

На правах рукописи

Андрюшечкин Борис Владимирович

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

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в *Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН)*

Официальные оппоненты:

Ведущая организация:

Защита состоится «_____» _____ 2019 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 002.063.02 при Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН по адресу: 119991, г. Москва, ул. Вавилова 38, корп. 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, <http://www.gpi.ru/disser/compet.php>.

Автореферат разослан «_____» _____ 2019 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета

тел. +7 (499) 503-87-77, доб. 3-94

Макаров Вячеслав Петрович

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

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

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

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

Степень разработанности темы исследования

Традиционно исследования фазовых переходов на поверхности проводились в пленках благородных газов, физсорбированных на металлах или графите с использованием различных дифракционных методов. Данный подход был связан с тем, что взаимодействие адсорбата с подложкой могло бы быть описано достаточно просто (например, с использованием потенциала Леннарда-Джонса), что и позволяло строить теоретические модели фазовых переходов. Поэтому для физсорбированных систем существует большое количество теоретических исследований [1, 2], которые можно сопоставить с экспериментальными данными. В

частности, было установлено, что фазовый переход из соразмерной (С) в несо-размерную (Н) фазу происходит через образование доменных стенок (ДС). При этом области с соразмерной фазой оказываются разделенными полосами или гексагональной сеткой несо-размерной фазы («доменными стенками») с плотностью атомов выше или ниже, чем в соразмерной области. Первые экспериментальные свидетельства существования доменных стенок были получены для следующих систем: Kr/Graphite [5], Xe/Pt(111) [6], H₂/Graphite [7].

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

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

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

Цели и задачи диссертационной работы

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

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

1. Установление детальной атомной структуры всех поверхностных фаз, формируемых на поверхности металлов при адсорбции галогенов до, во время и после

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

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

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

Научная новизна

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

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

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

4. Впервые установлено, что формирование субмонослойных структур из атомов галогенов на гранях Au(111), Ag(111) и Cu(111) (одноатомные цепочки и нанопоры) обусловлено непрямыми взаимодействиями через подложку (как электронными, так и упругими).

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

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

Теоретическая и практическая значимость

Полученные в работе результаты имеют фундаментальное значение для понимания адсорбции атомов на поверхности металлов. Они расширяют знание о структурах, образующихся при субмонослойных степенях покрытия, что имеет

особое значение для понимания механизмов роста тонких пленок и островков различной размерности (0D, 1D, 2D).

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

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

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

Результаты работы могут быть использованы в ведущих научных центрах, занимающихся исследованием поверхности на атомном уровне, включая исследования механизмов гетерогенного катализа.

Методология и методы исследования

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

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

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

Положения, выносимые на защиту:

1. Механизм сжатия соразмерной решетки ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° через формирование сверхплотных линейных доменных стенок является общим для фазового перехода «соразмерная-несоразмерная фаза» в слое галогенов на грани (111) г.ц.к. металлов. Зарождение и рост доменных стенок может происходить за счет конденсации дефектов внедрения – краудионов.

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

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

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

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

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

Достоверность полученных результатов

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

Апробация работы

Материалы, включенные в диссертацию, докладывались на семинарах ИОФ РАН, Университета Флоренции, Италия (2009), Университета Лотарингии, Франция (2007, 2008, 2009, 2011, 2014); 1-й и 2-й Международных школах по физике поверхности «Технологии и измерения атомного масштаба» (SSS-TMAS) (Великий Новгород - 2011, Хоста - 2012); 3-й Международной конференции по физике низкоразмерных систем (PLDS-3) (Черноголовка - 2003); 19, 22, 24, 25,

