, занимаемой островками йодида никеля, и уменьшению площади, занятой монослоем йода (см. Рисунок 4.9 (б)). Процесс формирования сплошной пленки йодида никеля завершается при $\eta = 1.00$ (см. Рисунок 4.9 (в)). Известно, что йодид никеля принадлежит к числу слоистых материалов и состоит из чередующихся гексагональных трислоев I-Ni-I [169]. Расстояние между слоями никеля, которые принадлежат различным трислоям, составляет 6.54 \AA [169]. Согласно экспериментальным данным, высота островков йодида никеля изменяется

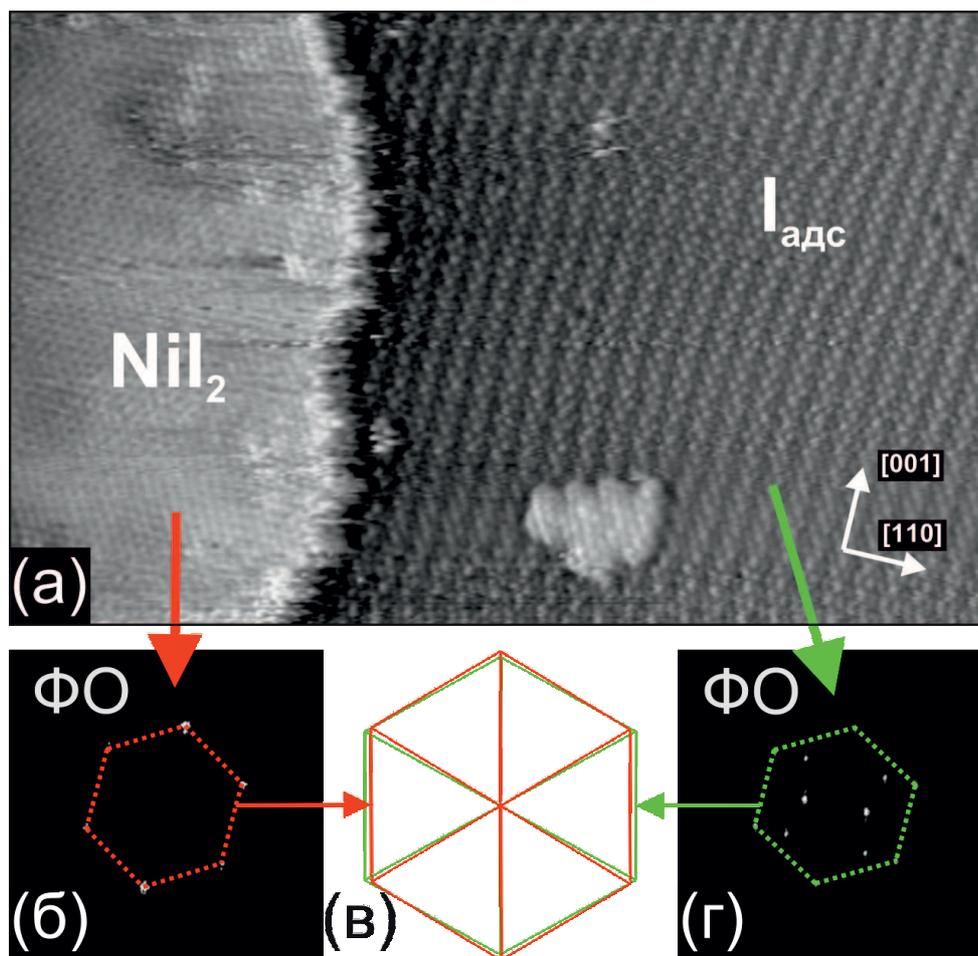


Рисунок 4.10. (а) СТМ-изображение ($280 \times 180 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.4 \text{ нА}$, $U_s = -156 \text{ мВ}$) высокого разрешения островка йодида никеля и монослоя хемосорбированного йода со структурой $c(74 \times 2)$. (б, г) Фурье-образы (ФО) фрагментов СТМ-изображения, полученные отдельно для области островка йодида никеля (б) и хемосорбированного монослоя йода (г). (в) Изображение, содержащее совмещение фурье-образов (б) и (г).

в диапазоне от 3.5 \AA до 6 \AA и зависит от туннельного напряжения. Высота островков NiI_2 , измеренная на СТМ-изображениях, не соответствует действительной из-за различия электронных структур хемосорбированного монослоя йода и островка йодида никеля. Однако, это не противоречит предположению, что толщина островков NiI_2 соответствует одному трислою I-Ni-I.

Рассмотрим структуру верхнего слоя островка йодида никеля. Атомная структура островка йодида никеля описывается квазигексагональной решеткой с периодом $3.9\text{-}4.1 \text{ \AA}$, который хорошо соотносится с постоянной решетки NiI_2 в гексагональной плоскости (3.89 \AA). Для точного определения значения постоянной

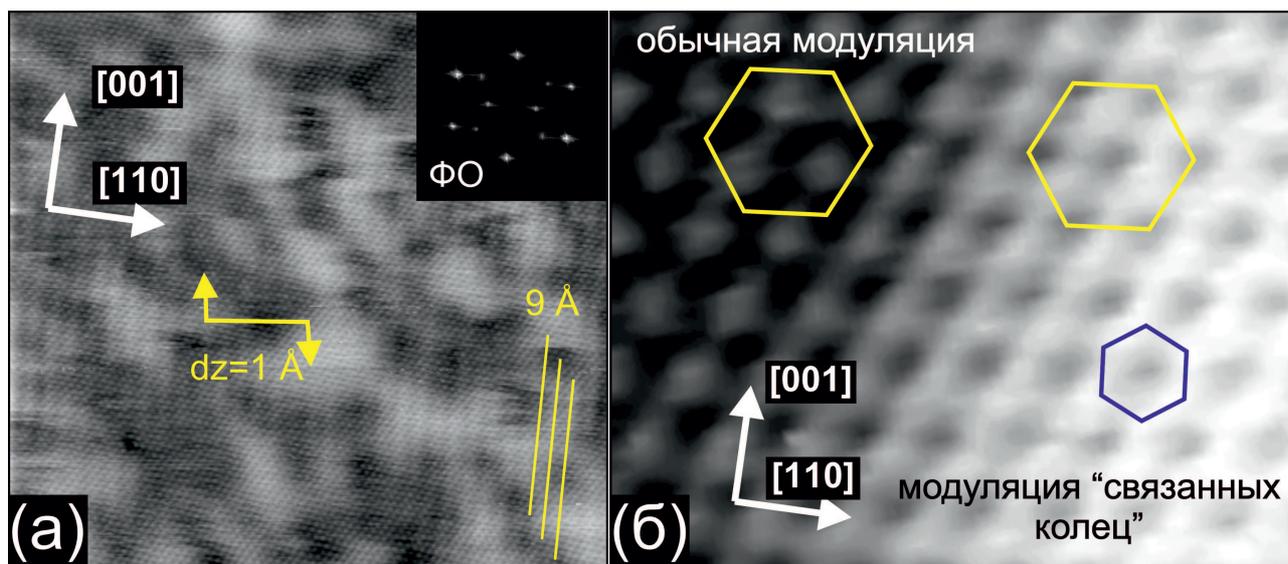


Рисунок 4.11. (а) СТМ-изображение ($247 \times 247 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.25 \text{ нА}$, $U_s = -96 \text{ мВ}$), содержащее линейную и неупорядоченную (темные и светлые области) модуляции. Период линейной модуляции составляет 9 \AA . Перепад высот между темными и светлыми областями составляет 1 \AA . (б) СТМ-изображение ($I_t = 0.25 \text{ нА}$, $U_s = -96 \text{ мВ}$), записанное с атомным разрешением, на котором решетка йодида никеля в светлой области подобна решетке графена и содержит связанные кольца, а в темной области — проявляется в виде отдельных ярких пятен на темном фоне

решетки островка йодида никеля был использован сравнительный анализ фурье-образов фрагментов насыщенного монослоя йода и йодида никеля (см. Рисунок 4.10 (в)). Анализ фурье-образов позволяет сделать вывод, что одно из направлений рядов йодида никеля совпадает с направлением $\langle 100 \rangle$ подложки Ni(110). Помимо этого, установлено, что пятна, соответствующие насыщенному монослою йода, и пятна, соответствующие йодиду никеля, не совпадают (см. Рисунок 4.10 (в)). Значения постоянной решетки йодида никеля, определенные по фурье-образу, равны: 4.09 \AA , 3.89 \AA , 3.89 \AA . Таким образом, решетка верхнего слоя йодида никеля слегка искажена в сравнении с решеткой объемного кристалла NiI_2 .

Помимо атомной модуляции на поверхности островков йодида никеля присутствуют две дополнительные модуляции: белые полосы с периодом $\approx 9 \text{ \AA}$, параллельные направлению $\langle 100 \rangle$, и неупорядоченная гофрировка с перепадом высот $\approx 1 \text{ \AA}$ (см. Рисунок 3.10 (д)). Фурье-образ, представленный на вставке к Рисунок 4.11 (а), содержит дополнительные пятна, расположенные в положениях,

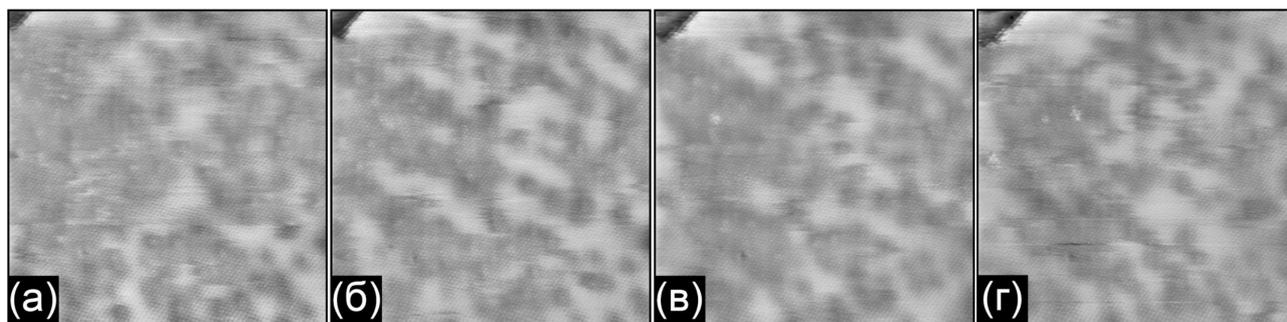


Рисунок 4.12. (а-г) Последовательно записанные (слева направо) СТМ-изображения ($300 \times 300 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.25 \text{ нА}$, $U_s = -73 \text{ мВ}$), демонстрирующие факт хаотической смены темных и светлых областей которые соответствуют положениям пятен насыщенного монослоя йода. Следовательно, линейная модуляция возникает за счет рассогласования решеток йодида никеля и насыщенного монослоя йода. Отметим, что рассогласование решетки йодида никеля и решетки Ni(110) также приводит к появлению белых полос вдоль направления $\langle 100 \rangle$ с периодом 11.4 \AA , однако, который не согласуется с экспериментальными данными. Таким образом, рост пленки йодида никеля происходит от насыщенного монослоя йода. Данный тип роста является характерным для систем галоген/металл [10], но в то же время, отличается от случая в системе I/Ni(111), в которой присутствие интерфейсного слоя не обнаружено, и рост островков NiI_2 происходит от верхнего слоя Ni(111).

Неупорядоченная модуляция представляет особый интерес, так как решетка йодида никеля выглядит по-разному на темных и светлых областях. Действительно, на Рисунке 4.11 (б) представлено СТМ-изображение, записанное с атомным разрешением, на котором решетка йодида никеля в светлой области подобна решетке графена и содержит связанные кольца, а в темной области — проявляется в виде отдельных ярких пятен на темном фоне. Данный эффект можно объяснить частичным отщеплением слоя NiI_2 , вероятно, связанный с тем, что йодид никеля относится к числу слоистых материалов с достаточно слабой связью между трислоями. Мы считаем, что «нормальная» решетка йодида никеля соответствует фрагменту йодида никеля, связанного с подложкой, а решетка, подобная кольцам графена, — отщепленному слою NiI_2 . Подобный эффект наблюдается на поверх-

ности пленки MoS_2 [180]. Дополнительным аргументом отщепления слоя NiI_2 является факт хаотической смены темных и светлых областей в процессе записи последовательных СТМ-изображений (см. Рисунок 4.12), полученных от одной и той же области йодида никеля.

4.3. Заключение к Главе 4

Основные выводы:

1. Экспериментально установлено, что на первой стадии адсорбции йода на поверхность Ni(110) формируется соразмерная решетка $c(2 \times 2)$, соответствующая $\theta = 0.5$ МС. Согласно результатам ТФП-расчетов, адсорбционный центр в ямке между четырьмя атомами никеля является энергетически наиболее выгодным.
2. Установлено, что адсорбция йода на структуру $c(2 \times 2)$ приводит к формированию двумерных дефектов внедрения (краудионов) и к последующему зарождению и росту петлевых доменных стенок, которые в дальнейшем трансформируются в линейную структуру. Насыщенный слой йода описывается частично-соразмерной решеткой $c(74 \times 2)$.
3. Установлено, что рост пленки йодида никеля на поверхности Ni(110) начинается только после завершения формирования насыщенного монослоя йода. Экспериментально показано, что основными центрами зародышеобразования островков NiI₂ являются границы атомных ступеней. Последующая адсорбция йода приводит к агломерация островков йодида никеля и образованию сплошной пленки йодида никеля.
4. Установлено, что поверхность островка йодида никеля описывается квазигексагональной структурой с параметрами решетки равными 4.09 Å, 3.89 Å и 3.89 Å. Помимо атомной модуляции, на поверхности островка йодида никеля наблюдаются сверхструктура муара, появление которой обусловлено рассогласованием атомных решеток йодида никеля и насыщенного монослоя йода со структурой $c(74 \times 2)$, и неупорядоченная модуляция, возникающая вследствие частичного отщепления слоя йодида никеля от подложки.

Результаты данной главы опубликованы в работе [134].

Глава 5

Система I/Ni(100)

В данной главе представлены результаты исследования структурных фазовых переходов в монослое йода, хемосорбированном на монокристаллическую грань Ni(100), а также процесса роста тонкой пленки йодида никеля.

5.1. Адсорбция молекулярного йода на поверхность Ni(100) при $T = 390$ К

5.1.1. ДМЭ

На Рисунке 5.1 представлена серия картин ДМЭ, полученная в ходе последовательной адсорбции молекулярного йода на поверхность Ni(100) при температуре 390 К. Степень покрытия йода характеризуется отношением (η) интенсивностей оже-линий йода I($M_{4,5}NN$) и никеля Ni($M_{2,3}NN$). Установлено, что первая упорядоченная картина в ДМЭ формируется при $\eta \approx 0.19$ и соответствует структуре $p(2 \times 2)$ (Рисунок 5.1 (а)). Рефлексы, соответствующие обратной решетке никеля, обозначены на рисунке как (01) и (10). Отметим, что формирование фазы $p(2 \times 2)$ проводилось за один этап для избежания появления загрязнений (из остаточной атмосферы) на поверхности Ni(100). Таким образом, фаза $p(2 \times 2)$ служила эффективным пассивирующим слоем.

Согласно Рисунку 5.1 (б) незначительное увеличение степени покрытия йода приводит к замутнению пятен ($0 \pm 1/2$) и ($\pm 1/2 0$) и появлению ярких полос, образующих квадрат (Рисунок 5.1 (б)). При $\eta \approx 0.21$ появляется резкая дифракционная картина «расщепления», содержащая квадраты из четырех пятен с центрами в положениях ($\pm 1/2 \pm 1/2$) (Рисунок 5.1 (в)). Дальнейшее увеличение степени покрытия йода приводит к непрерывному уменьшению размеров квадратов из четырех пятен (Рисунок 5.1 (в-д)). Минимальный размер квадрата из четырех пятен соответству-

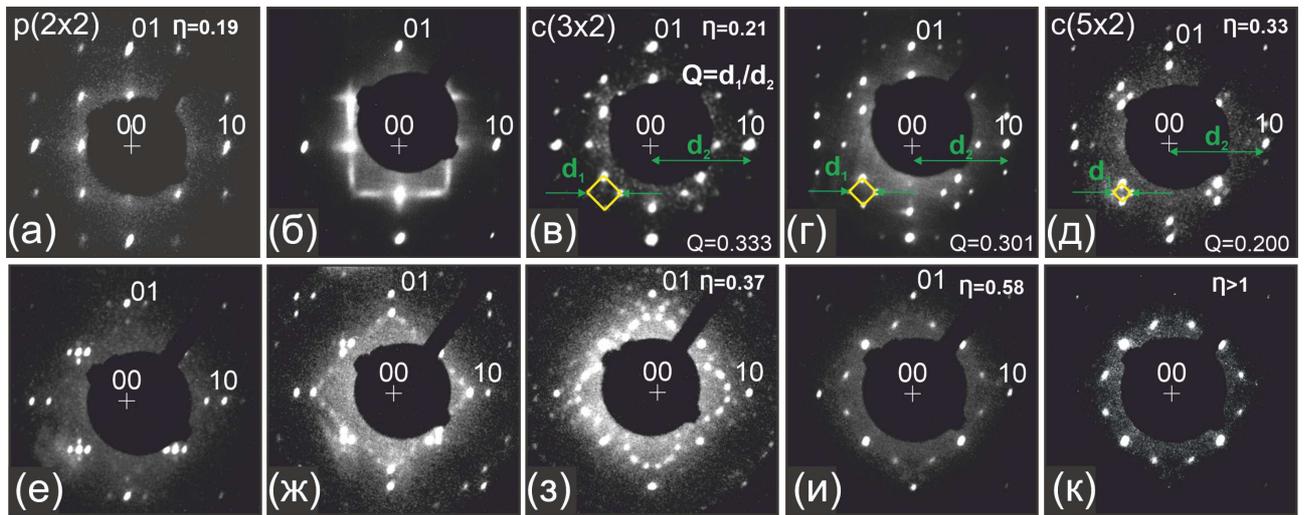


Рисунок 5.1. Серия ДМЭ-картин, полученная при последовательной экспозиции молекулярного йода на поверхность Ni(100) при температуре 390 К, в зависимости от отношения (η) интенсивностей оже-линий йода $I(M_{4,5}NN)$ и никеля $Ni(M_{2,3}NN)$. Рефлексы, соответствующие пятнам подложки никеля, обозначены на рисунке как (01) и (10). (а) Формирование первой упорядоченной фазы $p(2 \times 2)$ при $\eta \approx 0.19$, $E_0 = 99$ эВ; (б) Расплывание рефлексов, соответствующих решетке адсорбата, $E_0 = 105$ эВ; (в) Структура $c(2 \times 3)$, полученная при $\eta \approx 0.21$, $E_0 = 99$ эВ. Величина расщепления $Q = 0.333$; (г) Промежуточная ДМЭ-картина, $Q = 0.301$, $E_0 = 105$ эВ; (д) Структура $c(2 \times 5)$, соответствующая $\eta \approx 0.19$ и $Q = 0.200$, $E_0 = 99$ эВ; (е-ж) Формирования сложных ДМЭ-картин: возникновение резких рефлексов в положении $(\pm 1/2 \pm 1/2)$ и множества менее резких рефлексов, $E_0 = 99$ эВ; (з) Формирование структуры $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$ при $\eta \approx 0.37$, $E_0 = 116$ эВ; (и) Появление двенадцати рефлексов, соответствующих образованию йодида никеля на поверхности при $\eta \approx 0.59$, $E_0 = 116$ эВ; (к) Формирование многослойной пленки йодида никеля при $\eta > 1$, $E_0 = 116$ эВ

ет величине $\eta \approx 0.33$ (Рисунок 5.1 (д)). Для количественного описания величины расщепления введен параметр Q , определенный как отношение расстояния между движущимися пятнами адсорбата (d_1) к расстоянию (d_2) между пятнами (00) и (10) подложки (Рисунок 5.1 (в-д)). Картины ДМЭ, представленные на Рисунке 5.1 (в-д), характеризуются следующими значениями Q : 0.333 (в), 0.301 (г) и 0.200 (д).

Последующая адсорбция йода приводит к появлению пятен в центрах квадратов, характерных для фазы c с $Q = 0.200$ (Рисунок 5.1 (е)). Результатами дальнейшей адсорбции йода являются ослабление интенсивности рефлексов и появления дополнительных многочисленных пятен, интенсивность которых растет вместе с

интенсивностью рефлексов $c(2 \times 2)$ (Рисунок 5.1 (ж)). При $\eta \approx 0.37$ пятна, характерные для структуры «расщепления», исчезают, и резкая структура из множества пятен становится более выраженной (Рисунок 5.1 (з)). ДМЭ-картина, представленная на Рисунке 5.1 (з), соответствует структуре $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$, которая ранее наблюдалась в работе Джонса и др. [16]. Отметим, что данная ДМЭ-картина содержит множество пятен, однако рефлексы в положениях $(\pm 1/2 \pm 1/2)$, характерные для структуры $c(2 \times 2)$, являются наиболее интенсивными.

Увеличение степени покрытия йода свыше $\eta \approx 0.37$ приводит к постепенной трансформации ДМЭ-картин. Действительно, ДМЭ-картина, представленная на Рисунке 5.1 (и), содержит кольца из двенадцати пятен и соответствует величине $\eta \approx 0.58$. В работе Джонса и др. [16] схожая ДМЭ-картина ассоциируется с ростом двумерной пленки йодида никеля на поверхности Ni(100). Дополнительная длительная адсорбция йода приводит к ослаблению и исчезновению пятен подложки, что указывает на формирование многослойной пленки NiI₂ (Рисунок 5.1 (к)).

5.1.2. СТМ — Низкая степень покрытия йода — $0.25 \leq \theta \leq 0.33$, $0.18 \leq \eta \leq 0.21$

На Рисунке 5.2 представлена серия СТМ-изображений, полученная при последовательной адсорбции молекулярного йода на поверхность Ni(100) и соответствующая степени покрытия йода в диапазоне $0.29 \leq \theta \leq 0.33$ МС. СТМ-изображения, представленные на Рисунке 5.2 (а, б), соответствуют переходу от резкой к размытой структуре $p(2 \times 2)$ в ДМЭ-картинах (см. Рисунок 5.1 (а, б)). На Рисунке 5.2 (а) приведено СТМ-изображение, соответствующее $\theta = 0.29$ МС. Видно, что основная часть поверхности занята структурой, которая описывается квадратной ячейкой с межатомным расстоянием равным 5 \AA ($2 \times a_{Ni}$, где a_{Ni} — постоянная решетки Ni). Следовательно, наблюдаемую структуру можно описать соразмерной решеткой $p(2 \times 2)$ с одним атомом йода на элементарную ячейку. Степень покрытия данной структуры равна 0.25 МС.

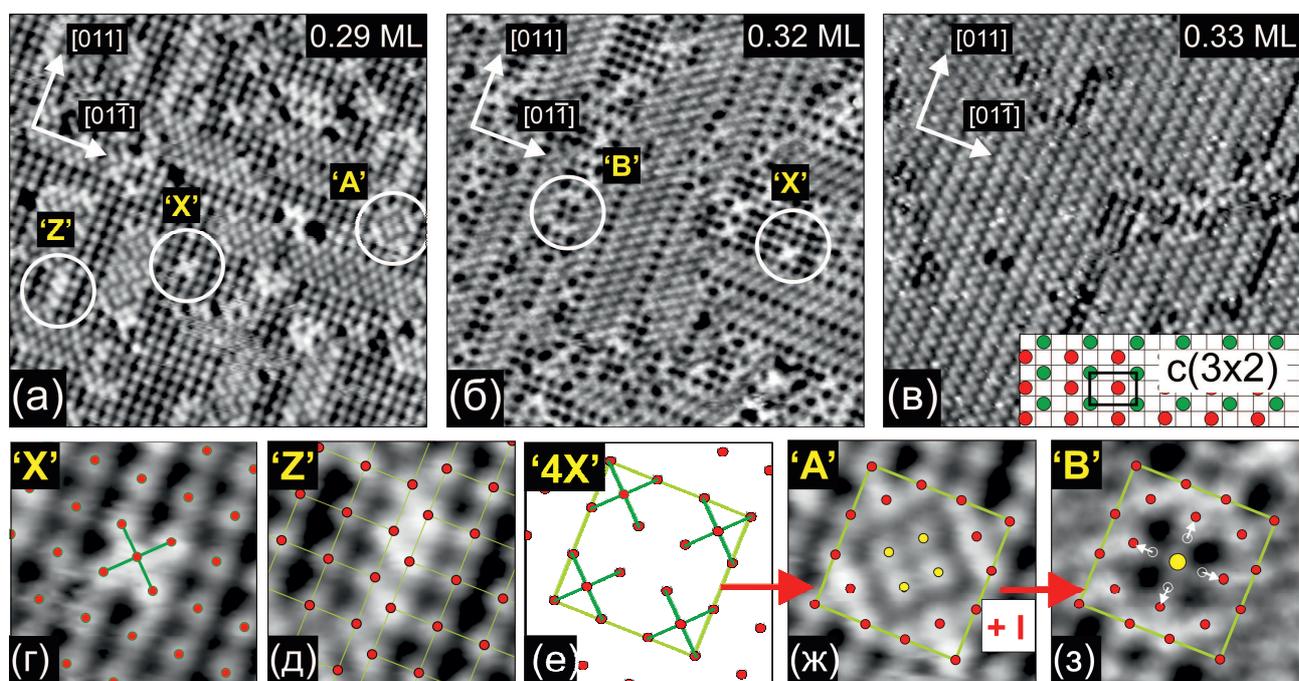


Рисунок 5.2. (а-в) СТМ-изображения ($162 \times 162 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -41 \text{ мВ}$), записанные при последовательной адсорбции йода на поверхность никеля Ni(100) при температуре 390 К и соответствующие ДМЭ-картинам, представленным на Рисунке 5.1 (а-в). Степень покрытия йода указана на рисунке. (а) Сосуществование доменов $p(2 \times 2)$ и новых объектов 'А', 'Х' и 'Z', связанных с локальным сжатием слоя йода. (б) Формирование зигзагообразных цепочек. Наименьшая петля, образованная зигзагообразными цепями, обозначена как 'В'. (в) Образование фазы $c(3 \times 2)$ при $\theta = 0.333 \text{ МС}$. Модель структуры $c(3 \times 2)$ показана на вставке. (г-д) Фрагменты СТМ-изображений, демонстрирующие атомную структуру объектов 'Х' и 'Z'. (е-з) Процесс образования объекта 'В' — преобразование группы из четырёх объектов 'Х' в объект 'А' с последующим добавлением атома йода в центр объекта 'А'

Увеличение локальной степени покрытия йода свыше 0.25 МС приводит к формированию объектов 'Х' и зигзагообразных цепочек 'Z', ориентированных вдоль направлений $[011]$ и $[01\bar{1}]$ подложки (Рисунок 5.2 (а, б, г, д)). Установлено, что объект 'Х' формируется в результате внедрения дополнительного атома йода в решетку $p(2 \times 2)$ (Рисунок 5.2 (г)). Ближайшее межатомное расстояние I-I в объекте 'Х', измеренное на СТМ-изображении, равняется $3.8 - 3.9 \text{ \AA}$. Данное расстояние больше, чем соответствующее межатомное расстояние в решетке $c(2 \times 2)$ (3.52 \AA). Обратимся к рассмотрению зигзагообразных цепочек (объект 'Z'). Установлено, что первоначально зигзагообразные цепочки формируются как плотные

доменные стенки между антифазными доменами $p(2 \times 2)$ (Рисунок 5.2 (д)). Ближайшее межатомное расстояние I–I в зигзагообразной цепочке, измеренное на СТМ-изображении, равняется $\approx 3.8 - 4.00 \text{ \AA}$, а межатомное расстояние I–I в зигзагообразной цепочке вдоль направления $\langle 011 \rangle$ подложки — 5 \AA ($2 \times a_{Ni}$). В дополнение к объектам 'X' и 'Z', на СТМ-изображении, представленном на Рисунке 5.2 (а), присутствует новый тип объектов, содержащий один или несколько квадратов из четырех атомов йода, повернутых на угол равный 45° относительно решетки $p(2 \times 2)$. Данный тип объектов, указанный как 'A' на Рисунке 5.2 (а, ж), можно рассматривать как структуру, образованную в результате релаксации группы из четырех объектов 'X' (см. модель, представленную на Рисунке 5.2 (е)). Важно отметить, что добавление атома йода в объект 'A' может вызвать его преобразование в объект 'B', который соответствует наименьшей петле, образованной замкнутой зигзагообразной цепочкой (Рисунок 5.2 (з)). Мы считаем, что переход 'A' \rightarrow 'B' объясняет механизм появления зигзагообразных цепочек в изотропной фазе $p(2 \times 2)$.

Дальнейшее увеличение степени покрытия йода приводит к увеличению числа объектов 'A' и 'B' и одновременно к уменьшению площади, занимаемой фазой $p(2 \times 2)$ (Рисунок 5.2 (б, в)). При приближении величины степени покрытия к $\theta \approx 0.33$ МС большая часть поверхности оказывается покрыта структурой, состоящей из зигзагообразных цепочек. Установлено, что при адсорбция йода при повышенных температурах (390 К) зигзагообразные цепочки формируют исключительно структуру $c(3 \times 2)$ (Рисунок 5.2 (в)). Отметим, что других фаз, соответствующих степени покрытия 0.33 МС, не обнаружено. Упорядоченная структура $c(3 \times 2)$ занимает домены большого размера ($> 150 \text{ \AA}$), что приводит к появлению резкой ДМЭ-картины, представленной на Рисунке 5.1 (в).

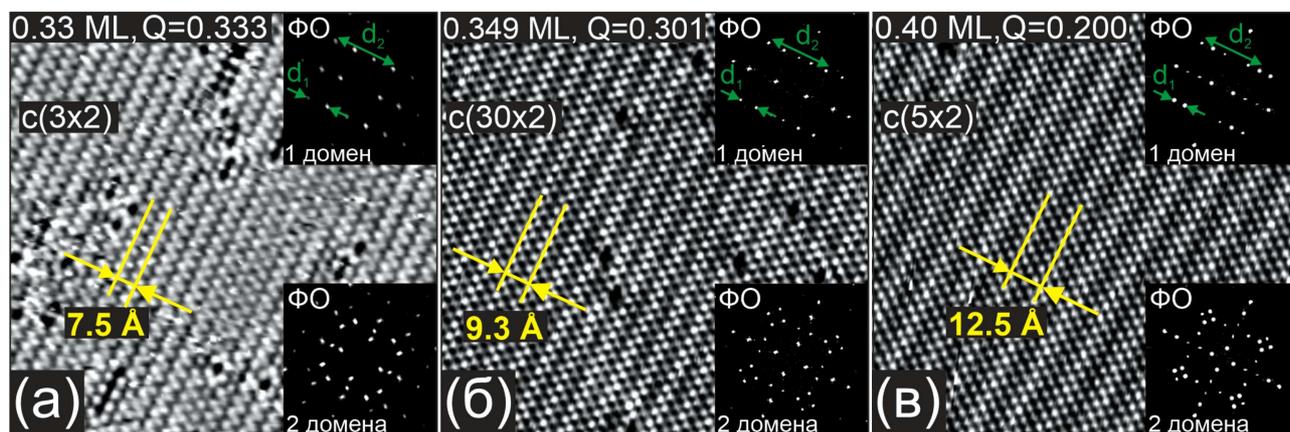


Рисунок 5.3. СТМ-изображения ($162 \times 162 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = 25 \text{ мВ}$), описывающие непрерывное одноосное сжатие слоя йода на поверхности Ni(100). Периоды линейных сверх структур указаны на СТМ-изображениях. В верхних правых углах показаны фурье-образы (ФО) СТМ-изображений одного домена, а в нижних — модельные фурье-образы СТМ-изображений от двух доменов, развернутых друг относительно друга на угол равный 90° . (а) Фаза $c(3 \times 2)$, $\theta \approx 0.33 \text{ МС}$. (б) Фаза $c(30 \times 2)$, $\theta = 0.349 \text{ МС}$. (в) Фаза $c(5 \times 2)$, $\theta = 0.4 \text{ МС}$

5.1.3. СТМ — Одноосные квазигексагональные структуры — $0.33 \leq \theta \leq 0.40$, $0.21 \leq \eta \leq 0.31$

Увеличение степени покрытия йода свыше 0.33 МС приводит к появлению семейства квазигексагональных структур на поверхности Ni(100), формирование которых происходит в результате одноосного сжатия фазы $c(3 \times 2)$ вдоль направления $\langle 01\bar{1} \rangle$ (см. Рисунок 5.3). СТМ-изображения структур, представленных на Рисунке 5.3, характеризуются расщеплением пятен ($\pm 1/2 \pm 1/2$) на ДМЭ-картинах, причем величина расщепления уменьшается при увеличении степени покрытия (см. Рисунок 5.1 (в-д)). Согласно данным оже-спектроскопии, эти структуры формируются в следующем диапазоне η : $0.21 \leq \eta \leq 0.31$. Сравнительный анализ одноосно-сжатых структур позволил сделать вывод: параметр расщепления (Q) и степень покрытия (θ) связаны соотношением $\theta = (1 - Q)/2$.

На Рисунке 5.3 (а) представлено СТМ-изображение слоя йода со структурой $c(3 \times 2)$, $\theta = 0.33 \text{ МС}$. СТМ-изображение, приведенное на Рисунке 5.3 (б), соответствует фазе $c(30 \times 2)$ — промежуточному случаю, — для которого параметр расщепления равен 0.301 , а степень покрытия 0.349 МС . Очевидно, что данная фаза

формируется в результате движения атомов йода вдоль базового направления подложки $\langle 01\bar{1} \rangle$. Наиболее сжатая фаза из данного семейства структур представлена на Рисунке 5.3 (в) и описывается ячейкой $c(5 \times 2)$ ($Q = 0.200$, $\theta = 0.400$ МС). Согласно СТМ-изображениям, представленным на Рисунке 5.3, все фазы, наблюдаемые в диапазоне $0.21 \leq \eta \leq 0.31$, являются одноосно-сжатыми (Рисунок 5.3), в то же время ДМЭ-картины от йодированной поверхности Ni(100), соответствующие той же степени покрытия хлора, что и СТМ-изображения, обладают симметрией четвертого порядка (см. Рисунок 5.1 (в-д)). Этот факт можно объяснить существованием двух сжатых доменов, развернутых друг относительно друга на 90° . Смоделированные двумерные фурье-образы (ФО) СТМ-изображений представлены на вставках к каждому СТМ-изображению в правом нижнем углу. Видно, что данные ФО схожи с картинами ДМЭ, приведенными на Рисунке 5.1 (в-д).

Таким образом, мы наблюдаем фазовый переход $c(3 \times 2) \rightarrow c(5 \times 2)$, который происходит за счет адсорбции йода на структуру $c(3 \times 2)$ при температуре 390 К. В режиме десорбции происходит обратный фазовый переход $c(5 \times 2) \rightarrow c(3 \times 2)$, сопровождающийся изменением величины расщепления, схожий с наблюдаемым в работе Вудрафа и др. [15].

5.1.4. СТМ — Реконструкции и рост йодида никеля — $0.40 \leq \theta \leq 0.44$, $0.31 \leq \eta \leq 0.37$

Согласно ДМЭ-данным (см. Рисунок 5.1 (е, ж)), увеличение степени покрытия свыше 0.4 МС ($\eta > 0.31$) приводит к появлению новой структуры, сосуществующей с фазой $c(5 \times 2)$. СТМ-изображения, представленные на Рисунке 5.4 (а, б, в), подтверждают этот вывод. Отметим, что структура поверхности оказывается более сложной, чем это можно было бы ожидать на основании ДМЭ-данных. Действительно, помимо фаз на террасах, на СТМ-изображении присутствуют островки (см. Рисунок 5.4 (а)). Высота островков изменяется от 4 до 6 Å и зависит от приложенного напряжения между иглой и образцом. Мы считаем, что данные

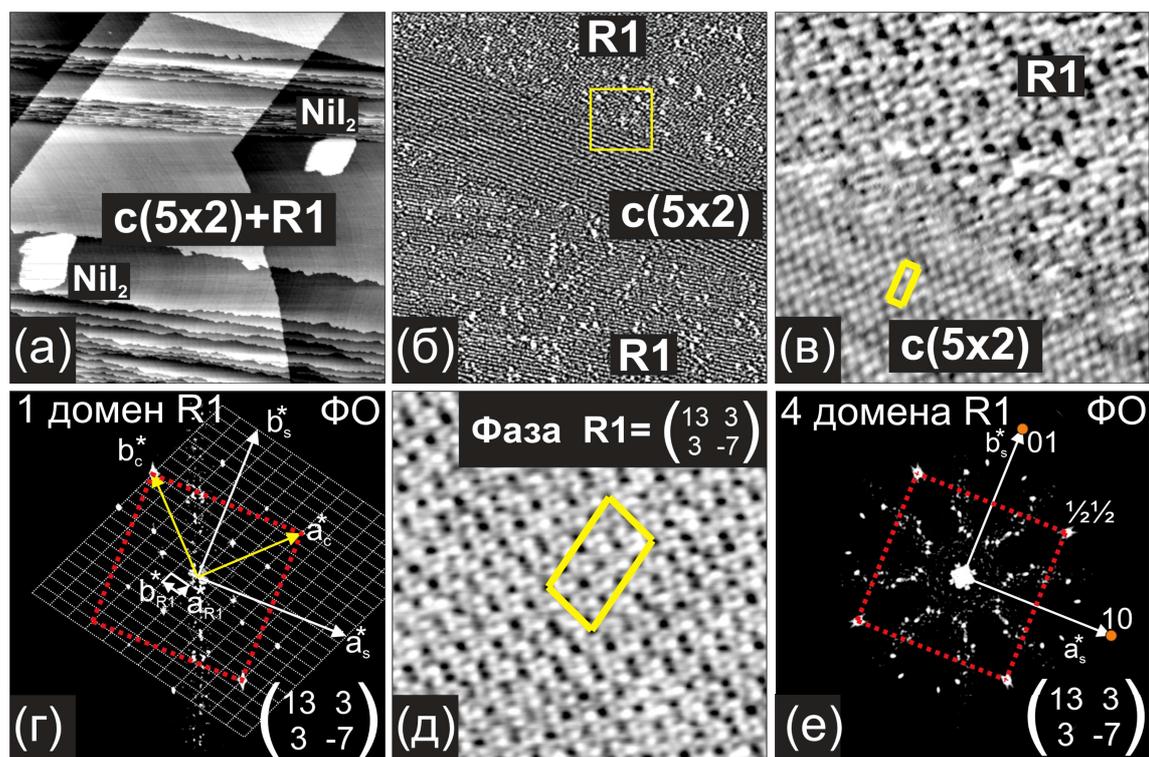


Рисунок 5.4. (а) Панорамное СТМ-изображение ($4400 \times 4400 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = 231 \text{ мВ}$), соответствующее степени покрытия йода свыше 0.4 МС ($\eta > 0.31$). Помимо атомных террас и ступеней на СТМ-изображении присутствуют светлые объекты — островки йодида никеля (NiI_2). (б) СТМ-изображение ($1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = 682 \text{ мВ}$), полученное на атомной террасе, которое демонстрирует сосуществование двух поверхностных фаз: $c(5 \times 2)$ и R1. (в) СТМ-изображение ($162 \times 162 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = 1529 \text{ мВ}$), записанное с атомным разрешением, области СТМ-изображения (б), выделенной желтым. Фаза $c(5 \times 2)$ сосуществует со структурой R1. (г) Фурье-образ (ФО) СТМ-изображения структуры R1. (д) СТМ-изображение ($162 \times 162 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = 1509 \text{ мВ}$) фазы R1, записанное с атомным разрешением. (е) Смоделированный ФО четырех доменов R1. Положения рефлексов $(\pm 1/2 \pm 1/2)$ указаны на рисунке

островки, как и в случае системы $\text{I/Ni}(111)$ и $\text{I/Ni}(110)$ [134, 135], — это островки йодида никеля (NiI_2). СТМ-изображения, представленные на Рисунке 5.4 (б, в) и полученные на атомной террасе, демонстрируют сосуществование фазы $c(5 \times 2)$ и новой фазы, обозначенной как R1. Увеличение степени покрытия йода приводит к замещению фазы $c(5 \times 2)$ фазой R1. Установлено, что при $\eta \approx 0.35$ вся поверхность $\text{Ni}(100)$ оказывается покрыта фазой R1.

Рассмотрим структуру фазы R1 на атомном уровне. Согласно СТМ-данным, фаза R1 состоит из комбинации небольших квадратов, в углах которых располо-

жены атомы йода, как и в решетке $c(2 \times 2)$, разделенных темными прямоугольными областями с серыми перешейками посередине (см. Рисунок 5.4 (в, д)). Качество СТМ-изображения, представленного на Рисунке 5.4 (д), не позволяет определить детальную атомную структуру фазы R1. Поэтому для расшифровки её структуры мы использовали уже известную структуру $c(5 \times 2)$, которая позволила устранить искажения СТМ-изображения, вызванные крипом керамики и температурным дрейфом. Далее, используя фурье-образ области СТМ-изображения, содержащей фазу $c(5 \times 2)$, определялись положения векторов обратной решетки подложки (\mathbf{a}_s^* и \mathbf{b}_s^*) в обратном пространстве. На Рисунке 5.4 (г) представлен фурье-образ СТМ-изображения фазы R1, на который наложены вектора обратной решетки подложки. Видно, что весь массив пятен в обратном пространстве принадлежит решетке, вектора обратной решетки которой обозначены как \mathbf{a}_{R1}^* и \mathbf{b}_{R1}^* (Рисунок 5.4 (г)). Анализ ФО СТМ-изображения фазы R1 позволил установить, что векторы обратной решетки подложки и векторы обратной решетки фазы R1 связаны следующим соотношением:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_s^* &= 3\mathbf{a}_{R1}^* - 7\mathbf{b}_{R1}^* \\ \mathbf{b}_s^* &= 13\mathbf{a}_{R1}^* + 3\mathbf{b}_{R1}^*. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Таким образом, фаза R1 определяется матрицей вида $\begin{pmatrix} 13 & 3 \\ 3 & -7 \end{pmatrix}$ в реальном пространстве (Рисунок 5.4 (г)). Элементарная ячейка данной фазы соответствует параллелограмму. Следовательно, на поверхности Ni(100) может существовать четыре домена фазы R1, развернутых друг относительно друга. На Рисунке 5.4 (е) представлен смоделированный четырех доменный фурье-образ, полученный путем применения операции симметрии к фурье-образу одного домена (Рисунок 5.4 (г)). Видно, что данный ФО содержит множество рефлексов, причем рефлексy в положениях $(\pm 1/2 \pm 1/2)$, характерные для структуры $c(2 \times 2)$, — наиболее интенсивные. Этот факт согласует с ДМЭ-данными (см. Рисунок 5.1 (ж, з)).