26, 28-й Европейских конференциях по физике поверхности (ECOSS-19, Мадрид 2000; ECOSS-22, Прага 2003; ECOSS-24, Париж 2006; ECOSS-25, Ливерпуль 2008; ECOSS-26, Парма 2009; ECOSS-28, Вроцлав 2011); 19-м Международном вакуумном конгрессе (IVC) (Париж, Франция - 2013); 16-й Международной конференции по твердотельным пленкам и поверхностям (ICSFs) (Генуя, Италия - 2012); 51 и 52-й научных конференциях МФТИ (Долгопрудный - 2008, 2009); Коллоквиуме «Дни поверхностей и интерфейсов» (JSI 2009) (Нанси, Франция - 2009); Международном семинаре «Статистическая физика и низкоразмерные системы» (SPLDS) (Нанси, Франция - 2007, 2008, 2009); 20-й Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (Новосибирск - 2010); Школе-конференции «Практический курс расчетов молекулярных структур из первых принципов: к пониманию свойств и функций материалов из первых принципов» (Берлин, Германия - 2009); Всероссийских семинарах по зондовой микроскопии (Н.Новгород - 2001, 2002, 2003, 2005); 11–17-м Международных симпозиумах «Нанозифика и наноэлектроника» (Н. Новгород - 2007–2013); На международном семинаре «Оптика поверхности и интерфейсов-99» (Сент-Максим, Франция - 1999); 19-й Европейской конференции по кристаллографии (ЕСМ-19) (Нанси, Франция - 2000); 3-й Международной научно-технической конференции «Электроника и информатика – XXI век» (Зеленоград - 2000); 14-й Международной конференции по атомно-контролируемым поверхностям, интерфейсам и наноструктурам (ACSIN) (Санкт-Петербург - 2011); Конкурсе научных работ ИОФ РАН (диплом победителя конкурса, Москва, Россия - 2010).

Публикации

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

Личный вклад автора

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

Структура и объем диссертации

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

Содержание работы

Во Введении обосновывается актуальность и научная новизна проблем, решаемых в работе. Сформулированы цели работы и приведены основные положения, выносимые на защиту, показана научная и практическая ценность, а также представлены сведения о публикациях и структуре диссертации.

В Первой главе представлен обзор литературы по проблеме фазовых переходов в адсорбированных слоях. Описаны общие закономерности взаимодействия адсорбированных атомов на поверхности твердого тела и рассмотрены возможные сценарии фазовых переходов в двумерных системах. Приводится классификация фазовых переходов на поверхности.

Показано, что системы «галоген/металл» являются удобными модельными системами для изучения фазовых переходов в монослоях. Описаны основные закономерности и проблемы формирования соразмерных и несоизмерных структур из атомов галогенов на поверхности металлов.

На основании анализа литературы сформулированы направления исследований и обоснован выбор модельных систем, представленных в диссертации.

Во Второй главе представлено описание экспериментальных и теоретических методик, использованных в работе, приведены схемы экспериментальных установок, описаны использованные образцы, а также указаны способы их подготовки. Для описания сложных атомных систем в работе использовался комплексный набор экспериментальных методик (сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), дифракция медленных электронов (ДМЭ), электронная оже-спектроскопия (ЭОС)) в комбинации с расчетами в рамках теории функционала плотности (ТФП). Все эксперименты по адсорбции и подготовка образцов проводились в условиях сверхвысокого вакуума. Степень покрытия (θ) определялась как отношение числа атомов адсорбата к числу атомов подложки в пределах одной элементарной ячейки и измерялась в монослоях (МС).

В Третьей главе представлены результаты исследований субмонослойной стадии адсорбции галогенов на поверхности г.ц.к. металлов.

Отмечается, что субмонослойные покрытия галогенов на металлах изучены недостаточно, ввиду того, что такого рода исследования должны проводиться при низких температурах с использованием низкотемпературного сканирующего туннельного микроскопа.

Раздел 3.1 посвящен исследованию начальной стадии адсорбции хлора ($\theta < 0.33(3)$ МС) на поверхность Au(111). Установлено, что адсорбция хлора приводит к разрушению исходной реконструкции Au(111)-(22 \times $\sqrt{3}$), при этом хлор образует характерные цепочечные структуры при $\theta < 0.02$ МС (Рисунок 1). Межатомные расстояния Cl–Cl в цепочечных структурах оказываются аномально малыми (3.8 Å) по сравнению с межатомными расстояниями (5 Å) в структуре ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, соответствующей более высокой степени покрытия (0.33(3) МС). Места адсорбции атомов хлора периодически меняются между положением типа г.ц.к. и мостиковым положением. Согласно проведенным вычислениям методом