Увеличение степени покрытия йода до значения $\eta \approx 0.38$ приводит к по-

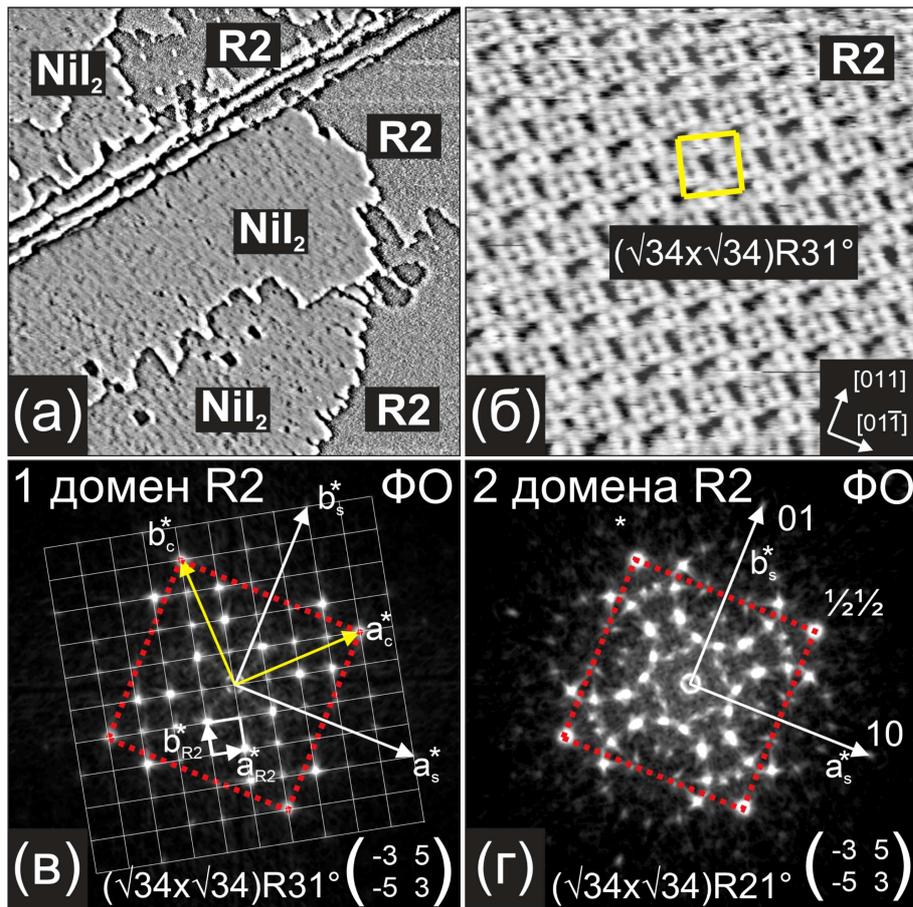


Рисунок 5.5. (а) Панорамное СТМ-изображение ($4360 \times 4360 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = 100 \text{ мВ}$), соответствующее отношению $\eta \approx 0.38$. Помимо структуры R2 на СТМ-изображении присутствуют участки поверхности, покрытые пленкой йодида никеля NiI_2 . (б) СТМ-изображение ($114 \times 114 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = 444 \text{ мВ}$) фазы R2, записанное с атомным разрешением. Ячейка фазы R2 записывается в виде: $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$. (в) Фурье-образ (ФО) СТМ-изображения фазы R2. (г) Смоделированный ФО двух доменов R2. Положения рефлексов $(\pm 1/2 \pm 1/2)$ указаны на рисунке

явлению упорядоченной фазы R2, сосуществующей с большими областями, покрытыми йодидом никеля (см. Рисунок 5.5 (а)). На Рисунок 5.5 (б) представлено СТМ-изображение фазы R2, записанное с атомным разрешением. Мы считаем, что улучшение атомного разрешения на данном СТМ-изображении по сравнению фазой R1, связано с увеличением плотности атомов йода в фазе R2. Согласно СТМ-данным, фаза R2 описывается ячейкой $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$ (Рисунок 5.5 (б)). На Рисунок 5.5 (в) представлен фурье-образ СТМ-изображения фазы R2. Используя подход, ранее изложенный нами для структуры R1, установлена связь между векторами обратной решетки подложки (a_s^* и b_s^*) и векторами обратной решетки

структуры R2 (a_{R2}^* и b_{R2}^*):

$$\begin{aligned} a_s^* &= 5a_{R2}^* - 3b_{R2}^* \\ b_s^* &= 3a_{R2}^* + 5b_{R2}^* \end{aligned} \quad (5.2)$$

Таким образом, фаза R2 определяется матрицей вида $\begin{pmatrix} -3 & 5 \\ -5 & 3 \end{pmatrix}$ в реальном пространстве (Рисунок 5.5 (в)). В обозначениях Вуда данная фаза записывается в виде: $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$. Структура R2 описывается квадратной ячейкой. Поэтому на поверхности Ni(100) может существовать два домена фазы R2 с разной ориентацией. На Рисунке 5.5 (г) представлен смоделированный фурье-образ двух доменов, полученный путем применения операции симметрии к фурье-образу одного домена (Рисунок 5.5 (в)). Видно, что данный фурье-образ хорошо согласуется с ДМЭ-картиной, представленной на Рисунке 5.1 (з). Как и в случае с ФО структуры R1, ФО структуры R2 содержит множество рефлексов, причем рефлексы в положении $(\pm 1/2 \pm 1/2)$ являются наиболее интенсивными.

5.1.5. СТМ — Атомная структура йодида никеля

На Рисунке 5.6 (а) представлено СТМ-изображение, записанное с атомным разрешением, содержащее область островка йодида никеля и область хемосорбированного монослоя йода со структурой $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$. Область $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$ обозначена на рисунке как R2', так как она соответствует другому домену по сравнению с доменом R2 из СТМ-изображения на Рисунке 5.5 (а). Искажения СТМ-изображения, вызванные крипом керамики и температурным дрейфом, устранены, используя параметры уже известной структуры $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$. Согласно СТМ-данным, верхний слой йодида никеля описывается квазигексагональной решеткой. Точные параметры решетки йодида никеля можно определить используя сравнительный анализ фурье-образов фрагментов СТМ-изображения островка йодида никеля и хемосорбированного монослоя йода (см. Рисунок 5.6 (а)). Фурье-образы различных фрагментов СТМ-изображения представлены на

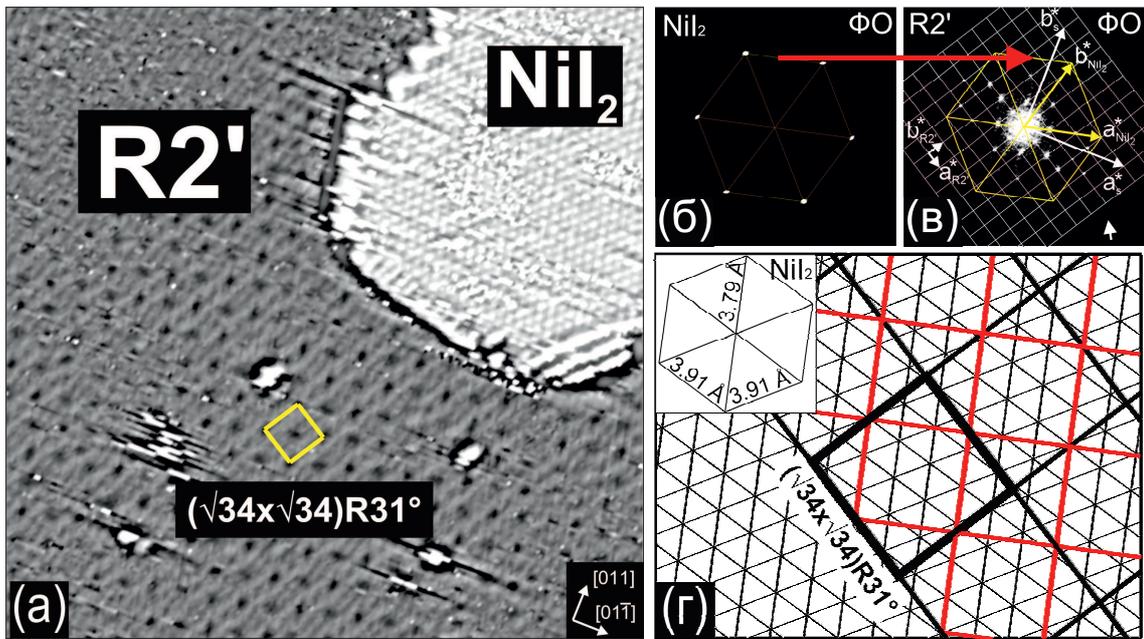


Рисунок 5.6. (а) СТМ-изображение ($212 \times 212 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.22 \text{ нА}$, $U_s = 73 \text{ мВ}$) высокого разрешения островка йодида никеля и монослоя хемосорбированного йода со структурой $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$ (структура $R2'$). (б, в) Фурье-образы (ФО) фрагментов СТМ-изображения, полученные отдельно для области островка йодида никеля (б) и хемосорбированного монослоя йода (в). Квазигексагональная решетка йодида никеля выделена на рисунке желтым. (г) Модель, показывающее соотношение между решеткой йодида никеля и монослоем йода со структурой $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$. На вставке представлены параметры йодида никеля

Рисунке 5.5 (б, в). Рисунок 5.6 (б) соответствует фурье-образу, полученному от области, содержащей только поверхность островка йодида никеля. Видно, что данный фурье-образ содержит шесть пятен, которые образуют шестиугольник. На Рисунке 5.6 (в) представлен фурье-образ области СТМ-изображения со структурой $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$, который совмещен с квазигексагональной обратной решеткой йодида никеля из ФО на Рисунке 5.6 (б). Видно, что весь массив пятен в обратном пространстве принадлежит решетке, вектора обратной решетки которой обозначены как $a_{R2'}^*$ и $b_{R2'}^*$ (Рисунок 5.6 (в)). Используя этот рисунок определены положения векторов обратной решетки подложки (a_s^* и b_s^*) и связь между одним из векторов трансляции йодида никеля и монослоя йода в обратном пространстве. Установленное соотношение имеет следующий вид:

$$a_{NiI_2}^* = 3a_{R2'}^* + 3b_{R2'}^*, \quad (5.3)$$

где $a_{NiI_2}^*$, $b_{NiI_2}^*$ — обратные вектора решетки йодида никеля, а $a_{R2'}^*$, $b_{R2'}^*$ — вектора обратной решетки структуры $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$.

На Рисунке 5.6 (г) представлен чертеж, демонстрирующий соотношение между решеткой йодида никеля и решеткой со структурой $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$ в реальном пространстве. Установлено, что решетка йодида никеля описывается квазигексагональной решеткой с параметрами: 3.91 Å, 3.91 Å, 3.79 Å (см. вставку к Рисунку 5.6 (г)). Также, согласно Рисунку 5.6 (г), одна диагональ элементарной ячейки структуры $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$ равна шести расстояниям между плотно упакованными рядами йодида никеля. Это соотношение можно представить графически (Рисунок 5.6 (г)). Таким образом, одно из направлений решетки, выделенное красным на Рисунке 5.6 (г), совпадает с одним из направлений решетки йодида никеля, причем размер её элементарной ячейки равен трем межстрочным расстояниям в решетке NiI₂.

Помимо атомной модуляции на СТМ-изображениях островка йодида никеля наблюдается дополнительная модуляция: неупорядоченная гофрировка (темные и светлые области) с амплитудой $z \approx 1 - 2 \text{ Å}$ (см. Рисунок 5.7 (а, б)). Установлено, что атомная гофрировка темных и светлых областей различна. Так, атомы йода в светлых областях образуют графеноподобные кольца, а атомы йода в темных областях — гексагональную решетку из отдельных пятен (Рисунок 5.7 (б)). Данный эффект можно объяснить частичным отщеплением слоя NiI₂ от подложки, вероятно, вызванным тем, что йодид никеля относится к числу слоистых материалов с достаточно слабой связью между трислоями [181]. Мы считаем, что «нормальная» решетка йодида никеля соответствует фрагменту йодида никеля, связанного с подложкой, а решетка, подобная кольцам графена, — отщепленному слою NiI₂. Заметим, что подобный эффект наблюдается на поверхности пленки йодида никеля, выращенного на поверхности Ni(110) [134], а также подобный эффект наблюдается на поверхности пленки MoS₂ [180]. Дополнительным аргументом отщепления слоя NiI₂ от подложки Ni(100) является факт хаотической смены темных и светлых областей при последовательной записи СТМ-изображений от одной и той же

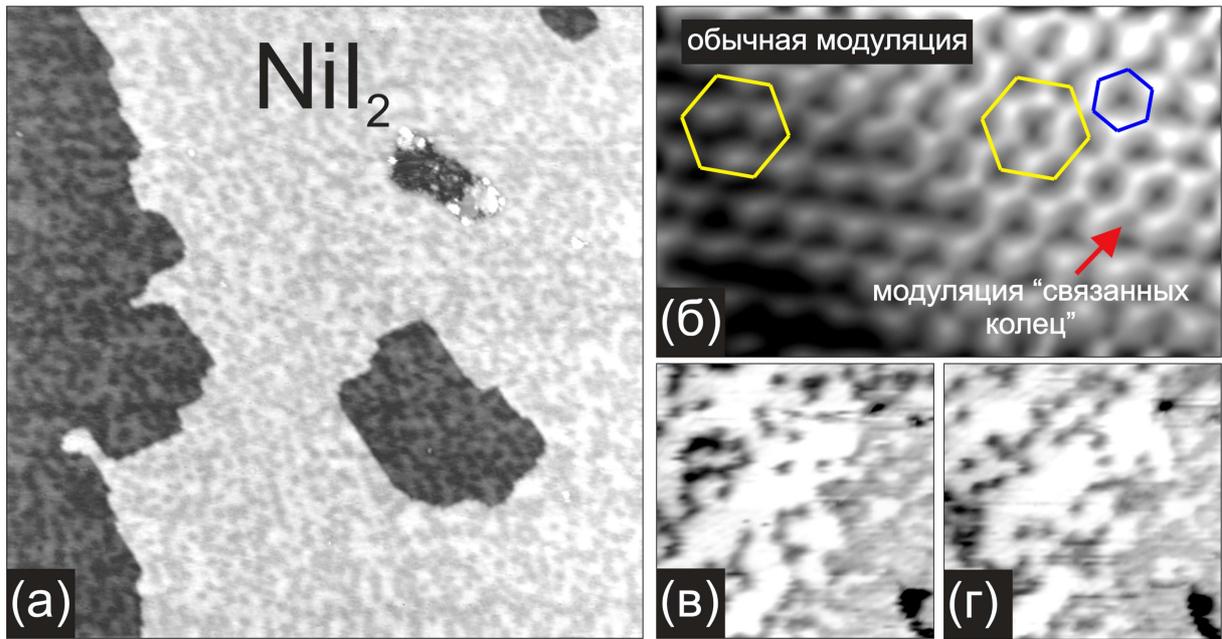


Рисунок 5.7. (а) Панорамное СТМ-изображение ($2021 \times 2021 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.1 \text{ нА}$, $U_s = 374 \text{ мВ}$) сплошной пленки йодида никеля (NiI_2), содержащее неупорядоченную модуляцию (темные и светлые области). Перепад высот между темными и светлыми областями составляет $\approx 1\text{-}2 \text{ \AA}$. (б) СТМ-изображение ($35 \times 29 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -5 \text{ мВ}$), записанное с атомным разрешением, на котором решетка йодида никеля в светлой области подобна решетке графена и содержит связанные кольца, а в темной области — проявляется в виде отдельных ярких пятен на темном фоне. (в, г) Два последовательно записанных СТМ-изображения ($348 \times 348 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = 25 \text{ мВ}$) одного участка поверхности йодида никеля, демонстрирующие изменение неупорядоченной модуляции в ходе сканирования

области йодида никеля (Рисунок 5.7 (в, г)).

5.2. Адсорбция молекулярного йода на поверхность Ni(100) при $T = 300 \text{ К}$

5.2.1. ДМЭ

На Рисунке 5.8 представлена серия картин дифракции медленных электронов, полученная в ходе последовательной адсорбции йода на поверхность Ni(100) при температуре 300 К. Степень покрытия йода характеризовалась отношением (η) интенсивностей оже-линий йода $I(M_{4,5}NN)$ и никеля $Ni(M_{2,3}NN)$. Установлено,

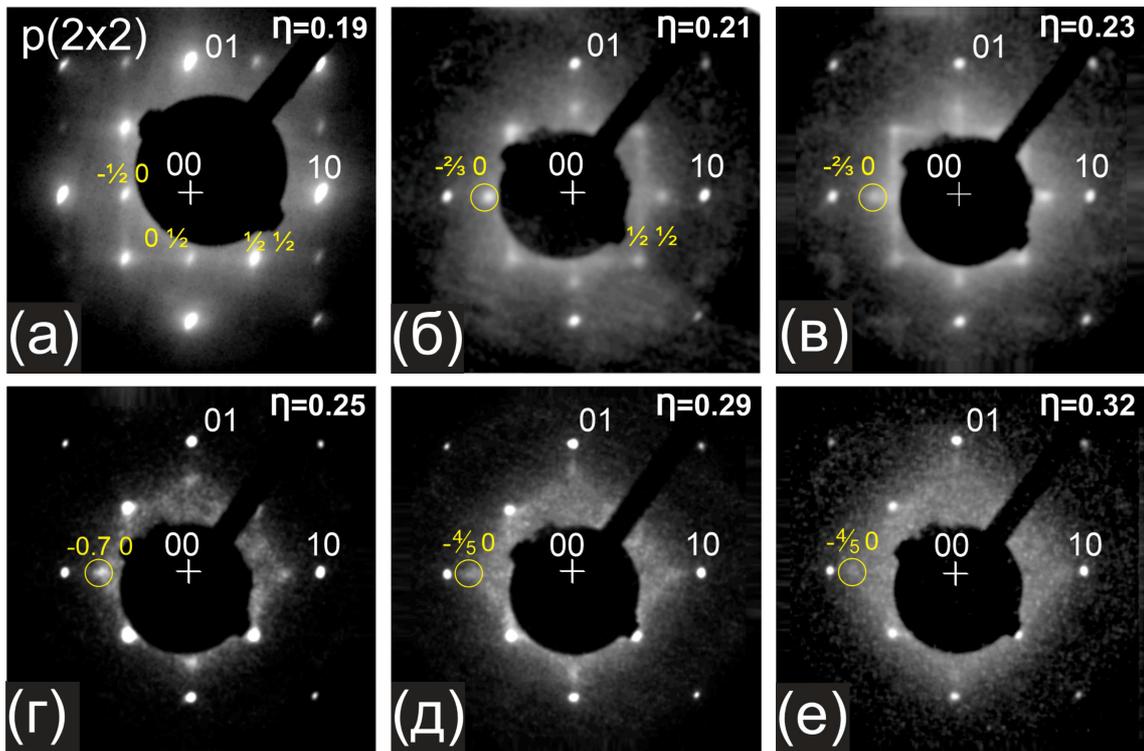


Рисунок 5.8. ДМЭ-картины, полученные при последовательной экспозиции молекулярного йода на поверхность Ni(100) при температуре 300 К, в зависимости от отношения (η) интенсивностей оже-линий йода I($M_{4,5}NN$) и никеля Ni($M_{2,3}NN$). (а) Формирование первой упорядоченной фазы $p(2 \times 2)$ при $\eta = 0.19$; (б) Расплывание рефлексов, соответствующих решетке адсорбата при $\eta = 0.21$; (в) Появление диффузионных полос при $\eta = 0.23$; (г) Увеличение интенсивности рефлексов в положениях $(\pm 1/2 \pm 1/2)$ одновременно с изменением вида диффузного фона при $\eta = 0.25$; Уменьшение интенсивности диффузионного фона при $\eta = 0.29$ (д) и его последующее размытие при $\eta = 0.32$ (е). Энергия электронов для всех ДМЭ-картин равна 93 эВ

что первая упорядоченная ДМЭ-картина формируется при $\eta = 0.19$ и соответствует структуре $p(2 \times 2)$ (Рисунок 5.8 (а)). Незначительное увеличение степени покрытия йода до значения $\eta = 0.21$ приводит к замутнению пятен $(0 \pm 1/2)$ и $(\pm 1/2 0)$, относящихся к структуре $p(2 \times 2)$ (Рисунок 5.8 (б)). Одновременно с этим на ДМЭ-картине появляются новые пятна в положениях $(0 \pm 2/3)$ и $(\pm 2/3 0)$. Дальнейшие изменения в дифракционной картине (б) связаны с появлением диффузных полос, соединяющих пятна в положениях $(\pm 1/2 \pm 1/2)$ (Рисунок 5.8 (в)). Отметим, что в данном случае рефлексы от подложки остаются резкими. На Рисунке 5.8 (г) представлена ДМЭ-картина, полученная при значении $\eta = 0.25$. Видно, что структура, формируемая диффузионными полосами, изменяется и ста-

новиться менее интенсивной. Также мы наблюдаем движение пятен адсорбата из положений $(0 \pm 2/3)$ и $(\pm 2/3 0)$ в положения (0 ± 1) и $(\pm 1 0)$. При значении $\eta \approx 0.29$ пятна адсорбата оказываются сдвинуты в положения $(0 \pm 4/5)$ и $(\pm 4/5 0)$, которые являются углами квадратного фона (Рисунок 5.1 (д)). Последующее увеличение степени покрытия $\eta \approx 0.32$ приводит к исчезновению большинства пятен адсорбата за исключением рефлексов в положениях $(\pm 1/2 \pm 1/2)$, соответствующих структуре $c(2 \times 2)$ (Рисунок 5.1 (е)). На первый взгляд данная ДМЭ-картина соответствует формированию упорядоченной фазы $c(2 \times 2)$. Однако присутствие фона с очертанием в виде квадрата свидетельствует, что реальная структура поверхности является более сложной.

Таким образом, данные ДМЭ указывают на структурные фазовые переходы в системе I/Ni(100), которые происходят при комнатной температуре (300 К) при увеличении степени покрытия йода. Ясно, также, что слой йода при температуре 300 К упорядочен недостаточно и, поэтому, восстановить реальную структуру поверхности только по дифракционным картинам не представляется возможным.

5.2.2. СТМ — монослой

На Рисунке 5.9 (а-в) представлена серия СТМ-изображений, полученная при последовательной экспозициях йода на поверхность Ni(100) и соответствующая картинам ДМЭ на Рисунке 5.8 (а-в). На Рисунке 5.9 (а) приведено СТМ-изображение, которое соответствует структуре $p(2 \times 2)$ в ДМЭ (см. Рисунок 5.8 (а)). Помимо доменов со структурой $p(2 \times 2)$ на поверхности присутствует множество дополнительных объектов: зигзагообразных цепочек ('Z') и поверхностных краудионов ('X') (Рисунок 5.9 (а)). Отметим, что данные объекты также наблюдались в случае адсорбции йода на поверхность Ni(100) при повышенной температуре (390 К). Дальнейшая адсорбция йода приводит к уменьшению площади поверхности, занятой структурой $p(2 \times 2)$, к увеличению числа объектов 'Z' и к образованию структур $c(3 \times 2)$ и $c(6 \times 2)$ (Рисунок 5.9 (б, в)). Период структур, наблюдаемых на

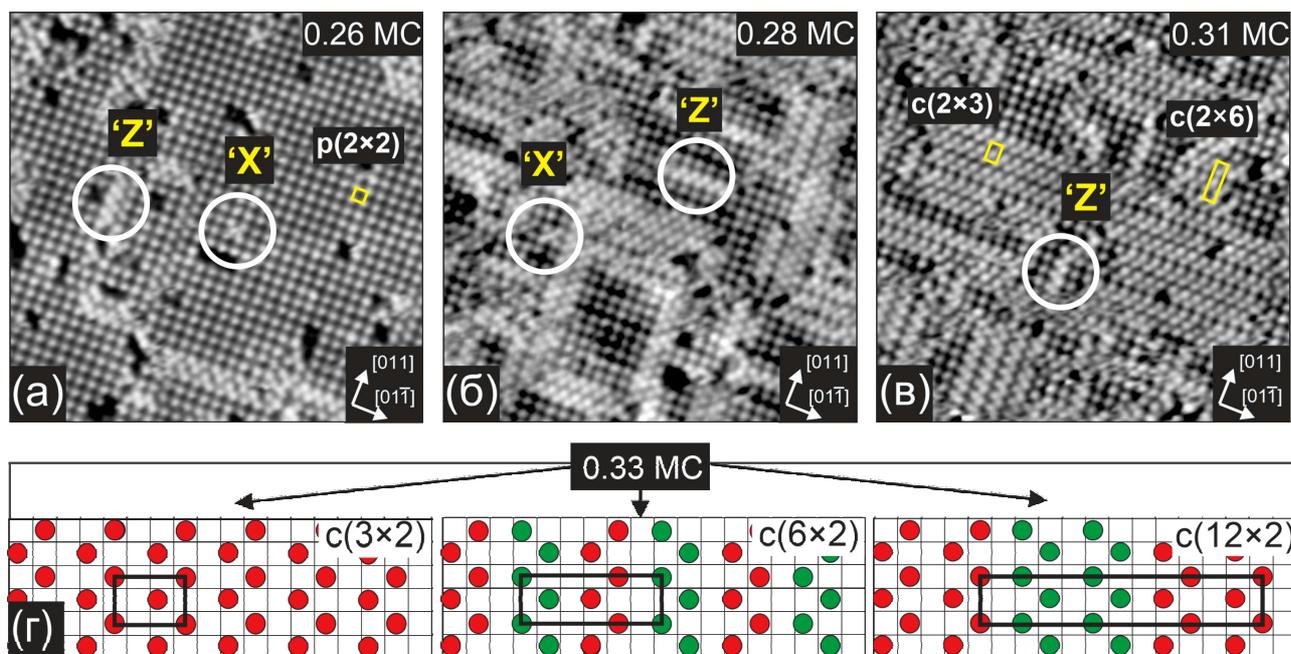


Рисунок 5.9. (а-в) СТМ-изображения ($162 \times 162 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.25 \text{ нА}$, $U_s = 512 \text{ мВ}$), записанные при последовательной адсорбции йода на поверхность никеля Ni(100) при температуре 300 К при изменении степени покрытия в диапазоне $0.26 \div 0.31 \text{ МС}$. (а) Сосуществование доменов $p(2 \times 2)$ с объектами 'X' и 'Z'. (б) Увеличение числа объектов 'Z'. (в) Формирование небольших доменов со структурой $c(3 \times 2)$ и $c(6 \times 2)$, сосуществующих с доменами $p(2 \times 2)$. (г) Модели структур $c(3 \times 2)$, $c(6 \times 2)$ и $c(12 \times 2)$, соответствующие степени покрытия $\theta = 0.33 \text{ МС}$

СТМ-изображении, равен 7.5 \AA и 15 \AA , соответственно. Согласно СТМ-данным, структуры $c(3 \times 2)$ и $c(6 \times 2)$ образованы за счет чередования двух видов зигзага ('Z') и, следовательно, данные фазы должны соответствовать одной степени покрытия: 0.33 МС (см. модели на Рисунке 5.9 (г)).

Комбинируя два вида зигзагов можно смоделировать бесконечное число фаз йода, соответствующих $\theta = 0.33 \text{ МС}$. На Рисунке 5.9 (г) приведена модель структуры $c(12 \times 2)$, которую можно рассматривать как альтернативу структурам $c(3 \times 2)$ и $c(6 \times 2)$.

Фаза $p(2 \times 2)$ полностью исчезает при степени покрытия $\theta = 0.33 \text{ МС}$. На Рисунке 5.10 (а) представлено панорамное СТМ-изображение, соответствующее степени покрытия йода равной 0.33 МС . При данной степени покрытия на поверхности сосуществуют случайным образом распределенные домены со структурой $c(3 \times 2)$ и со структурой $c(6 \times 2)$. Характерные размеры доменов в среднем не пре-

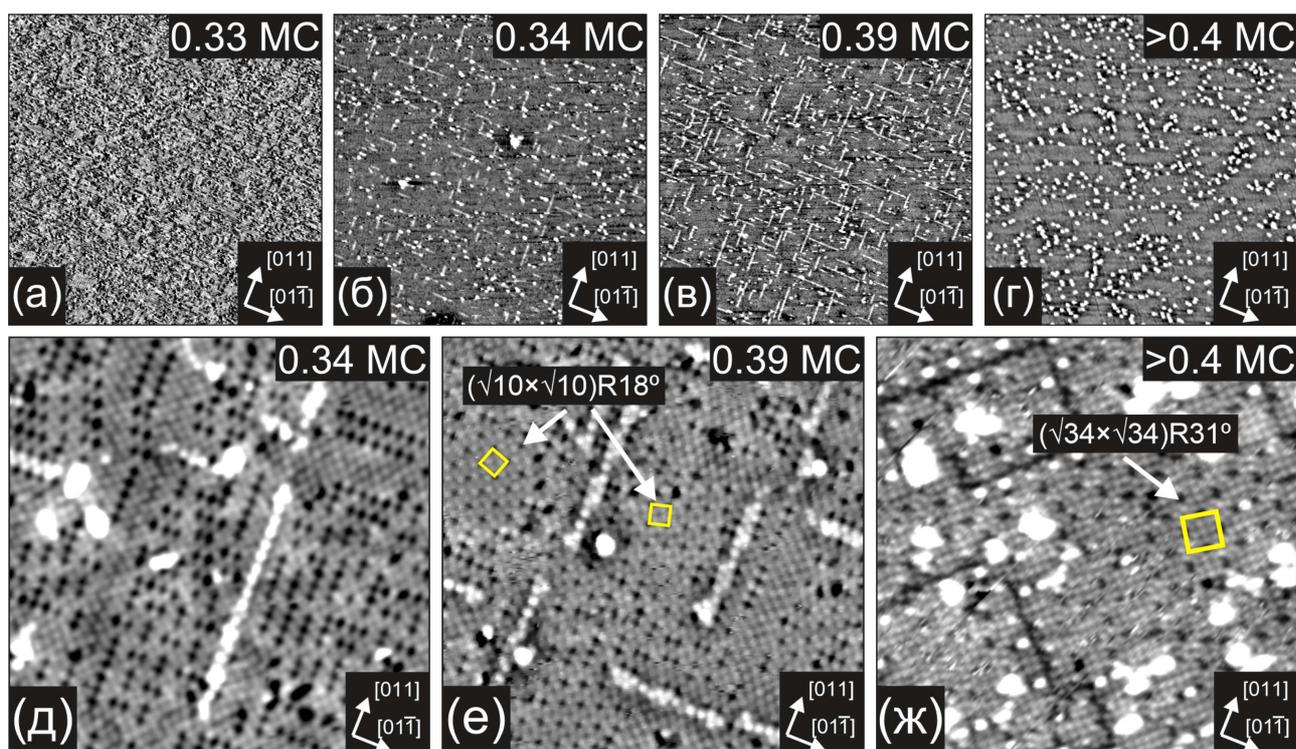


Рисунок 5.10. (а-г) Панорамные СТМ-изображения ($1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.15 \text{ нА}$, $U_s = -1632 \text{ мВ}$), записанные при последовательной адсорбции йода на поверхность никеля Ni(100) при температуре 300 К и соответствующие степени покрытия $\theta > 0.33 \text{ МС}$. (а) Поверхность без реконструкции, $\eta = 0.23$. (б) Появление реконструкции (ярких полос) и кластеров, $\eta = 0.25$. (в) Увеличение плотности и длины ярких полос, $\eta = 0.28$. (г) Исчезновение реконструкции (ярких полос) и увеличение плотности кластеров, $\eta = 0.32$. (д-ж) СТМ-изображения ($150 \times 150 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.25 \text{ нА}$, $U_s = -1586 \text{ мВ}$), записанные с атомным разрешением, которые соответствуют СТМ-изображениям (б-г). (д) Появление реконструкции, (ярких полос, имеющих вид одноатомных и зигзагообразных цепочек). (е) Образование структуры $\sqrt{10} \times \sqrt{10} R18^\circ$. (ж) Формирование доменов со структурой $(\sqrt{34} \times \sqrt{34}) R31^\circ$, разделенных темными линиями

вышают $50\text{--}70 \text{ \AA}$ (Рисунок 5.10 (а)). Следовательно, можно сделать вывод, что упорядочение в слое йода при данной степени покрытия является локальным. Отметим, что структура поверхности при $\theta = 0.33 \text{ МС}$ остается атомно-гладкой.

Дальнейшая адсорбция йода приводит к существенным изменениям поверхности. На Рисунке 5.10 (б-г) представлены панорамные СТМ-изображения, соответствующие $\theta \geq 0.34 \text{ МС}$. Видно, что при степени покрытия $\theta = 0.34 \text{ МС}$ (Рисунок 5.10 (б)) на поверхности формируются яркие линии, параллельные направлению $\langle 011 \rangle$ подложки, и кластеры, которые не наблюдались при низких степенях по-

крытия. Увеличение степени покрытия до значения $\theta = 0.39$ МС приводит к увеличению плотности кластеров и ярких линий, а также к удлинению ярких линий (Рисунок 5.10 (в)). Последующая адсорбция йода приводит к исчезновению ярких линий и значительному увеличению плотности кластеров (Рисунок 5.10 (г)).

Рассмотрим структуру поверхности на атомном уровне. Для этого на Рисунке 5.10 (д-ж) приведены СТМ-изображения, записанные с атомным разрешением, которые соответствуют СТМ-изображениям(б-г). При степени покрытия 0.34 МС большая часть поверхности на СТМ-изображении, представленном на Рисунке 5.10 (г), занята квазигексагональной и $c(6 \times 2)$ фазами, окруженными менее упорядоченной структурой, состоящей из отдельных темных ямок, как и в структуре $p(2 \times 2)$. Яркие линии, наблюдаемые на Рисунке 5.10 (г), существуют на поверхности в виде двух цепочек: зигзагообразных и одноатомных (Рисунок 5.10 (г)). Высота ярких линий относительно окружающего монослоя йода составляет ≈ 0.3 Å. Высота и латеральный размер кластеров равняется ≈ 2 Å и ≈ 10 Å, соответственно. Дальнейшая адсорбция йода до значения $\theta = 0.39$ МС приводит к частичному упорядочению слоя йода и образованию доменов со структурой $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$ (Рисунок 5.10 (е)). Как отмечалось ранее, изменение степени покрытия в этом диапазоне приводит к увеличению длины и плотности ярких линий (Рисунок 5.10 (в, е)). На Рисунке 5.10 (ж) представлено СТМ-изображение, демонстрирующее изменение в слое йода при $\theta > 0.4$ МС. Видно, что домены со структурой $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$ и яркие линии исчезают, и появляются новые области, занятые структурой $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$. Также на СТМ-изображениях присутствуют новые объекты — темные полосы, которые параллельны направлению $\langle 100 \rangle$. Локальное расположение атомов йода около темных полос описывается структурой $c(2 \times 2)$. Однако наличие отдельных элементов структуры $\sqrt{34} \times \sqrt{34}R31^\circ$ (темных прямоугольников с серым перешейком) указывает на то, что это не просто структура $c(2 \times 2)$, а не полностью сформированная фаза $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$.

5.2.3. СТМ — рост пленки NiI_2

Йодированная поверхность, представленная на Рисунке 5.10 (ж), является достаточно сложной и соответствует насыщенному монослою йода. Действительно, в случае насыщенного монослоя йода положения оже-линий йода и никеля остаются неизменными, в сравнении с положениями оже-линий, полученных при более низких степенях покрытия. Таким образом, слой йода, содержащий небольшие домены со структурой $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$, темные полосы и многочисленные яркие кластеры, можно рассматривать как насыщенное покрытие, характеризующееся $\eta \approx 0.32$.

После насыщения монослойного покрытия йода дальнейшая адсорбция йода приводит к формированию тонкой пленки йодида никеля. На Рисунке 5.11 представлены панорамные СТМ-изображения, демонстрирующие различные стадии роста пленки йодида никеля (NiI_2). На Рисунке 5.11 (а) представлено СТМ-изображение, соответствующее величине $\eta = 0.34$. Помимо террас и атомных ступеней на СТМ-изображении присутствуют дендритоподобные островки. Зарождение островков происходит как у краев атомных ступеней, так и на террасах. Установлено, что высота островков на СТМ-изображениях, в зависимости от приложенного напряжения, изменяется от 4 до 6 Å. Такая зависимость может быть объяснена различием электронных структур островка и насыщенного слоя йода. Поскольку образование островков не происходит до завершения формирования насыщенного монослоя йода на поверхности, то их связать с формированием йодида никеля (NiI_2). В системах I/Ni(111) и I/Ni(110) формирование островков происходит аналогично [134, 135]. Дальнейшая адсорбция йода приводит к увеличению числа островков NiI_2 на поверхности, их агломерации и, в конечном счете, к формированию сплошной пленки йодида никеля (Рисунок 5.1 (б-г)).

Особенностью формирования островков йодида никеля при температуре 300 К является их послойный рост и фрактально-дендритная форма, которая указывает на факт ограниченной диффузии атомов йода и никеля по поверхности

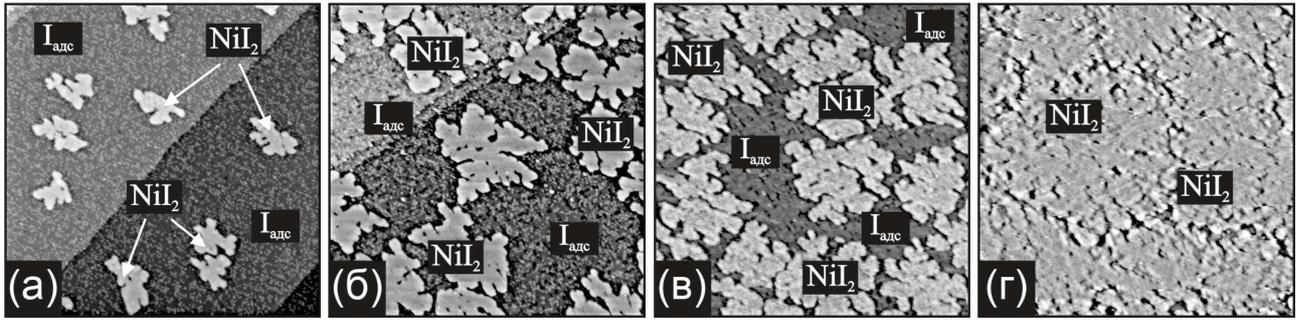


Рисунок 5.11. Последовательные СТМ-изображения ($2000 \times 2000 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.25 \text{ нА}$, $U_s = -1322 \text{ мВ}$) процесса роста тонкой пленки йодида никеля для различных значений η : (а) 0.34, (б) 0.41, (в) 0.56, (г) 0.77

при комнатной температуре. Обычно фрактально-дендритная форма реализуется в случае роста островков при относительно низких температурах (см. например LiF/Ag(111) [182]).

5.3. Структуры: сравнение эксперимента и ТФП-расчетов

5.3.1. Структура $p(2 \times 2)$

ДМЭ- и СТМ-данные свидетельствуют о том, что первая упорядоченная фаза йода на поверхности Ni(100) соответствует структуре $p(2 \times 2)$. Для определения положения атомов йода в ячейке $p(2 \times 2)$ относительно подлежащего слоя никеля использованы ТФП-расчеты. Отметим, что атомы йода на СТМ-изображениях визуализируются в виде ярких выступов [134, 135] и, следовательно, фаза $p(2 \times 2)$ должна соответствовать простой структуре с одним атомом йода на элементарную ячейку. ТФП-расчеты проводились для трех высокосимметричных поверхностных конфигураций (в ямке между четырьмя атомами никеля, над атомом никеля и в положении «мостик» между двумя атомами никеля), а также для конфигурации замещения (см. Рисунок 5.12).

Результаты ТФП-расчетов представлены в Таблице 5.1. Установлено, что наиболее энергетически выгодным является адсорбционное положение в ямке между четырьмя атомами никеля.

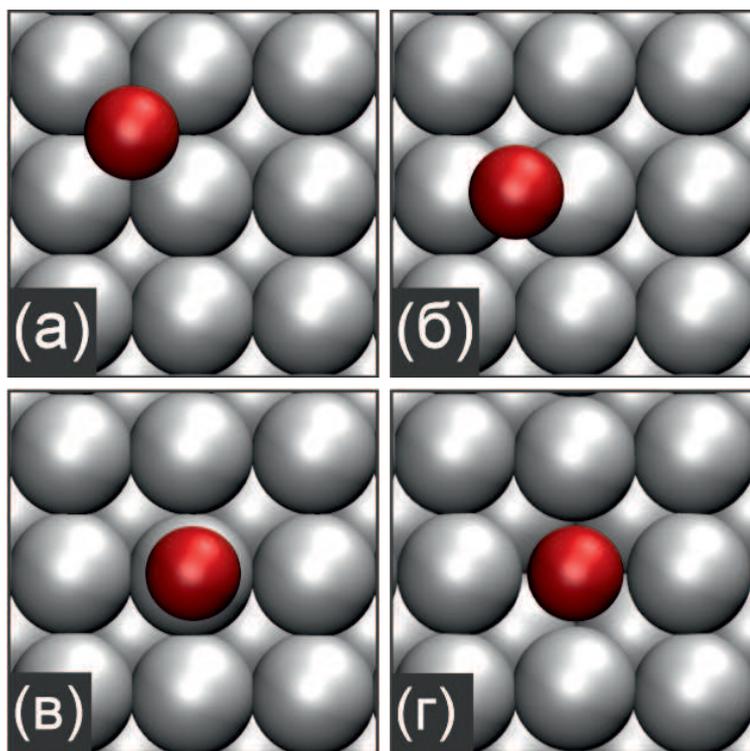


Рисунок 5.12. Адсорбционные положения атомов йода на поверхности Ni(100): (а) в ямке между четырьмя атомами никеля, (б) мостиковое положение между двумя атомами никеля, (в) над атомом никеля, (г) внутри вакансии верхнего слоя никеля (положение замещения). Атомы йода и никеля обозначены красными и светло-серыми шариками, соответственно

5.3.2. Дефект-внедрения — поверхностный краудион

Важный вопрос, возникающий при изучении структурных фазовых переходов на поверхности, связан с механизмом превращения одной фазы в другую. Обсудим как происходит процесс образования более плотной фазы, если адсорбировать йод на фазу $p(2 \times 2)$. На СТМ-изображениях, представленных на Рисунках 5.2 (а) и 5.9 (а), помимо фазы $p(2 \times 2)$ присутствуют объекты 'X'. Увеличенный фрагмент СТМ-изображения, содержащий объект 'X', представлен на Рисунке 5.13 (а). Для расшифровки его атомной структуры поверх СТМ-изображения наложена сетка подложки, узлы которой соответствуют положению атомов никеля. Совмещение СТМ-изображения и сетки проведено таким образом, чтобы атомы йода в окружающем домене $p(2 \times 2)$ занимали положения в ямках между четырьмя атомами никеля. Видно, что новый объект, состоящий из пяти атомов йода, образован за счет внедрения дополнительного атома йода в антифазную решетку

Таблица 5.1. Энергия адсорбции (E_{Ads}) и структурные параметры, полученные из ТФП-расчетов, для различных адсорбционных положений атомов йода на поверхности Ni(100) со структурой $p(4 \times 4)$, $\theta = 0.25$ МС. Δz_{I-Ni} — расстояние между атомом йода и поверхностью, Δr_{I-Ni} — расстояние между атомом йода и ближайшим атомом никеля

Положение	E_{Ads} (eV/atom)	Δz_{I-Ni} (Å)	Δr_{I-Ni} (Å)
в ямке	-2.22	1.913	2.596
мостик	-1.83	2.211	2.503
над атомом	-1.43	2.418	2.425
замещения	-2.07	1.34	2.73

$p(2 \times 2)$ (Рисунок 5.13(а)). Этот атом является дефектом внедрения в соразмерную решетку $p(2 \times 2)$. Отметим, что соседние с дефектом внедрения атомы йода смещаются из симметричных положений. Действительно, расстояние между дефектом внедрения и ближайшими атомами йода равно ≈ 3.8 Å и превышает расстояние в невозмущенной решетке $c(2 \times 2)$ (3.5 Å). В дальнейшем полученные структурные параметры были использованы для построения ТФП-модели. На Рисунках 5.13 (б) и 5.13 (в) представлены оптимизированная ТФП-модель и теоретическое СТМ-изображение дефекта внедрения. Видно, что теоретическое СТМ-изображение хорошо соответствует экспериментальному (Рисунок 5.13(а)). Расстояние между дефектом внедрения и ближайшим атомом йода в оптимизированной модели (Рисунок 5.13 (б)) равно ≈ 3.8 Å. Таким образом, СТМ- и ТФП-данные свидетельствуют о том, что решетка $c(2 \times 2)$ не может формироваться на поверхности Ni(100), так как внедрение уже одного атома йода в решетку $p(2 \times 2)$ приводит к смещению ближайших атомов йода из симметричных положений в ямке.