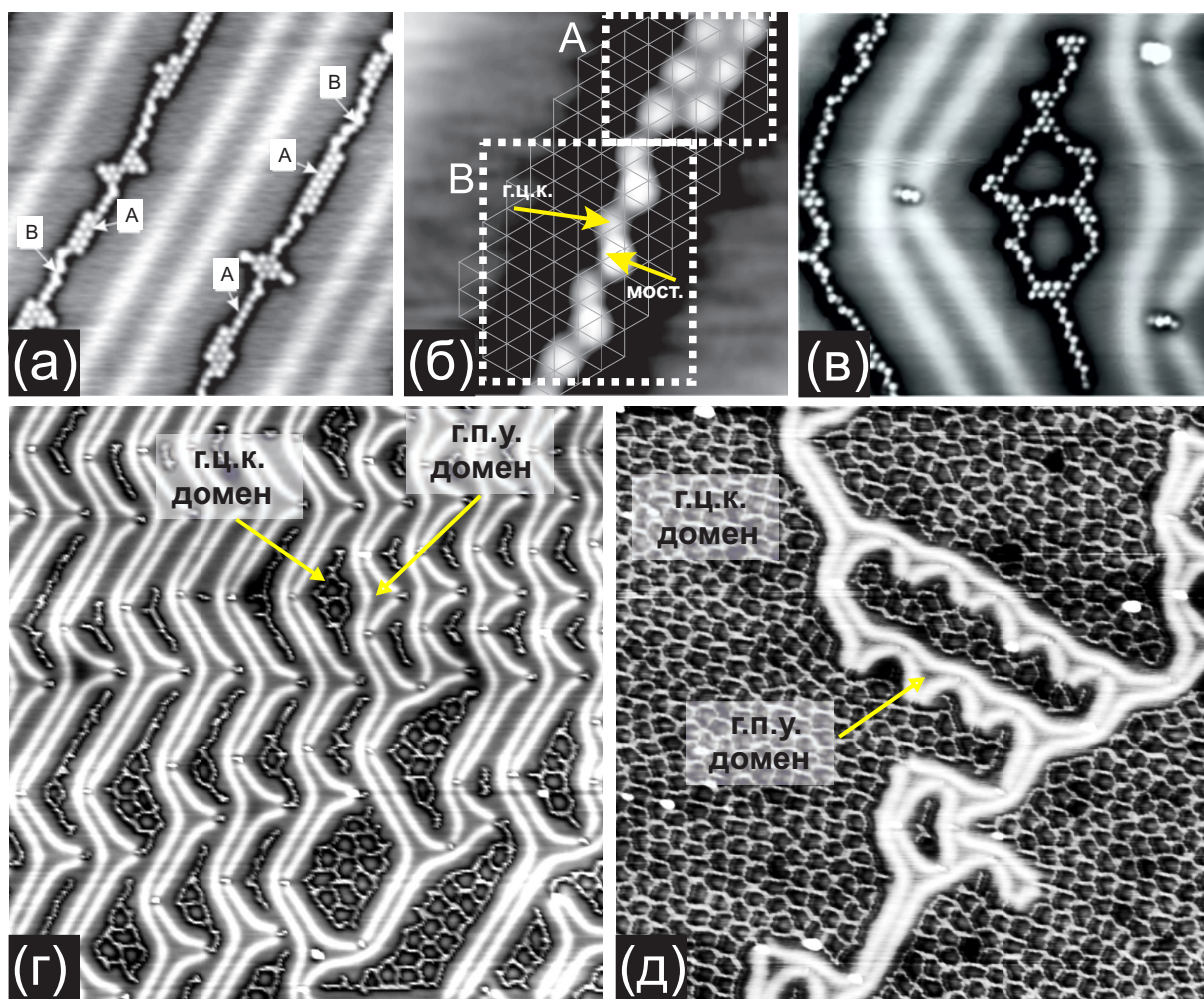


Рисунок 1. (а) СТМ-изображение ($230 \times 230 \text{ \AA}^2$, $U_s = -1 \text{ В}$, $I_t = 0.5 \text{ нА}$, 5 К) линейных цепочек из атомов хлора, растущих в г.ц.к. доменах. Указаны два типа упаковки атомов хлора: г.ц.к.-г.ц.к. (А) and г.ц.к.-мостиковое положение (В); (б) СТМ-изображение линейной структуры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