В силу того, что расстояние между дефектом внедрения и ближайшим атомам йода оказывается меньше, чем в окружающем домене $p(2 \times 2)$, то такой локально сжатый объект определяется как краудион [174, 175]. Краудионы на грани (100) г.ц.к. металла наблюдаются впервые. Ранее их формирование было подтверждено

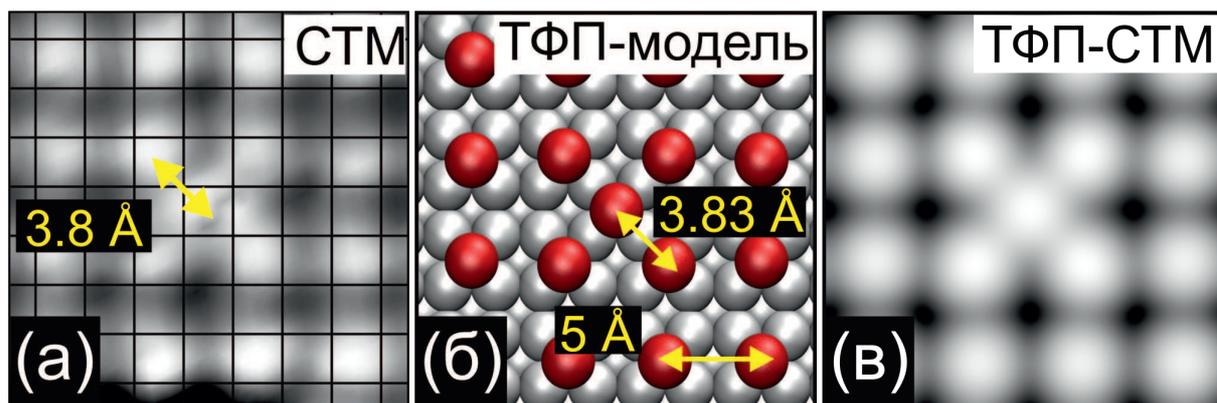


Рисунок 5.13. Экспериментальное СТМ-изображение (а), оптимизированная ТФП-модель (б) и соответствующее теоретическое СТМ-изображение (в) атома йода, внедренного в решетку $p(2 \times 2)$. Атомы йода в структуре обозначены красными шариками, атомы никеля — серыми

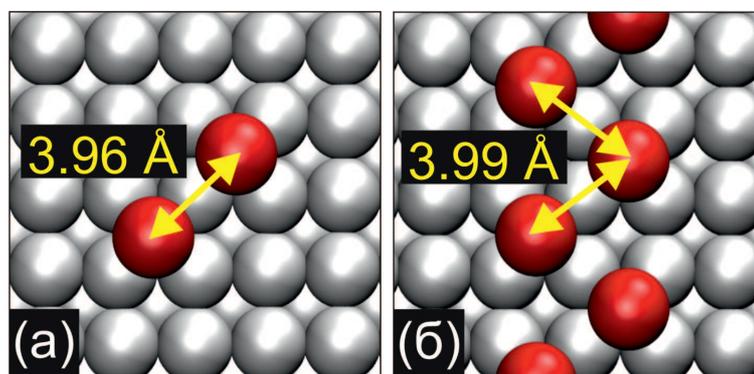


Рисунок 5.14. Оптимизированные ТФП-модели пары атомов йода (а) и зигзагообразной цепочки из атомов йода (б) на поверхности Ni(100). Ближайшие межатомные расстояния I—I указаны на рисунке. Атомы йода обозначены красными шариками, атомы никеля — серыми

в системе Cl/Ag(111) [122] и было связано с внедрением дополнительного атома хлора в решетку $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Повышенный интерес к образованию краудионов связан со следующим фактом: в теории структурных переходов из соразмерной в несоразмерную фазу не рассматривается механизм зарождения новой фазы при незначительном увеличении степени покрытия адсорбата.

5.3.3. Зигзагообразные цепочки. Упорядоченные фазы $c(3 \times 2)$ и $c(6 \times 2)$

Согласно СТМ-данным, представленным на Рисунке 5.2, увеличение степени покрытия йода свыше 0.25 МС приводит к появлению новых объектов — зигзагообразных цепочек. Используя ТФП-расчеты рассмотрим формирование зигза-

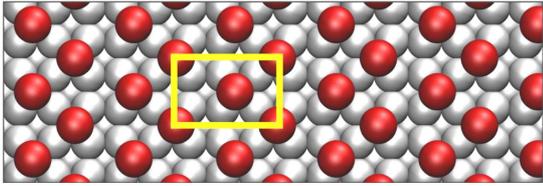
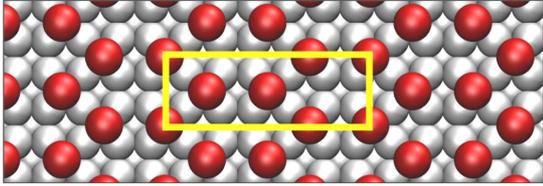
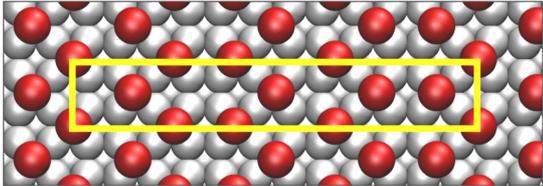
0.33 МС	Модель	E_{ads} (эВ/атом)
$c(3 \times 2)$		-2.01
$c(6 \times 2)$		-2.00
$c(12 \times 2)$		-2.00

Рисунок 5.15. Оптимизированные ТФП-модели структур $c(3 \times 2)$, $c(6 \times 2)$ и $c(12 \times 2)$. На рисунке указаны степень покрытия и энергия адсорбции соответствующих структур. Атомы йода представлены красными шариками, атомы никеля — серыми

гообразных цепочек. Первоначально исследуем конфигурацию двух атомов йода на поверхности Ni(100), помещенных в соседние позиции $c(2 \times 2)$ (см. Рисунок 5.14 (а)). Согласно ТФП-расчетам, оптимизация атомных координат приводит к сдвигу атомов йода из симметричных положений в ямке. Локальному минимуму системы соответствует межатомное расстояние I—I равное 3.96 \AA (Рисунок 5.14 (а)). Теперь исследуем конфигурацию зигзагообразной цепочки из атомов йода (Рисунок 5.14 (б)). Установлено, что после оптимизации атомных координат ближайшее межатомное расстояние I—I в цепочке составляет 4.01 \AA , а атомы йода в данной структуре оказываются сдвинуты в направления положений типа мостик (Рисунок 5.14 (б)). Следовательно, между атомами йода, помещенными в положения типа ямка, существует заметное отталкивание, а локальный минимум системы определяется балансом между отталкиванием атомов йода и поверхностным потенциалом, возвращающим атомы йода в симметричные положения.

Увеличение степени покрытия йода приводит к формированию упорядоченных структур $c(3 \times 2)$ и $c(6 \times 2)$, которые соответствуют степени покрытия 0.33 МС

и различаются типом упорядочения зигзагообразных цепочек. На Рисунке 5.15 представлены ТФП-оптимизированные модели данных структур. Согласно ТФП-расчетам, минимальное расстояние между атомами йода в структуре $c(3 \times 2)$ равно 4.00 Å, а в структуре $c(6 \times 2)$ — 3.96 Å. Таким образом, расстояние I—I в данных структурах оказывается сравнимым с расстоянием в изолированной зигзагообразной цепочке (см. Рисунок 5.14 (б)).

ТФП-расчеты также помогли установить факт того, что структура $c(3 \times 2)$ оказывается немного (на ≈ 10 мэВ) энергетически более выгодной по сравнению со структурами $c(6 \times 2)$ и $c(12 \times 2)$ (см. Рисунок 5.15). Расчеты проводились на ячейке 12×2 . Данный вывод согласуется с результатами эксперимента. Действительно, адсорбция йода при повышенных температурах является равновесной и приводит к формированию единственной структуры $c(3 \times 2)$ (см. Рисунок 5.2 (в)). В то время как структуры $c(6 \times 2)$ является метастабильной и может образовываться только в условиях ограниченной диффузии (см. Рисунок 5.9 (в)), т. е. в нашем случае — при комнатной адсорбции.

5.3.4. Реконструкция «смещенный ряд»

СТМ-изображения, полученные при комнатной адсорбции и представленные на Рисунке 5.10, демонстрируют появление светлых линий и кластеров при $\theta > 0.33$ МС. Высота светлых линий относительно окружающего слоя йода составляет ≈ 0.3 Å. Мы считаем, что появление светлых линий и кластеров указывает на реконструкцию поверхности никеля, которая сопровождается извлечением атомов никеля из приповерхностного слоя.

Согласно СТМ-данным, светлые линии могут существовать на поверхности в виде двух цепочек: зигзагообразных и одноатомных (см. Рисунок 5.16 (а, г)). Появление светлых линий на поверхности обычно связывают с реконструкцией типа «добавленного ряда», которая часто наблюдается при адсорбции кислорода на поверхность (110) г.ц.к.-кристаллов [183–186]. В нашем случае данная модель рекон-

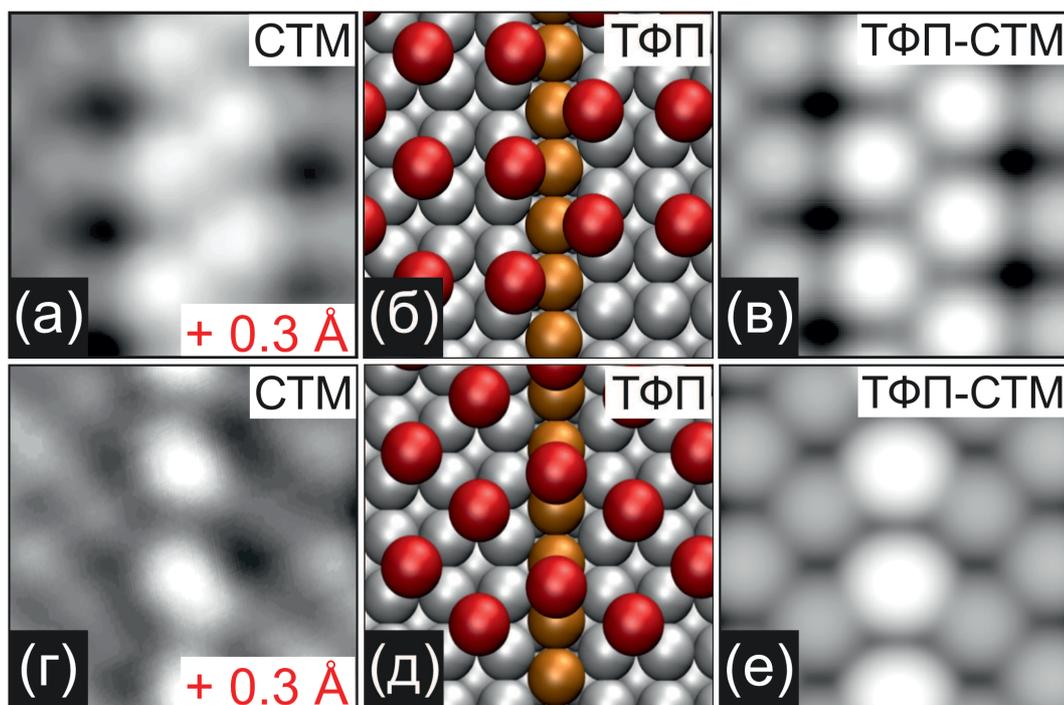


Рисунок 5.16. Экспериментальные СТМ-изображения, ТФП-оптимизированные модели и расчетные СТМ-изображения, соответствующие светлой зигзагообразной цепочке (а-в) и светлой одноатомной цепочке (г-е). Атомы йода в структурах обозначены красными шариками, несмещенные атомы никеля — серыми, а смещенные атомы никеля — оранжевыми

струкции приводит к неверным результатам, а именно: высота дополнительного ряда никеля превышает экспериментально измеренное значение 0.3 \AA . Поэтому нами был рассмотрен другой тип реконструкции, который приводит к перераспределению атомов никеля в первом слое подложки и формированию ими квазигексагонального слоя. Данная реконструкция характерна для поверхности Pt(100) [187]. Локальная квазигексагональная перестройка поверхности характерна для сплава $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}(100)$ [188, 189] и для системы $\text{Rh}(100)-(3 \times 1)-2\text{O}$ [190, 191]. В данных работах была предложена модель реконструкции типа «смещенный ряд». Для данного типа реконструкции характерно извлечение одного атома подложки и сдвиг всего плотноупакованного ряда на половину постоянной решетки. Таким образом, сдвинутый ряд и два соседних ряда локально формируют квазигексагональную структуру (см. ТФП-оптимизированные модели на Рисунке 5.16 (б, д)). Очевидно, что смещенный ряд атомов никеля оказывается выше, чем окружающий его слой никеля. Действительно, атомы никеля в смещенном ряду занимают мо-

стиковые положения по отношению к атомом второго слоя подложки. Рассмотрим теперь положения атомов йода, которые они могут занимать относительно локально-реконструированной поверхности Ni(100). Например, адсорбция атомов йода в положения квази-г.ц.к приводит к формированию светлой зигзагообразной цепочки (см. Рисунок 5.16 (б)), а адсорбция йода в мостиковое положение — к формированию светлой моноатомной цепочки (см. Рисунок 5.16 (д)). На Рисунке 5.16 (в, е) представлены расчетные СТМ-изображения, соответствующие предложенным выше структурам. Установлено, что высота светлых линий, измеренная на расчетных СТМ-изображениях, согласуется с высотой, полученной в эксперименте (0.3 \AA).

5.3.5. Фазы $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$ и $c(5 \times 2)$

В этом разделе рассмотрена атомная структура фаз $c(5 \times 2)$ и $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$. Согласно СТМ-данным фаза $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$ наблюдалась исключительно после адсорбции при комнатной температуре (300 К), тогда как фаза $c(5 \times 2)$ — после адсорбции при повышенных температурах (390 К).

Сначала рассмотрим структуру фазы $c(5 \times 2)$, периодичность которой однозначно определяется из СТМ- и ДМЭ-данных. Согласно СТМ-изображению представленному на Рисунке 5.17 (а), степень покрытия фазы $c(5 \times 2)$ соответствует 0.4 MC (т. е. содержит четыре атома йода на элементарную ячейку). ТФП-расчеты помогли установить существование двух стабильных конфигураций фазы $c(5 \times 2)$ (конфигурация А и конфигурация Б). В конфигурации А первые два атома йода в элементарной ячейке занимают симметричные положения типа мостик и типа в ямке, тогда как два других атома йода слегка смещены из положений в ямке в сторону мостиковых положений. В конфигурации Б первые два атома в элементарной ячейке близки к положениям в ямке, в то время как два других атома близки к положениям мостик. Энергии адсорбции для конфигураций А и Б оказались очень близки к друг другу и равны -1.80 и -1.79 эВ, соответственно. Таким образом,

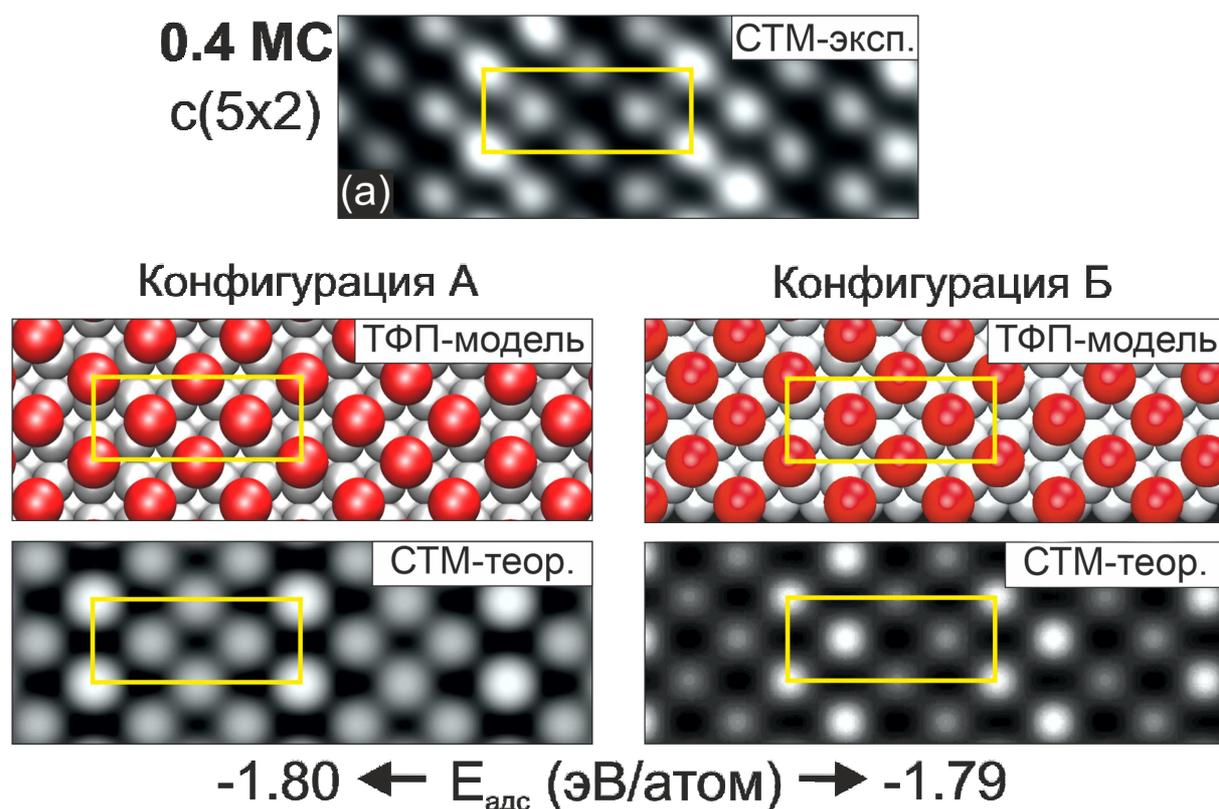


Рисунок 5.17. (а) СТМ-изображение ($34 \times 12 \text{ \AA}^2$) атомного разрешения структуры $c(5 \times 2)$, $\theta = 0.4$ МС. Оптимизированные ТФП-модели и расчетные СТМ-изображения структур $c(5 \times 2)$, отличающихся положением атомов йода относительно подложки (конфигурации А и Б). Элементарная ячейка фазы выделена на рисунке желтым. Атомы йода в структуре обозначены красными шариками, атомы никеля — серыми

выбрать подходящую модель, используя сравнение энергий адсорбции, как это обычно принято, — становится невозможным. Мы сравнили смоделированные СТМ-изображения для конфигураций А и Б с экспериментальным СТМ-изображением. Оказывается, что СТМ-изображение модели Б хорошо соответствует экспериментальному СТМ-изображению и воспроизводит его особенности, чередование двух темных и двух светлых атомных рядов (Рисунок 5.17), в то время как расчетное СТМ-изображение, соответствующее модели А, отличается от экспериментально — содержит один яркий и три темных атомных ряда (Рисунок 5.17). Кроме того, гофрировка атомов йода на СТМ-изображении модели А составляет 0.2 \AA и оказывается выше экспериментально измеренного значения (0.1 \AA), а гофрировка атомов йода на СТМ-изображении модели Б дает значение 0.1 \AA , срав-

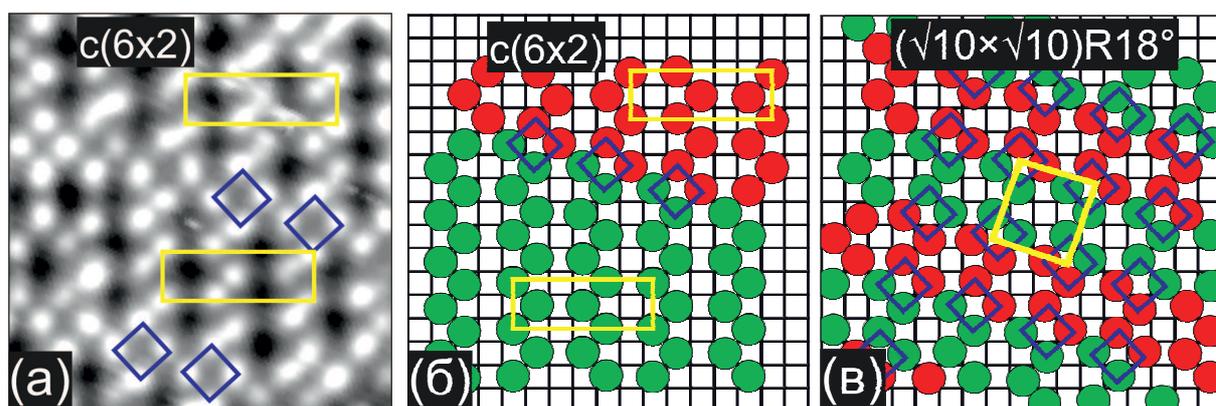


Рисунок 5.18. (а) СТМ-изображение ($37 \times 37 \text{ \AA}^2$), демонстрирующие формирование доменных стенок, разделяющих антифазные домены со структурой $c(6 \times 2)$. (б) Структурная модель одной доменной стенки. (в) Формирование структуры $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$. Антифазные домены структуры $c(6 \times 2)$ представлены зелеными и красными кружками соответственно.

нимое с величиной полученной в эксперименте. Таким образом, можно сделать вывод, что реальная атомная структура фазы $c(5 \times 2)$ соответствует конфигурации Б.

Рассмотрим структуру фазы $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$ более подробно. Мы считаем, что структура $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$ формируется в результате сжатия решетки $c(6 \times 2)$ и является её конечной точкой сжатия. Действительно, СТМ-изображение, представленное на Рисунке 5.18 (а), демонстрирует формирование доменных стенок, разделяющих антифазные домены со структурой $c(6 \times 2)$. Установлено, что доменная стенка в данном случае состоит из квадратов, в углах которых расположены атомы йода (Рисунок 5.18 (а)). Модель доменной стенки представлена на Рисунке 5.18 (б). Увеличение степени покрытия йода приводит к увеличению плотности доменных стенок и уменьшению расстояния между ними. На конечном этапе сжатия поверхности размер домена со структурой $c(6 \times 2)$ уменьшается до размера одной элементарной ячейки. Таким образом, результатом сжатия является образование структуры $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$ (Рисунок 5.18 (в)). Поскольку структура $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$ формируется в результате постепенного сжатия фазы $c(6 \times 2)$, то разумно предположить, что она соответствует простому слою йода, а не реконструкции.

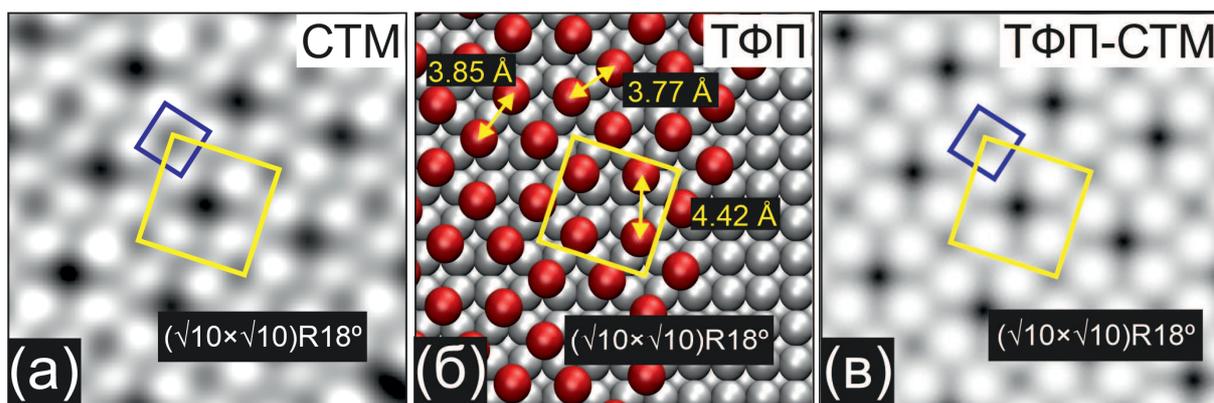


Рисунок 5.19. Экспериментальное СТМ-изображение (а), оптимизированная ТФП-модель (б) и соответствующее теоретическое СТМ-изображение (в) структуры $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$. Элементарная ячейка фазы выделена на рисунке желтым. Атомы йода в структуре обозначены красными шариками, атомы никеля — серыми

На Рисунке 5.19 представлены фрагменты экспериментального СТМ-изображения, ТФП-оптимизированной модели и расчетного СТМ-изображения структуры $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$. Видно, что экспериментальное и расчетное СТМ-изображения хорошо соответствуют друг с другом. Согласно ТФП-расчетам, атомы йода в структуре расположены в углах квадратов, слегка развернутых относительно направления $\langle 100 \rangle$ подложки. Квадраты разделены характерными отверстиями, которые выглядят на СТМ-изображениях, как темные углубления. Межатомное расстояние I—I в пределах одного квадрата равно 3.85 \AA , а расстояние между атомами йода в соседних квадратах равно 3.77 \AA . Таким образом, кратчайшее межатомное расстояние I—I равно 3.77 \AA и соотносится со значением кратчайшего межатомного расстояния 3.70 \AA , ранее полученным в системе I/Cu(111) [112].

Степень покрытия фазы $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$ составляет 0.4 МС. Очевидно, что фаза $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$ является более плотной по отношению к фазам $c(3 \times 2)$ и $c(6 \times 2)$ ($\theta \approx 0.33$ МС). Примечательно, что одноосно-сжатая фаза $c(5 \times 2)$ также соответствует $\theta = 0.40$ МС. Согласно ТФП-расчетам, выполненным на ячейке 5×5 , энергии адсорбции фаз $c(5 \times 2)$ и $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$ равны друг другу в пределах точности ТФП.

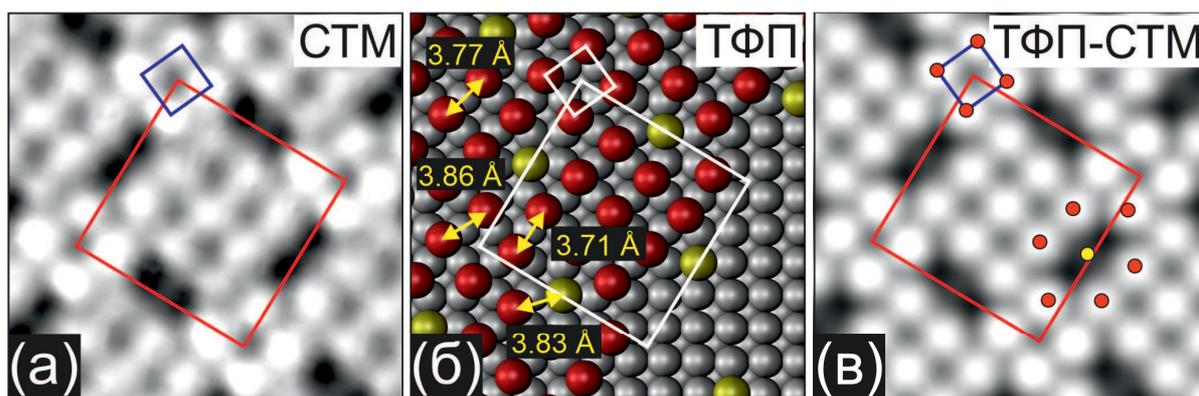


Рисунок 5.20. Экспериментальное СТМ-изображение ($33 \times 33 \text{ \AA}^2$) (а), оптимизированная ТФП-модель (б) и соответствующее теоретическое СТМ-изображение (в) структуры $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$ (R2). Атомы йода на поверхности обозначены красными шариками, атомы йода в позициях замещения — желтыми, атомы никеля — серыми

5.3.6. Фазы R1 и R2

Проанализируем атомную структуру фаз R1 и R2. Первоначально рассмотрим структуру фазы R2, которая описывается простой квадратной ячейкой $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$. На Рисунке 5.20 (а) представлено СТМ-изображение, записанное с атомным разрешением и содержащее фрагмент структуры R2. Видно, что атомы йода в данной структуре принадлежат двум квадратам: большому и маленькому. Большой квадрат состоит из девяти атомов йода, расположенных примерно также, как и в решетке $c(2 \times 2)$. Маленький квадрат образован четырьмя атомами йода и немного развернут относительно направления $\langle 100 \rangle$ подложки, как и в случае фазы $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$. Помимо этих объектов, на СТМ-изображении, представленном на Рисунке 5.20 (а), присутствуют темные прямоугольные объекты с серым перешейком посередине. Мы считаем, что такие объекты формируются путем внедрения дополнительного атома йода в вакансию верхнего слоя никеля.

На Рисунке 5.20 (б, в) представлены оптимизированная ТФП-модель и расчетное СТМ-изображение структуры $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$. На начальном этапе ТФП-расчетов атомы йода поместили в положение типа ямка, между четырьмя атомами никеля. Для воспроизведения особенностей в виде темных прямоугольников с серым перешейком посередине мы удалили два атома никеля в верхнем слое и по-

местили туда два дополнительных атома йода. Таким образом, степень покрытия данной фазы (R2) составляет $\theta = 0.44$ МС. Присутствие атомов йода в темных углублениях можно объяснить следующим предположением: согласно экспериментальным данными плотность структуры R2 должна быть больше, чем плотность структуры $c(5 \times 2)$ ($\theta = 0.40$ МС). ТФП-расчеты позволили определить межатомные расстояния в структуре R2. Так, расстояние I—I в большом квадрате равно 3.77 \AA , а расстояния I—I в малом квадрате — 3.86 \AA . Данные расстояния близки к пределу ближайшего расстояния 3.7 \AA , полученному для системы I/Cu(111) [112]. Разумно предположить, что дальнейшее сжатие слоя йода — маловероятно. Это предположение объясняет, почему фаза R2 является наиболее плотной фазой из наблюдаемых хемосорбированных фаз на поверхности Ni(100). На Рисунке 5.20 (в) представлено расчетное СТМ-изображение, которое соответствует экспериментальному СТМ-изображению (Рисунок 5.20 (а)) и правильно воспроизводит особенности фазы R2 — темные прямоугольные области с серым перешейком посередине.

Рассмотрим структуру фазы R1, которая является более сложной по сравнению со структурой фазы R2. Нам не удалось получить воспроизводимые СТМ-изображения структуры R1, записанные с атомным разрешением. На Рисунке 5.21 представлено СТМ-изображение фазы R1, на которое наложена элементарная ячейка данной фазы, полученная в результате анализа фурье-образов (см. Рисунок 5.4 (г)). Видно, что на СТМ-изображении нет полного соответствия положения атомов йода в соседних элементарных ячейках. Данный факт свидетельствует о том, что либо реальная структура не является идеально периодической, либо подвижность атомов по поверхности — достаточно высока. Следовательно, нельзя однозначно определить структуру фазы R1, но можно сделать вывод о составе элементарной ячейки. Действительно, на СТМ-изображении фазы R1 присутствуют два типа объектов, образованных атомами йода. Первый объект — это квадрат из четырех атомов йода, расположенных так же, как и в решетке $c(2 \times 2)$. Вторым объектом — это группа из семи атомов йода, в которой шесть атомов йода расположены

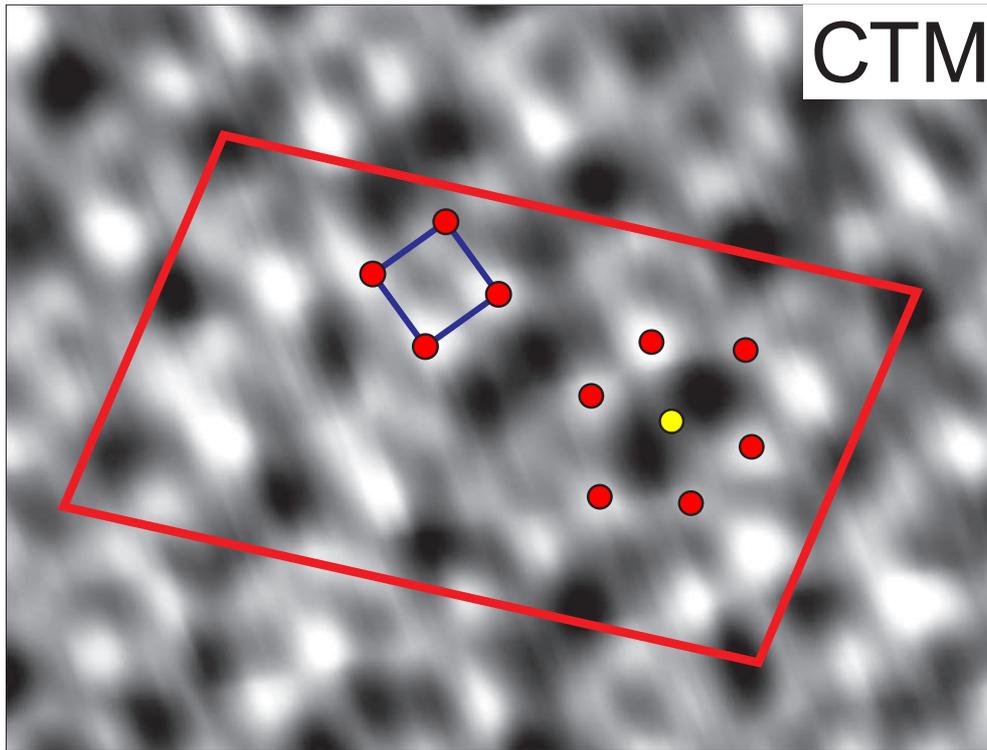


Рисунок 5.21. (а) СТМ-изображение ($46 \times 29 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = 1509 \text{ мВ}$), записанное с атомным разрешением, структуры R1 ($\theta = 0.42 \text{ МС}$). Элементарная ячейка наблюдаемой структуры выделена красным. Также выделены два элемента структуры, формируемые йодом: группа из четырех атомов йода (квадрат) и группа из семи атомов йода (шесть из них — на поверхности, один из них — в положении замещения)

в положении типа ямка, а один атом — в положении замещения (см. Рисунок 5.21). Отметим, что подобные объекты присутствуют на СТМ-изображениях следующих фаз: $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$ (см. Рисунок 5.19) и $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$ (см. Рисунок 5.20). Таким образом, можно говорить, что фаза R1 является промежуточной структурой, в которой реконструкция поверхности еще не была завершена.

5.4. Обсуждение

Результаты, представленные в данной главе, свидетельствуют о том, что система I/Ni(100) является одной из самых сложных среди систем галоген/металл [10, 18]. Фазовая диаграмма йода на поверхности Ni(100) оказывается довольно сложной (см. Рисунок 5.22) и отличается от тех диаграмм, которые были предло-

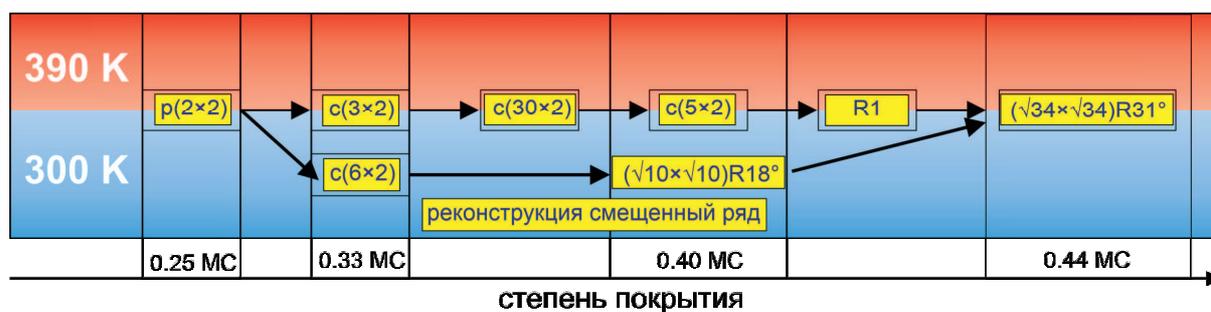


Рисунок 5.22. Схематическая диаграмма, суммирующая эволюцию хемосорбированных фаз йода на Ni (100) в зависимости от степени покрытия

жены ранее [15, 16, 58–60, 144–146].

Первая упорядоченная фаза, формируемая йодом на поверхности Ni(100), соответствует структуре $p(2 \times 2)$, $\theta = 0.25$ МС. Дальнейшее увеличение степени покрытия приводит к появлению дефектов внедрения — краудионов (объекты 'X' на Рисунке 5.2). Объединение данных дефектов приводит к образованию зигзагообразных петель (доменных стенок). Последующая адсорбция йода приводит к увеличению размера петли одновременно с увеличением длины доменной стенки. Данный результат объясняет переход от однородной фазы $p(2 \times 2)$ к полосатым $c(3 \times 2)$ и $c(6 \times 2)$ фазам. Аналогичный механизм сжатия соразмерной решетки обнаружен для системы I/Ni(110) [134]. При степени покрытия равной 0.27 МС фаза $p(2 \times 2)$ оказывается разбита зигзагообразными цепочками на маленькие домены (см. Рисунок 5.2 (б)). Эта фаза соответствует диффузной ДМЭ-картине (см. Рисунок 5.1 (б)) и может быть охарактеризована как жидкая фаза (аналогичный вывод сделан для системы I/Cu(100) [192]). В случае системы I/Cu(100) жидкая фаза с зигзагообразными цепочками не видна в СТМ при комнатной температуре. Это может свидетельствовать о большей подвижности атомов йода на поверхности Cu(100), чем на поверхности Ni(100).

Ранее, согласно работе Вудрафа и др. [15], считалось, что максимально-плотной фазой йода является фаза $c(2 \times 2)$. Данный вывод был сделан при анализе соответствующих ДМЭ-картин. Однако, мы установили, что формирование фазы $c(2 \times 2)$, соответствующей $\theta = 0.5$ МС, не происходит на поверхности Ni(100)

ни при каких условиях. Рассмотрим причину появления рефлексов в положениях $c(2 \times 2)$ на ДМЭ-картинах. Согласно результатам нашей работы, ДМЭ-картины фаз $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$, R1 и R2 содержат рефлексы в положениях $c(2 \times 2)$. Мы считаем, что каждый из малых разориентированных доменов фазы R2, образуемых при степенях покрытия близких к степени покрытия насыщенного монослоя йода при комнатной адсорбции йода, вносит вклад в интенсивность рефлексов $c(2 \times 2)$. В тоже время многочисленные, более слабые, рефлексы, характерные для упорядоченной фазы R2 (см. Рисунок 5.1 (з)), оказываются менее интенсивными и не проявляются на ДМЭ-картине.

Фазы R2 $((\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ)$ и R1, обнаруженные в данной работе, соответствуют хемосорбированным фазам, а не специфическим, соразмерным фазам йодидам никеля, как предполагалось ранее в работе Джонса и др. [16]. Фазы R2 и R1 можно отнести к одному семейству структур и объяснить реконструкцией поверхности Ni(100). Действительно, данные фазы содержат одинаковые структурные элементы из атомов йода (см. Рисунок 5.20 и Рисунок 5.21). Отметим, что структура $\begin{pmatrix} 7 & -5 \\ 3 & 5 \end{pmatrix}$, обнаруженная Джонсом и др. [16], также принадлежит к данному семейству, так как её можно определить, используя структурные элементы, совпадающие со структурными элементами фаз R2 и R1.

Формирование заданной структуры на поверхности Ni(100) определяется балансом между потенциалом подложки, взаимодействием атомов йода друг с другом и температурой. Установлено, что сценарий фазового перехода в слое йода зависит от температуры. Так, адсорбция йода при повышенных температурах (390 К) приводит к формированию равновесных структур на поверхности, а при комнатных температурах (300 К) — к формированию неравновесных структур. Действительно, согласно нашим данным, при комнатной адсорбции на поверхности могут формироваться несколько структур ($c(3 \times 2)$, $c(6 \times 2)$, $c(12 \times 2)$), соответствующих степени покрытия $\theta \approx 0.33$ МС и отличающихся расположением зигзагообразных цепочек друг относительно друга. В то же время адсорбция при повышенных

температурах приводит к формированию единственной фазы $c(3 \times 2)$, которая, как следует из ТФП-расчетов, является энергетически более выгодной среди других фаз (см. Рисунок 5.15). Подобная ситуация реализуется и при степени покрытия $\theta = 0.40$ МС. Данному значению θ соответствуют две фазы, наблюдаемые на поверхности методом СТМ: $c(5 \times 2)$ и $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$. Согласно ТФП-расчетам, $c(5 \times 2)$ и $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$ фазы имеют почти одинаковые энергии адсорбции. Однако с учетом того, что фаза $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$ переходит в фазу $c(5 \times 2)$ при нагревании до температуры 400 К, то мы считаем фазу $c(5 \times 2)$ более стабильной.

Адсорбция йода при повышенных температурах приводит к фазовому переходу $c(3 \times 2) \rightarrow c(5 \times 2)$. Данный переход оказывается непрерывным, т. е. фазовым переходом второго рода. В этом случае, по мере увеличения степени покрытия, атомы йода движутся вдоль направления $\langle 110 \rangle$, образуя более плотные фазы. Например, фаза $c(3 \times 2)$, соответствующая $\theta \approx 0.33$ МС, образована из хорошо упорядоченных зигзагообразных цепочек. В то же время фаза $c(5 \times 2)$, $\theta = 0.40$ МС, оказывается близка к одноосно-сжатой квазигексагональной структуре.

Альтернативный фазовый переход, происходящий в диапазоне степеней покрытия $0.33 \geq \theta \geq 0.40$ МС, наблюдается в системе в случае адсорбции йода при комнатной температуре (300 К) и связан с переходом из фазы $c(6 \times 2)$ в фазу $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$. Механизм сжатия фазы $c(6 \times 2)$ связан с образованием сверхплотных доменных стенок, состоящих из четырех атомов йода (см. Рисунок 5.18). Адсорбция йода приводит к уменьшению расстояния между доменными стенками и в конечном счете к формированию фазы $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$.

Адсорбция свыше $\theta > 0.33$ МС йода при комнатной температуре также приводит к формированию областей с реконструкцией типа «смещенный ряд». Данная реконструкция представляет особый интерес для исследователей, поскольку это её первое экспериментальное наблюдение, которое вызвано воздействием галогена на поверхность металла. В зависимости от параметров адсорбции (температуры адсорбции, давления йода, температуры отжига поверхности) можно наблюдать упорядочение доменов реконструкции типа «смещенный ряд». Мы считаем, что

данная фаза является метастабильной и стабилизируется кинетикой адсорбции. Движущая сила реконструкции типа «смещенный ряд» — это стремление системы адсорбировать больше атомов йода на поверхность. В данном случае уплотнение слоя йода связано с тем, что атомы йода на участке реконструированной поверхности оказываются выше, чем атомы йода на участке не реконструированной поверхности.

После насыщения монослойного покрытия йода дальнейшая адсорбция йода приводит к росту пленки йодида никеля (NiI_2). В процессе изучения её роста возникает вопрос о наличии или отсутствии интерфейсного слоя между йодидом никеля и поверхностью $\text{Ni}(100)$. Анализ структуры муара СТМ-изображений йодида никеля позволяет ответить на данный вопрос. Ранее мы показали, что интерфейсный слой отсутствует в случае роста пленки йодида никеля на поверхности $\text{Ni}(111)$, а в случае системы $\text{I}/\text{Ni}(110)$ интерфейс присутствует и имеет структуру насыщенного монослоя йода. При исследовании системы $\text{I}/\text{Ni}(100)$ мы не смогли получить СТМ-данные, содержащие муарову сверхструктуру, вероятно, вследствие частичного отщепления слоя йодида никеля от подложки (см. Рисунок 5.7). Поэтому, мы не можем однозначно утверждать, каким образом растёт йодид никеля. Однако, сравнивая данные оже-спектроскопии, полученные для систем $\text{I}/\text{Ni}(111)$, $\text{I}/\text{Ni}(110)$ и $\text{I}/\text{Ni}(100)$ можно сделать предположения о наличии или отсутствии интерфейсного слоя. В случае системы $\text{I}/\text{Ni}(111)$, в которой интерфейсный слой отсутствует, отношение (η) оже-пику для сплошной пленки йодида никеля равно 0.44. Данное значение можно использовать в качестве эталона концентрации йода в пленке йодида никеля. В случае системы $\text{I}/\text{Ni}(110)$, в которой интерфейсный слой присутствует и имеет структуру насыщенного монослоя йода, отношение (η) сплошной пленки йодида никеля равно 1 (из-за вклада интерфейсного слоя). Таким образом, существует порог $\eta \approx 0.44$, который можно использовать для качественного определения наличия или отсутствия интерфейсного слоя. Поскольку в системе $\text{I}/\text{Ni}(100)$ сплошной пленке йодида никеля соответствует $\eta \approx 1$, то можно сделать вывод, что рост йодида никеля происходит от интерфейсного слоя. На роль интер-

фейсного слоя может претендовать фаза $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$. Также имеется соответствие между ориентацией и структурой йодида никеля и фазой $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$ (см. Рисунок 5.6).