функционала плотности, подобная структурная аномалия связана с непрямым упругим взаимодействием между атомами хлора, связанным со значительным (до 19%) искажением решетки подложки. На Рисунке 2 представлена зависимость энергии парного взаимодействия между атомами хлора на грани $\text{Au}(111)$ от расстояния между атомами. Видно, что сильное притяжение, соответствующее расстоянию 3.8 \AA , реализуется в случае «разрешенной» полной релаксации верхнего слоя золота. В случае «замороженной» подложки указанный эффект исчезает.

Следует также отметить, что полностью реконструкция $\text{Au}(111)-(22 \times \sqrt{3})$ исчезает при степени покрытия хлором $\approx 0.12 \text{ МС}$, при этом на поверхности формируется квазигексагональная пористая сверхструктура со средним периодом 35 \AA (Рисунок 3а). Дополнительные СТМ-измерения и ТФП-вычисления позволили заключить, что формирование сверхструктуры обусловлено дальнедействующим

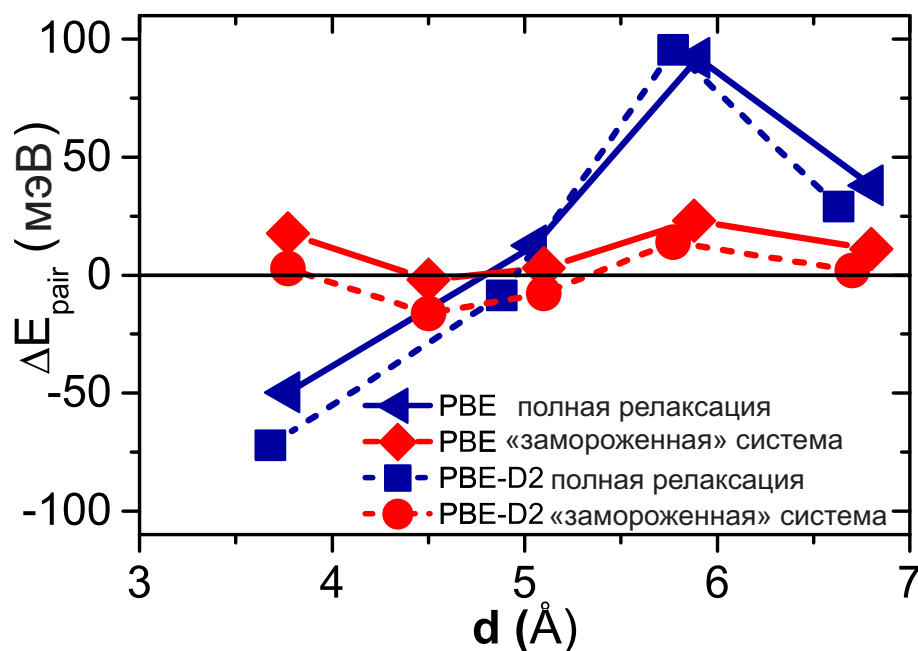


Рисунок 2. Зависимости полной энергии парного взаимодействия (синие кривые) и ее электронной части (красные кривые) от межатомного расстояния между атомами хлора на поверхности Au(111)-(1×1). Сплошной и прерывистой линиями показаны результаты расчетов, выполненных с использованием функционалов PBE и PBE-D2, соответственно. Электронная компонента парной энергии взаимодействия была получена при «замораживании» положений атомов золота.

взаимодействием через упругое искажение решетки подложки.