5.5. Заключение к Главе 5

Основные выводы:

1. Экспериментально установлено, что фаза $c(2 \times 2)$ не образуется на поверхности Ni(100). Сложные ДМЭ-картины, связанные в ранних работах со специфическим соразмерным слоем йодида никеля, объясняются реконструкциями поверхности, в которых кратчайшее расстояние I—I составляет не менее 3.7 Å.
2. Согласно ТФП-расчетам, атомы йода в большинстве хемосорбированных структур (кроме $p(2 \times 2)$) занимают различные адсорбционные центры в элементарной ячейке. Этот факт объясняет трудности интерпретации данных, полученных методом SEXAFS [58, 144].
3. Адсорбция йода при комнатной температуре (300 К) приводит к формированию на поверхности метастабильных фаз ($c(6 \times 2)$, $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$), а адсорбция йода при повышенной температуре (390 К) — к формированию равновесных структур ($c(3 \times 2)$, $c(5 \times 2)$).
4. Впервые в системах галоген/металл обнаружена реконструкция типа «смещенный ряд», вызванная воздействием молекулярного йода на поверхность Ni(100).
5. Поверхность островка йодида никеля описывается квазигексагональной структурой с параметрами решетки равными: 3.91 Å, 3.91 Å, 3.79 Å. Помимо атомной модуляции, на поверхности островка йодида никеля наблюдается неупорядоченная модуляция связанных колец, возникающая вследствие частичного отщепления слоя йодида никеля от подложки.

Результаты данной главы опубликованы в работе [193].

Заключение

В результате проведенных исследований *установлено*, что формирование хемосорбированного монослоя йода на всех трех базовых гранях никеля происходит через двумерные структурные фазовые переходы, включая участие как атомов адсорбата, так и атомов подложки.

В частности:

1. Сжатие соразмерной решетки йода ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-I на поверхности Ni(111), наблюдаемое при увеличении степени покрытия, приводит к формированию петлевых доменных стенок и их последующему упорядочению в линейные доменные стенки со структурой ($11 \times \sqrt{3}$)R30°.
2. Соразмерная решетка $c(2 \times 2)$ -I на поверхности Ni(110) переходит в частично-соразмерную решетку при увеличении степени покрытия йодом за счет непрерывного сжатия вдоль направления [110] с формированием петлевых доменных стенок и их последующей трансформации в линейные доменные стенки.
3. Фаза $c(2 \times 2)$ -I на поверхности Ni(100) не образуется. Сложные картины дифракции медленных электронов, интерпретируемые ранее наличием специфического соразмерного слоя йодида никеля, вызваны реконструкциями поверхности, в которых кратчайшее расстояние I—I составляет примерно 3.7 Å.
4. Адсорбция йода на поверхность Ni(100)- $p(2 \times 2)$ -I при комнатной температуре (300 К) приводит к формированию на поверхности метастабильных фаз $c(6 \times 2)$, ($\sqrt{10} \times \sqrt{10}$)R18°, а при повышенной температуре (390 К) — равновесных структур $c(3 \times 2)$ и $c(5 \times 2)$.
5. Впервые в системах галоген/металл обнаружена реконструкция типа «смещенный ряд», вызванная воздействием молекулярного йода на поверхность Ni(100).
6. Формирование двумерных островков NiI₂ на всех трех гранях никеля ((111),

(110), (100)) начинается у границ атомных ступеней. Последующая адсорбция йода приводит к агрегации островков и образованию сплошной пленки.

Одним из значимых результатов работы также является продемонстрированная возможность контролируемого роста двумерного монокристалла NiI_2 — нового магнитного полупроводника — при воздействии молекулярного йода на поверхность никеля. В зависимости от кристаллографической ориентации грани NiI_2 может быть отделенным от подложки монослоем йода ($\text{NiI}_2/\text{I}/\text{Ni}(110)$ и $\text{NiI}_2/\text{I}/\text{Ni}(100)$) или находиться непосредственно на подложке ($\text{NiI}_2/\text{Ni}(111)$).

Список сокращений и условных обозначений

ЭОС — электронная оже-спектроскопия

ТФП — теория функционала плотности

ДС — доменная стенка

ФО — фурье-образ

ДМЭ — дифракция медленных электронов

СТМ — сканирующая туннельная микроскопия

РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Список литературы

1. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit [Text] / Bevin Huang, Genevieve Clark, Efren Navarro-Moratalla [et al.] // *Nature (London)*. — 2017. — Vol. 546. — P. 7657.
2. Monolayer 1T-NbSe₂ as a mott insulator [Text] / Yuki Nakata, Katsuaki Sugawara, Ryota Shimizu [et al.] // *NPG Asia Materials*. — 2016. — Vol. 8. — P. 11.
3. Persistent charge-density-wave order in single-layer TaSe₂ [Text] / Hyejin Ryu, Yi Chen, Heejung Kim [et al.] // *Nano Letters*. — 2018. — Vol. 18. — P. 689–694.
4. Characterization of collective ground states in single-layer NbSe₂ [Text] / Miguel M. Ugeda, Aaron J. Bradley, Yi Zhang [et al.] // *Nature Physics*. — 2016. — Vol. 12. — P. 92–97.
5. Two-dimensional spintronics for low-power electronics [Text] / Xiaoyang Lin, Wei Yang, Kang L. Wang, Weisheng Zhao // *Nature Electronics*. — 2019. — Vol. 2. — P. 274–283.
6. *Li, H.* Intrinsic van der Waals magnetic materials from bulk to the 2D limit: New frontiers of spintronics [Text] / Hui Li, Shuangchen Ruan, Yu-Jia Zeng // *Advanced Materials*. — 2019. — Vol. 31. — P. 1900065.
7. Prospects and opportunities of 2D van der Waals magnetic systems [Text] / Meng-Chien Wang, Che-Chun Huang, Chi-Ho Cheung [et al.] // *Annalen der Physik*. — 2020. — Vol. 532. — P. 1900452.
8. *Burch, K. S.* Magnetism in two-dimensional van der Waals materials [Text] / Kenneth S. Burch, David Mandrus, Je-Geun Park // *Nature*. — 2018. — Vol. 563. — P. 47–52.
9. Prospects and opportunities of 2D van der waals magnetic systems [Text] / Meng-Chien Wang, Che-Chun Huang, Chi-Ho Cheung [et al.] // *Annalen der Physik*. — 2020. — Vol. 532. — P. 1900452.
10. *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.
11. Mechanical, electronic, and magnetic properties of NiX_2 X = Cl, Br, I layers [Text] / Min Lu, Qiushi Yao, Chuanyun Xiao [et al.] // *ACS Omega*. — 2019. — Vol. 4. — P. 5714–5721.
 12. *Kulish, V. V.* Single-layer metal halides MX_2 (X = Cl, Br, I): stability and tunable magnetism from first principles and monte carlo simulations [Text] / Vadym V. Kulish, Wei Huang // *J. Mater. Chem. C*. — 2017. — Vol. 5. — P. 8734–8741.
 13. *McGuire, M. A.* Crystal and magnetic structures in layered, transition metal dihalides and trihalides [Text] / Michael A. McGuire // *Crystals*. — 2017. — Vol. 5. — P. 121.
 14. *Botana, A. S.* Electronic structure and magnetism of transition metal dihalides: bulk to monolayer [Text] / A. S. Botana, M. R. Norman // *Phys. Rev. Materials*. — 2019. — Vol. 3. — P. 044001.
 15. *Jones, R. G.* The adsorption of I_2 on $\text{Ni}\{100\}$ studied by AES, LEED and thermal desorption [Text] / R. G. Jones, D. P. Woodruff // *Vacuum*. — 1981. — Vol. 31. — P. 411–415.
 16. *Jones, R. G.* The formation of a surface iodide on $\text{Ni}(100)$ and adsorption of I_2 at low-temperatures [Text] / R. G. Jones, C. F. McConville, D. P. Woodruff // *Surf. Sci.* — 1983. — Vol. 127. — P. 424–440.
 17. *Miro, P.* An atlas of two-dimensional materials [Text] / P. Miro, M. Audiffred, T. Heine // *Chem. Soc. Rev.* — 2014. — Vol. 43. — P. 6537–6554.
 18. *Jones, R. G.* Halogen adsorption on solid surfaces [Text] / R. G. Jones // *Prog. Surf. Sci.* — 1988. — Vol. 27. — P. 25–160.
 19. *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.
 20. *Serafin, J.* Surface science and the silver-catalyzed epoxidation of ethylene: an

- industrial perspective [Text] / J.G Serafin, A.C Liu, S.R Seyedmonir // *J. Mol. Catal. A: Chem.* — 1998. — Vol. 131. — P. 157–168.
21. *Kolasinski, K. W.* Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience [Text] / Kurt W. Kolasinski. — [S. l.] : John Wiley & Sons, Ltd, 2012. — 556 pages.
 22. *Nakakura, C. Y.* Bromine adsorption, reaction, and etching of Cu(100) [Text] / C. Y. Nakakura, E. I. E.I. Altman // *Surf. Sci.* — 1997. — Vol. 370. — P. 32–46.
 23. *Ma, Z.* Organic chemistry on solid surfaces [Text] / Zhen Ma, Francisco Zaera // *Surf. Sci. Reports.* — 2006. — Vol. 61. — P. 229 – 281.
 24. *Bent, B. E.* Mimicking aspects of heterogeneous catalysis: Generating, isolating, and reacting proposed surface intermediates on single crystals in vacuum [Text] / Brian E. Bent // *Chem. Rev.* — 1996. — Vol. 96. — P. 1361–1390.
 25. *Gan, J.* Adsorption and catalytic decomposition of methyl bromide and methyl iodide on activated carbons [Text] / J. Gan, N. E. Megonnell, S. R. Yates // *Atmos. Environ.* — 2001. — Vol. 35. — P. 941 – 947.
 26. Catalytic oxidation of methyl bromide using ruthenium-based catalysts [Text] / Xiaolong Liu, Junlin Zeng, Jian Wang [et al.] // *Catal. Sci. Technol.* — 2016. — Vol. 6. — P. 4337–4344.
 27. *Livneh, T.* The chemistry of CH₃Cl and CH₃Br on Ru(001) [Text] / T. Livneh, M. Asscher // *Langmuir.* — 1998. — Vol. 14. — P. 1348–1354.
 28. LEED study of chlorine chemisorption on the silver (111) surface [Text] / G. Rovida, F. Pratesi, M. Maglietta, E. Ferroni // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1974. — Vol. 13, no. S2. — P. 117–120.
 29. *Rovida, G.* Chlorine monolayers on the low-index faces of silver [Text] / G. Rovida, F. Pratesi // *Surf. Sci.* — 1975. — Vol. 51. — P. 270–282.
 30. *Gerenser, L.* Study of chemisorption on silver surfaces using ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) [Text] / L.J. Gerenser, R.C. Baetzold // *Surf. Sci.* — 1980. — Vol. 99. — P. 259 – 268.
 31. *Veremeenko, M. D.* / M. D. Veremeenko, I. F. Alenchikova, V. I. Nefedov //

- Poverhnost.* — 1985. — Vol. 5. — P. 123.
32. *Bauschlicher, C. W.* p(2×2) and c(2×2) coverages of Cl and F on Ni(100), a comparison with O and S on Ni(100) [Text] / Charles W. Bauschlicher // *Chem. Phys. Lett.* — 1985. — Vol. 118. — P. 395–400.
 33. *Siegbahn, P. E. M.* A theoretical study of atomic fluorine chemisorption on the Ni(100) surface [Text] / Per E. M. Siegbahn, Lars G. M. Pettersson, Ulf Wahlgren // *J. Chem. Phys.* — 1991. — Vol. 94. — P. 4024–4030.
 34. *Erley, W.* Chlorine adsorption on Ni(111) [Text] / W. Erley, H. Wagner // *Surf. Sci.* — 1977. — Vol. 66. — P. 371–375.
 35. G. Dagoury, D. Vligner, M.C. Paul, J.Rousseau // Proceedings of the seventh International Vacuum Congress and the third International Conference on Solid Surfaces of the International Union for Vacuum Science, Technique and Applications / Ed. by et al. R. Dobrozemsky. — Congress Centre Hofburg, Vienna, Austria : [s. n.], 1977. — September. — P. 1093.
 36. Surface structure of Cl/Ni(111) determined by surface EXAFS spectroscopy and soft X-ray standing-wave method [Text] / M. Funabashi, T. Yokoyama, Y. Takata [et al.] // *Surf. Sci.* — 1991. — Vol. 242. — P. 59–64.
 37. Study of surface exafs and x-ray standing-wave absorption profiles for ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Cl/Ni(111) [Text] / M. Funabashi, Y. Kitajima, T. Yokoyama [et al.] // *Physica B.* — 1989. — Vol. 158. — P. 664–665.
 38. Site-selective adsorption of Cl atoms on Ni(111) studied by back-reflection x-ray standing-wave method [Text] / Y. Takata, H. Sato, S. Yagi [et al.] // *Surf. Sci.* — 1992. — Vol. 265. — P. 111–117.
 39. Surface structure of ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Cl/Ni(111) determined using low-temperature angle-resolved photoemission extended fine structure [Text] / Li-Qiong Wang, Z. Hussain, Z. Q. Huang [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1991. — Vol. 44. — P. 13711–13719.
 40. *Doll, K.* Density functional study of ni bulk, surfaces and the adsorbate systems Ni(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Cl, and Ni(111)-(2×2)-K [Text] / K. Doll // *Surf. Sci.* —

2003. — Vol. 544. — P. 103–120.
41. 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.
 42. Kiskinova, M. Modification of chemisorption properties by electronegative adatoms: H₂ and CO on chlorided, sulfided, and phosphided Ni(100) [Text] / Maya Kiskinova, D.Wayne Goodman // *Surf. Sci.* — 1981. — Vol. 108. — P. 64–76.
 43. Matsudaira, T. LEED and angle-resolved AES studies on Si-, P-, and Cl-adsorbed Ni(100) surfaces [Text] / T. Matsudaira, M. Onchi // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1979. — Vol. 12. — P. 3381–3387.
 44. Upton, T. H. Chemisorption of H, Cl, Na, O, and S atoms on Ni(100) surfaces: A theoretical study using Ni₂₀ clusters [Text] / Thomas H. Upton, William A. Goddard III // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* — 1981. — Vol. 10. — P. 261–296.
 45. Surface reactivity as revealed by photoelectron spectroscopy [Text] / C. T. Au, A. F. Carley, M. W. Roberts [et al.] // *Philos. Trans. Royal Soc. A.* — 1986. — Vol. 318. — P. 61–79.
 46. Erley, W. Chlorine adsorption on the (110) faces of Ni, Pd and Pt [Text] / W. Erley // *Surf. Sci.* — 1982. — Vol. 114. — P. 47–64.
 47. Coadsorption of chlorine and oxygen on nickel: inhibitor effects [Text] / Shuxian Zhuang, Minrong Ji, Jianxin Wu, Wandelt Klaus // *Surf. Sci.* — 1991. — Vol. 251-252. — P. 759–762.
 48. 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.
 49. Smoluchowski, R. Anisotropy of the electronic work function of metals [Text] / R. Smoluchowski // *Phys. Rev.* — 1941. — Vol. 60. — P. 661–674.
 50. 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.
51. 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.
52. *Dowben, P. A.* Angle-resolved photoemission from bromine chemisorbed on Ni(100) [Text] / P. A. Dowben, Y. Sakisaka, T. N. Rhodin // *J. Vac. Sci. Technol.* — 1985. — Vol. 3. — P. 1855–1859.
53. 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.
54. 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.
55. Formation of an ordered structure of iodine adsorbed on Ni(111) and the anodic dissolution processes: in-situ stm study [Text] / P. Muller, S. Ando, T. Yamada, K. Itaya // *J. Electroanal. Chem.* — 1999. — Vol. 467. — P. 282 – 290.
56. *Myli, K. B.* Atomic iodine desorption from single crystal nickel surfaces [Text] / K. B. Myli, V. H. Grassian // *Langmuir.* — 1995. — Vol. 11. — P. 849–852.
57. *Myli, K. B.* Reactions of trifluoromethyl iodide on Ni(100) [Text] / K. B. Myli, V. H. Grassian // *J. Phys. Chem. A.* — 1995. — Vol. 99. — P. 1498–1504.
58. A surface EXAFS study of a surface iodide phase on Ni(100) [Text] / R. G. Jones, S. Ainsworth, M. D. Crapper [et al.] // *Surf. Sci.* — 1985. — Vol. 152. — P. 443–452.
59. 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.
60. Core level photoemission-study of the adsorption of iodine on Ni(100) [Text] / C. Somerton, C. F. McConville, D. P. Woodruff, R. G. Jones // *Surf. Sci.* — 1984. — Vol. 136. — P. 23–40.

61. A SEXAFS study of iodine on Ni{100}: The surface iodide phase [Text] / Robert G. Jones, S. Ainsworth, M. D. Crapper [et al.] // EXAFS and Near Edge Structure III / Ed. by Keith O. Hodgson, Britt Hedman, James E. Penner-Hahn. — Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1984. — P. 258–260.
62. *McConville, C.* Valence band photoemission study of iodine adsorption on Ni100 [Text] / C.F. McConville, D.P. Woodruff // *Surf. Sci.* — 1985. — Vol. 152-153. — P. 434–442.
63. *Antoci, S.* Determination of the self-consistent band structure of CrCl₃, CrBr₃, NiC₂, and NiBr₂ by the intersecting-spheres model [Text] / S. Antoci, L. Mihich // *Phys. Rev. B.* — 1978. — Vol. 18. — P. 5768–5774.
64. *Jongh, L. J.* Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds [Text] / L. J. Jongh. — The Netherlands : Kluwer Academic Press: Dordrecht, 1990. — 436 pages.
65. *Baenziger, N. C.* The structure of TiCl₂ [Text] / N. C. Baenziger, R. E. Rundle // *Acta Crystallogr.* — 1948. — Vol. 1, no. 5. — P. 274.
66. *Ehrlich, P.* Darstellung und kristallstruktur von titandibromid [Text] / Paul Ehrlich, Walter Gutsche, Hans-Joachim Seifert // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 1961. — Vol. 312, no. 1-2. — P. 80–86.
67. *Klemm, W.* Zur kenntnis der dihalogenide des titans und vanadins [Text] / Wilhelm Klemm, Ludwig Grimm // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 1942. — Vol. 249, no. 2. — P. 198–208.
68. *Villadsen, J.* Note on the crystal structure of vanadium dichloride [Text] / J. Villadsen // *Acta Chem. Scand.* — 1959. — Vol. 13. — P. 2146.
69. Magnetic structures and properties of VI₂ [Text] / S.R. Kuindersma, C. Haas, J.P. Sanchez, R. Al // *Solid State Commun.* — 1979. — Vol. 30, no. 6. — P. 403–408.
70. *Tornero, J. D.* Single crystal structure refinement of MnCl₂ [Text] / J. D. Tornero, J. Fayos // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* — 1990. — Vol. 192, no. 1-4. — P. 147–148.
71. *Wollan, E. O.* Neutron diffraction study of the magnetic properties of MnBr₂

- [Text] / E. O. Wollan, W. C. Koehler, M. K. Wilkinson // *Phys. Rev.* — 1958. — Vol. 110. — P. 638–646.
72. *Ferrari, A.* La struttura cristallina degli ioduri anidri dei metalli bivalenti. i. ioduri di cobalto, di ferro e di manganese [Text] / A. Ferrari, F. Giorgi // *Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* — 1929. — Vol. 10. — P. 522.
73. *Vettier, C.* The structure of FeCl_2 at high pressures [Text] / C. Vettier, W.B. Yelon // *J. Phys. Chem. Solids.* — 1975. — Vol. 36, no. 5. — P. 401–405.
74. *Haberecht, J.* Refinement of the crystal structure of iron dibromide, FeBr_2 [Text] / J. Haberecht, H. Borrmann, R. Kniep // *Z. Kristallogr. NCS.* — 2001. — Vol. 216, no. 1-4. — P. 544–544.
75. Magnetic structure of FeI_2 by neutron diffraction experiments [Text] / J. Gelard, A.R. Fert, P. Meriel, Y. Allain // *Solid State Communications.* — 1974. — Vol. 14, no. 2. — P. 187–189.
76. *Grimme, H.* The structure and colour of anhydrous cobalt chloride, CoCl_2 , at room and very low temperatures [Text] / H. Grimme, J. A. Santos // *Z. Kristallogr.* — 1934. — Vol. 88. — P. 136–141.
77. *Ferrari, A.* La struttura cristallina dei bromuri di metalli bivalenti [Text] / A. Ferrari, F. Giorgi // *Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* — 1929. — Vol. 9. — P. 1134.
78. *Ferrari, A.* Refinement of the crystal structure of NiCl_2 and of unit-cell parameters of some anhydrous chlorides of divalent metals [Text] / A. Ferrari, A. Braibanti, G. Bigliardi // *Acta Crystallogr.* — 1963. — Vol. 16. — P. 846–847.
79. *Nasser, J.* X-ray investigation of magnetostriction in NiBr_2 [Text] / J.A. Nasser, J.M. Kiat, R. Gabilly // *Solid State Commun.* — 1992. — Vol. 82. — P. 49–54.
80. *Ketelaar, J. A. A.* Die kristallstruktur des nickelbromids und -jodids. [Text] / J. A. A. Ketelaar // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* — 1934. — Vol. 88. — P. 26–34.
81. *Cisar, A.* The zirconium dichloride phase region. synthesis, structure, and photoelectron spectral studies of $3R\text{-ZrCl}_2$, $6T\text{-Zr}_{1.05}\text{Cl}_2$, and related phases [Text] / Alan Cisar, John D. Corbett, Richard L. Daake // *Inorg. Chem.* — 1979. — Vol. 18,