Разделы 3.2 и 3.3 посвящены исследованию начальной стадии адсорбции хлора ($\theta < 0.33$ МС) на поверхности Cu(111) и Ag(111). Как и в случае системы Cl/Au(111), на начальной стадии адсорбции ($\theta < 0.05$ МС) формируются цепочечные структуры. Межатомные расстояния Cl–Cl в цепочках соответствуют расстояниям между адсорбционными положениями типа г.ц.к. и г.п.у. (3.8 Å для Cl/Cu(111) и 4.4 Å для Cl/Ag(111)). Указанные значения оказываются заметно меньшими по сравнению с расстояниями в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (4.43 Å для Cl/Cu(111) и 5.0 Å для Ag(111)). В случае Cl/Cu(111) по результатам ТФП-расчетов данный эффект был доказательно объяснен наличием непрямого взаимодействия через электронную подсистему подложки. В случае системы Cl/Ag(111) не прямые взаимодействия также дают вклад в появлении малых расстояний в цепочечных структурах, однако, в этом случае нельзя также исключать возможную реконструкцию подложки. На следующей стадии, на поверхностях Cu(111) и Ag(111), также как и в системе Cl/Au(111), формируются пористые сверхструктуры из атомов хлора (см. Рисунок 3б,в), которые при дальнейшем увеличении степени покрытия постепенно превращаются в соразмерные структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ при $\theta=0.33$ МС.

В Четвертой главе представлены результаты исследования структурного фазового перехода типа «соразмерная-несоразмерная фаза» в слоях галогенов на различных монокристаллических гранях меди и серебра. Показано, что, в зависимости от симметрии поверхности, сценарий переходов может быть различным.

В разделе 4.1 представлены результаты исследования фазового перехода из

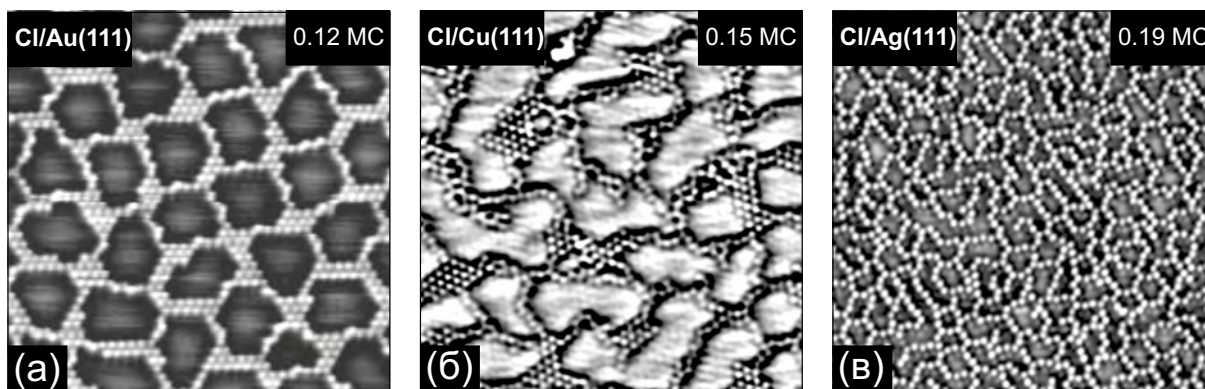


Рисунок 3. СТМ-изображения ($200 \times 200 \text{ \AA}^2$, 5 К) нанопористых структур из атомов хлора на гранях Au(111) (а), Cu(111) (б) и Ag(111) (в), сформированных в результате адсорбции Cl_2 при 300 К.

соразмерной в несоизмерную (С–Н) фазу в монослоях галогенов на грани (111) г.ц.к. металлов.

В подразделе 4.1.1 представлены результаты исследования С–Н перехода в системе Cl/Ag(111).

На Рисунке 4а показано СТМ-изображение (5 К) поверхности Cl/Ag(111), записанное с атомным разрешением, соответствующее степени покрытия 0.34 МС. Хотя на картине ДМЭ и фурье-образе СТМ-изображения пятна в положениях $\sqrt{3}$ остаются четкими, в реальном пространстве на СТМ-изображении появляются новые объекты, похожие на звезды с тремя лучами, параллельными направлениям $\langle 112 \rangle$. Наличие массива таких объектов приводит к появлению диффузного гексагона на фурье-образе (см. вставку к Рисунку 4а).