- no. 3. — P. 836–843.
82. Guthrie, D. H. Synthesis and structure of an infinite-chain form of ZrI_2 (α) [Text] / Dennis H. Guthrie, John D. Corbett // *J. Solid State Chem.* — 1981. — Vol. 37, no. 2. — P. 256–263.
83. Corbett, J. D. A second infinite-chain form of zirconium diiodide (β) and its coherent intergrowth with α -zirconium diiodide [Text] / John D. Corbett, Dennis H. Guthrie // *Inorg. Chem.* — 1982. — Vol. 21, no. 5. — P. 1747–1751.
84. Starr, C. The magnetic properties of the iron group anhydrous chlorides at low temperatures. I. Experimental [Text] / C. Starr, F. Bitter, A. R. Kaufmann // *Phys. Rev.* — 1940. — Vol. 58. — P. 977–983.
85. Busey, R. H. The heat capacity of anhydrous $NiCl_2$ from 15 to 300K. The anti-ferromagnetic anomaly near 52 K. entropy and free energy¹ [Text] / R. H. Busey, W. F. Giaque // *J. Am. Chem. Soc.* — 1952. — Vol. 74. — P. 4443–4446.
86. Neutron diffraction study of the commensurate and incommensurate magnetic structures of $NiBr_2$ [Text] / A. Adam, D. Billerey, C. Terrier [et al.] // *Solid State Commun.* — 1980. — Vol. 35. — P. 1–5.
87. Étude expérimentale du chlorure de nickel par rotation faraday et mesures magnétiques en champ statique et pulsé [Text] / J. De Gunzbourg, S. Papassimacopoulos, A. Miedan-Gros, Y. Allain // *J. Phys. Colloq.* — 1971. — Vol. 32. — P. C1–C125.
88. Pollard, R. J. Electronic and magnetic properties of ^{57}Fe in $NiCl_2$, $NiBr_2$, NiI_2 and CoI_2 from Mössbauer spectroscopy [Text] / R. J. Pollard, V. H. McCann, J. B. Ward // *J. Phys. C Solid State Phys.* — 1982. — Vol. 15. — P. 6807.
89. Optical and neutron diffraction study of the magnetic phase diagram of $NiBr_2$ [Text] / P. Day, A. Dinsdale, E. R. Krausz, D. J. Robbins // *J. Phys. C Solid State Phys.* — 1976. — Vol. 9. — P. 2481.
90. Day, P. Incommensurate spin structure in the low-temperature magnetic phase of $NiBr_2$ [Text] / P. Day, K. R. A. Ziebeck // *J. Phys. C Solid State Phys.* — 1980. — Vol. 13. — P. L523.
91. Neutron diffraction study and specific heat of antiferromagnetic NiI_2 [Text] /

- D. Billery, C. Terrier, N. Ciret, J. Kleinclauss // *Phys. Lett. A.* — 1977. — Vol. 61. — P. 138.
92. *Sanchez, J. P.* Magnetic and structural investigations on NiI_2 and COI_2 [Text] / J. P. Sanchez, Sjouke Romke Kuindersma, C. Haas // *Physica B.* — 1981. — Vol. 111. — P. 231–248.
93. *Wang, G.-C.* Physical realization of two-dimensional ising critical phenomena: Oxygen chemisorbed on the W(112) surface [Text] / G.-C. Wang, T.-M. Lu // *Phys. Rev. B.* — 1985. — Vol. 31. — P. 5918–5922.
94. *Tracy, J.* The kinetics of oxygen adsorption on the (112) and (110) planes of tungsten [Text] / J.C. Tracy, J.M. Blakely // *Surf. Sci.* — 1969. — Vol. 15, no. 2. — P. 257–276.
95. Classification of continuous order-disorder transitions in adsorbed monolayers [Text] / Eytan Domany, M. Schick, J. S. Walker, R. B. Griffiths // *Phys. Rev. B.* — 1978. — Vol. 18. — P. 2209–2217.
96. *Bak, P.* Commensurate phases, incommensurate phases and the devil's staircase [Текст] / P. Bak // *Rep. Prog. Phys.* — 1982. — Т. 45. — С. 587–629.
97. *Френкель, . И.* К теории пластической деформации. Ч. I [Текст] / Я. И. Френкель, Т. А. Конторова // *ЖЭТФ.* — 1938. — Т. 8, № 1. — С. 89–95.
98. *Frank, F. C.* One-dimensional dislocations. i. static theory [Text] / F. C. Frank, J. H. van der Merwe, Nevill Francis Mott // *Proc. R. Soc. Lond.* — 1949. — Vol. 198, no. 1053. — P. 205–216.
99. *Покровский, В. Л.* Теория двумерных низкоразмерных кристаллов [Текст] / В. Л. Покровский, А. Л. Талапов // *ЖЭТФ.* — 1980. — Т. 78. — С. 269 с.
100. *Chaikin, P. M.* Principles of Condensed Matter Physics [Text] / P. M. Chaikin, T. C. Lubensky. — Cambridge : Cambridge University Press, 1995. — 719 p.
101. *Bak, P.* Chapter 1 - principles of phase transitions in two-dimensional systems [Text] / Per Bak, Maya Paczuski // *Phase Transitions and Adsorbate Restructuring at Metal Surfaces* / Ed. by D.A. King, D.P. Woodruff. — [S. l.] : Elsevier, 1994. — Vol. 7 of *The Chemical Physics of Solid Surfaces.* — P. 1 – 33.

102. *Bak, P.* Theory of the structural phase transformations in tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) [Text] / Per Bak, V. J. Emery // *Phys. Rev. Lett.* — 1976. — Vol. 36. — P. 978–982.
103. Diffraction from domain wall systems [Text] / P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David, G. Comsa // *Phys. Rev. B.* — 1988. — Vol. 38. — P. 3918–3924.
104. Commensurate-incommensurate transitions in rare-gas monolayers adsorbed on graphite and in layered charge-density-wave systems [Text] / P. Bak, D. Mukamel, J. Villain, K. Wentowska // *Phys. Rev. B.* — 1979. — Vol. 19. — P. 1610–1613.
105. 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.
106. *Pokrovsky, V. L.* Conditions of existence and spectra of incommensurate lattices [Text] / V. L. Pokrovsky // *Solid State Commun.* — 1978. — Vol. 26, no. 2. — P. 77 – 79.
107. 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.
108. *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.
109. *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.
110. 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.
111. *Andryushechkin, B. V.* 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.
112. *Andryushechkin, B. V.* 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.
113. *Andryushechkin, B. V.* 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.
114. *Novaco, A. D.* Orientational epitaxy—the orientational ordering of incommensurate structures [Text] / Anthony D. Novaco, John P. McTague // *Phys. Rev. Lett.* — 1977. — Vol. 38. — P. 1286–1289.
115. *Shaw, C. G.* Observation of orientational ordering of incommensurate argon monolayers on graphite [Text] / Christopher G. Shaw, S. C. Fain, M. D. Chinn // *Phys. Rev. Lett.* — 1978. — Vol. 41. — P. 955–957.
116. *Calisti, S.* Orientational epitaxy of an incommensurate neon monolayer adsorbed on graphite [Text] / S. Calisti, J. Suzanne // *Surf. Sci.* — 1981. — Vol. 105. — P. L255–L259.
117. *Doering, D. L.* Orientational ordering in a strongly chemisorbed system: Na on Ru(001) [Text] / Dale L. Doering, Steve Semancik // *Phys. Rev. Lett.* — 1984. — Vol. 53. — P. 66–69.
118. *Aruga, T.* Rotational epitaxy of chemisorbed K monolayers on Cu(001) [Text] / Tetsuya Aruga, Hiroshi Tochiyama, Yoshitada Murata // *Phys. Rev. Lett.* — 1984. — Vol. 52. — P. 1794–1797.
119. *Jones, R. G.* Bromine adsorption on Cu(111) [Text] / R. G. Jones, M. Kadodwala // *Surf. Sci.* — 1997. — Vol. 370. — P. L219–L225.
120. *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.
121. *Cochran, S. A.* The chemisorption of iodine on gold [Text] / S. A. Cochran, H. H. Farrell // *Surf. Sci.* — 1980. — Vol. 95. — P. 359–366.

122. 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.
123. *Strandburg, K. J.* Two-dimensional melting [Text] / Katherine J. Strandburg // *Rev. Mod. Phys.* — 1988. — Vol. 60. — P. 161–207.
124. *Березинский, В. Л.* Разрушение дальнего порядка в одномерных и двумерных системах с непрерывной группой симметрии ii. квантовые системы [Текст] / В. Л. Березинский // *ЖЭТФ.* — 1971. — Т. 61, № 3. — С. 1144–1156.
125. *Kosterlitz, J. M.* Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems [Text] / J M Kosterlitz, D J Thouless // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1973. — Vol. 6, no. 7. — P. 1181–1203.
126. *Nelson, D. R.* Dislocation-mediated melting in two dimensions [Text] / David R. Nelson, B. I. Halperin // *Phys. Rev. B.* — 1979. — Vol. 19. — P. 2457–2484.
127. 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.
128. *Chui, S. T.* Grain-boundary theory of melting in two dimensions [Text] / S. T. Chui // *Phys. Rev. Lett.* — 1982. — Vol. 48. — P. 933–935.
129. *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.
130. 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.
131. 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.
132. Люксютов, И. Ф. Двумерные кристаллы [Текст] / И. Ф. Люксютов, А. Г. Наумовец, В. Л. Покровский. — Киев : Наукова Думка, 1988. — 220 с.
133. Bak, P. Chapter 14 - phase transitions on surfaces [Text] / P. Bak // *Chemistry and Physics of Solid Surfaces V* / Ed. by R. Vanselow, R. Howe. — [S. l.] : Springer, 1984. — Vol. 35 of *Springer Series in Chemical Physics.* — P. 317 – 337.
134. Komarov, N. S. Iodine adsorption on Ni(110): 2D-phase transitions and NiI₂ growth [Text] / Nikita S. Komarov, Tatiana V. Pavlova, Boris V. Andryushechkin // *J. Phys. Chem. C.* — 2019. — Vol. 123, no. 45. — P. 27659–27665.
135. Komarov, N. S. Iodine adsorption on Ni(111): STM and DFT study [Text] / N. S. Komarov, T. V. Pavlova, B. V. Andryushechkin // *Surf. Sci.* — 2016. — P. 112–119.
136. Young, A. P. Melting and the vector coulomb gas in two dimensions [Text] / A. P. Young // *Phys. Rev. B.* — 1979. — Vol. 19. — P. 1855–1866.
137. 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.
138. Incommensurate structures in a Ba/Mo(110) system: influence of temperature and frozen defects [Text] / E.V. Klimenko, E.M. Litvinova, I.F. Lyuksyutov [et al.] // *Surf. Sci.* — 1992. — Vol. 271, no. 1. — P. 244–252.
139. Dislocations and the commensurate-incommensurate transition in two dimensions [Text] / S. N. Coppersmith, Daniel S. Fisher, B. I. Halperin [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1982. — Vol. 25. — P. 349–363.
140. Lyuksyutov, I. F. On the melting of incommensurate structures [Text] / I. F. Lyuksyutov, V. L. Pokrovsky // *J. Phys. (Paris), Lett.* — 1982. — Vol. 43, no. 1. — P. 11–13.
141. Haldane, F. D. M. Phase diagrams of surface structures from bethe-ansatz solutions of the quantum sine-gordon model [Text] / F. D. M. Haldane, P. Bak,

- T. Bohr // *Phys. Rev. B.* — 1983. — Vol. 28. — P. 2743–2745.
142. Schulz, H. J. Phase transitions in monolayers adsorbed on uniaxial substrates [Text] / H. J. Schulz // *Phys. Rev. B.* — 1983. — Vol. 28. — P. 2746–2749.
143. Введение в физику поверхности [Текст] / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин [и др.]. — Москва : Наука, 2006. — 490 с.
144. A SEXAFS study of several surface phases of iodine adsorption on Ni{100}: II. The breakdown of Fourier filtering single shell analysis [Text] / R. G. Jones, S. Ainsworth, M. D. Crapper [et al.] // *Surf. Sci.* — 1987. — Vol. 179. — P. 442–452.
145. Core level photoemission-study of the adsorption of iodine on Ni(100) [Text] / C. Somerton, C. F. McConville, D. P. Woodruff, R. G. Jones // *Vacuum.* — 1983. — Vol. 33. — P. 858–859.
146. Woodruff, D. P. Geometrical and electronic structure of multiple surface phases: iodine on Ni(100) [Text] / D. P. Woodruff // *Appl. Surf. Sci.* — 1985. — Vol. 22/23. — P. 459–468.
147. Бригс, Д. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [Текст] / Д. Бригс, М. Сих. — Москва : Мир, 1987. — 600 с.
148. Childs, K. Handbook of Auger Electron Spectroscopy: A Book of Reference Data for Identification and Interpretation in Auger Electron Spectroscopy [Text] / K.D. Childs, C.L. Hedberg. — [S. l.] : Physical Electronics, 1995.
149. Zangwill, A. *Physics At Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge [Text] / A. Zangwill. — [S. l. : s. n.], 1988.
150. Davisson, C. The scattering of electrons by a single crystal of nickel [Text] / C. Davisson, L.H. Germer // *Nature.* — 1927. — Vol. 119. — P. 558–560.
151. Roberts, M. W. Chemistry of the metal-gas interface [Text] / M. W. Roberts, C. S McKee. — [S. l.] : Clarendon Press ; Oxford University Press, 1978.
152. Surface studies by scanning tunneling microscopy [Text] / G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel // *Phys. Rev. Lett.* — 1982. — Vol. 49. — P. 57–61.

153. *Binnig, G.* Scanning tunneling microscopy [Text] / G. Binnig, H. Rohrer // *Surface Science*. — 1985. — Vol. 152-153. — P. 17 – 26.
154. *Kuhnle, A.* Scanning Probe Techniques [Text] / Angelika Kuhnle, Michael Reichling // *Surface and Interface Science*. — [S. l.] : John Wiley and Sons, 2014. — P. 427 – 488.
155. 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.
156. *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.
157. *Hohenberg, P.* Inhomogeneous electron gas [Text] / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* — 1964. — Vol. 136. — P. B864–B871.
158. *Kohn, W.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects [Text] / W. Kohn, L. J. Sham // *Phys. Rev.* — 1965. — Vol. 140. — P. A1133–A1138.
159. *Bechstedt, F.* Many-Body Approach to Electronic Excitations: Concepts and Application [Text] / Friedhelm Bechstedt. — Berlin : Springer, 2014. — 596 p.
160. *Kresse, G.* *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals [Text] / G. Kresse, J. Hafner // *Phys. Rev. B*. — 1993. — Vol. 47. — P. 558–561.
161. *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.
162. *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.
163. *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.

164. *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.
165. *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.
166. *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.
167. *Vanpoucke, D. E. P.* Formation of pt-induced ge atomic nanowires on Pt/Ge(001): A density functional theory study [Text] / Danny E. P. Vanpoucke, Geert Brocks // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 77. — P. 241308.
168. *Tersoff, J.* Theory of the scanning tunneling microscope [Text] / J. Tersoff, D. R. Hamann // *Phys. Rev. B.* — 1985. — Vol. 31. — P. 805–813.
169. *Wyckoff, R. W.* Crystal Structures [Text] / R. W.G. Wyckoff. — [S. l. : s. n.], 1963.
170. *Andryushechkin, B. V.* 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.
171. 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.
172. *Jones, R. G.* The formation of a surface iodide on Ni(100) and adsorption of I₂ at low-temperature [Text] / R. G. Jones, Macconville C. F., D. P. Woodruff // *Surf. Sci.* — 1983. — Vol. 127. — P. 424–440.
173. Surface concentration dependent structures of iodine on Pd(110) [Text] / M. Gothelid, M. Tymczenko, W. Chow [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 2012. — Vol. 137. — P. 204703.
174. *Braun, O. M.* *The Frenkel-Kontorova Model: Concepts, Methods, and Applications*, Springer-Verlag, Berlin [Text] / O. M. Braun, Yu.S. Kivshar. — [S. l. : s. n.], 2004.

175. *Paneth, H. R.* The mechanism of self-diffusion in alkali metals [Text] / H. R. Paneth // *Phys. Rev.* — 1950. — Vol. 80. — P. 708–711.
176. STM investigations of CO coadsorption with O and with S on Ni(110) [Text] / P. Sprunger, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Lægsgaard.
177. Structure of the (2×1) carbidic carbon on Ni(110) [Text] / L. S. Caputi, A. Amoddeo, R. Tucci, L. Papagno // *Phys. Rev. B.* — 1991. — Vol. 44. — P. 1357–1359.
178. *Andryushechkin, B. V.* 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.
179. Structure and phase transitions of xenon monolayers on Cu(110) [Text] / P. Zeppenfeld, M. Buchel, J. Goerge [et al.] // *Surf. Sci.* — 1996. — Vol. 336. — P. 1–18.
180. Atomic-scale defects and electronic properties of a transferred synthesized MoS₂ monolayer [Text] / Ida Delač Marion, Davor Čapeta, Borna Pielić [et al.] // *Nanotechnology.* — 2018. — Vol. 29, no. 30. — P. 305703.
181. Mechanical, electronic, and magnetic properties of NiX₂ (X = Cl, Br, I) layers [Text] / Min Lu, Qiushi Yao, Chuanyun Xiao [et al.] // *ACS Omega.* — 2019. — Vol. 4, no. 3. — P. 5714–5721.
182. Observation of a novel nucleation mechanism at step edges: LiF molecules on Ag(111) [Text] / D. Farías, K.-F. Braun, S. Fölsch [et al.] // *Surf. Sci.* — 2000. — Vol. 470. — P. L93 – L98.
183. *Besenbacher, F.* Oxygen chemisorption on metal surfaces: General trends for Cu, Ni and Ag [Text] / F. Besenbacher, J. K. Nørskov // *Prog. Surf. Sci.* — 1993. — Vol. 44. — P. 5 –66.
184. *Bu, H.* Oxygen induced added-row reconstruction of the Ni(100) surface [Text] / H. Bu, C. D. Roux, J. W. Rabalais // *J. Chem. Phys.* — 1992. — Vol. 97. — P. 1465–1470.
185. Surface reconstruction of Cu(110) induced by oxygen chemisorption [Text] / F. Jensen, F. Besenbacher, E. Lægsgaard, I. Stensgaard // *Phys. Rev. B.* — 1990. — Vol. 41. — P. 10233–10236.

186. *Tanaka, H.* Oxygen-induced reconstruction of the Pd(110) surface: an STM study [Text] / Hiroyuki Tanaka, Jun Yoshinobu, Maki Kawai // *Surf. Sci.* — 1995. — Vol. 327. — P. L505–L509.
187. Pt(100) quasihexagonal reconstruction: A comparison between scanning tunneling microscopy data and effective medium theory simulation calculations [Text] / G. Ritz, M. Schmid, P. Varga [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1997. — Vol. 56. — P. 10518–10525.
188. The shifted-row reconstruction of $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ [Text] / M. Schmid, A. Biedermann, S.D. Böhmig [et al.] // *Surf. Sci.* — 1994. — Vol. 318. — P. 289–298.
189. Segregation and reconstructions of $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ [Text] / W. Hebenstreit, G. Ritz, M. Schmid [et al.] // *Surf. Sci.* — 1997. — Vol. 388. — P. 150–161.
190. Interaction of oxygen with PtRh(100) studied with STM [Text] / P.T. Wouda, M. Schmid, W. Hebenstreit, P. Varga // *Surf. Sci.* — 1997. — Vol. 388. — P. 63–70.
191. A quantitative LEED analysis of the oxygen-induced $p(3 \times 1)$ reconstruction of $\text{Pt}_{25}\text{Rh}_{75}(100)$ [Text] / M. Sporn, E. Platzgummer, E.L.D. Gruber [et al.] // *Surf. Sci.* — 1998. — Vol. 416. — P. 384–395.
192. 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.
193. *Komarov, N. S.* New atomic-scale insights into the I/Ni(100) system: phase transitions and growth of an atomically thin NiI_2 film [Text] / N. S. Komarov, T. V. Pavlova, B. V. Andryushechkin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2021. — Vol. 23. — P. 1896–1913.

Благодарности

В первую очередь автор благодарит своего научного руководителя Андришечкина Бориса Владимировича за предоставленную тему исследования, постоянное внимание к работе, интересные дискуссии, переданный опыт и терпение.

Автор благодарен Ельцову Константину Николаевичу за ценные рекомендации, непрестанный интерес к научной работе автора и предоставленную возможность заниматься экспериментальными исследованиями на уникальном оборудовании. Огромную благодарность автор выражает Владимиру Михайловичу Шевлюге за полезные дискуссии, продуктивное сотрудничество, помощь в модернизации экспериментального оборудования. Отдельно автор выражает благодарность Павловой Татьяне Витальевне за неоценимую помощь в освоении методики теоретических расчетов, многочисленные полезные замечания и обсуждения. Искреннюю благодарность автор выражает Ольге Владимировне Поруновой за помощь и поддержку в работе.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность сотрудникам отдела технологий и измерений атомного масштаба ЦЕНИ ИОФ РАН: Андрею Николаевичу Климову, Владимиру Юрьевичу Юрову, Александру Александровичу Веденееву, Станиславу Леонидовичу Коваленко.

Автор благодарен всем преподавателям кафедры лазерных систем и структурированных материалов факультета проблем физики и энергетики МФТИ и аспирантуры ИОФ РАН за интересные лекции и семинары.

В заключение автор выражает отдельную благодарность своей семье, близким и друзьям за поддержку и полезные советы.