На Рисунке 4б показано увеличенное изображение трехлучевого объекта, на которое нанесена сетка, соответствующая решетке серебра (1×1). Наложение сетки делалось таким образом, чтобы атомы хлора вокруг объекта оказались в ямке между тремя атомами серебра с симметрией 3-го порядка. Как видно из Рисунка 4б, в центре объекта находится дополнительный атом хлора. Этот атом представляет собой дефект внедрения в соразмерной решетке ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, а его появление может рассматриваться как первый этап локального сжатия монослоя хлора. В направлении лучей межатомные расстояния между атомами хлора несколько уменьшаются, что и приводит к визуальному эффекту типа «звезда». Решетка хлора вокруг дефекта остается соразмерной подложке и не разбивается на отдельные домены. Таким образом, в работе обнаружен новый объект, который может быть охарактеризован как двумерный (2D) поверхностный краудион [11]. Размер краудиона определяется по протяженности смещения положений атомов, вызванного дополнительно внедренным атомом. Как следует из Рисунка 4б, возмущение затухает в пределах от трех до четырех межатомных расстояний, что позволяет оценить размер краудиона как 30 \AA .

Дальнейшее увеличение степени покрытия хлором ($\theta > 0.34 \text{ МС}$) приводит к расщеплению пятен $\sqrt{3}$ на картинах ДМЭ и формированию треугольников из 6-ти пятен (Рисунок 5а). Согласно Рисунку 5б, на СТМ-изображении, соответствующем

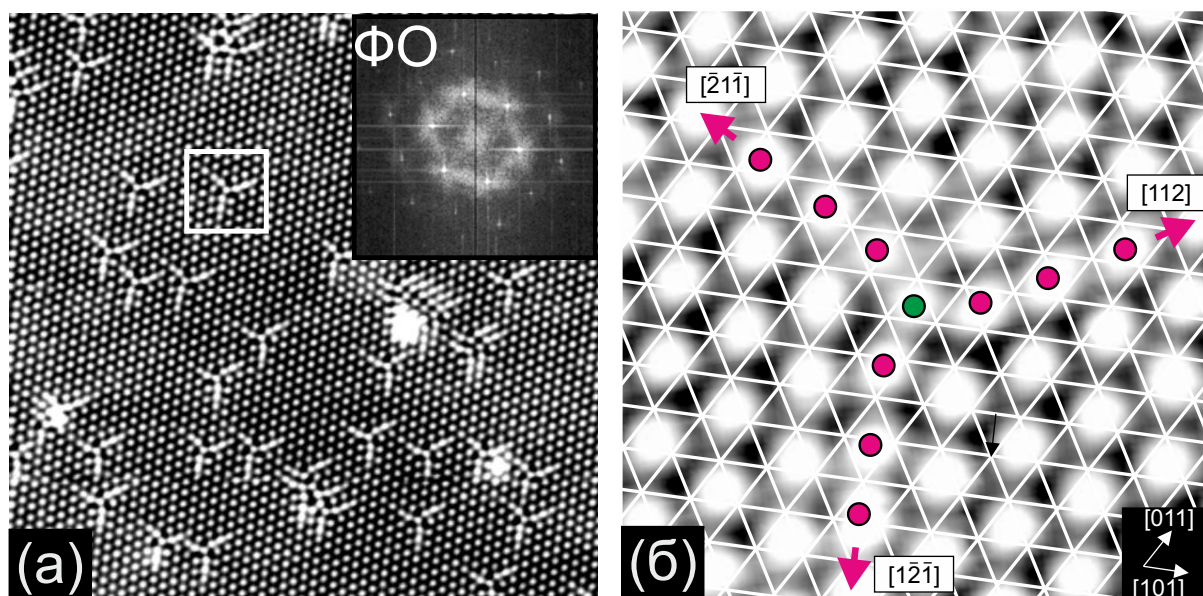


Рисунок 4. (а) СТМ-изображение ($330 \times 330 \text{ \AA}^2$, $I_t = 2.8 \text{ нА}$, $U_s = -60 \text{ мВ}$, $T = 5 \text{ К}$), полученное для степени покрытия хлором $\theta \approx 0.34 \text{ МС}$. На вставке приведен фурье-образ. (б) СТМ-изображение с высоким разрешением решетки хлора с наложенной сеткой, узлы которой соответствуют решетке $\text{Ag}(111)$. Дефект внедрения в решетку $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Cl}$ (дополнительный атом хлора) показан зеленым кружком, а атомы, формирующие краудион показаны фиолетовыми кружками.

такой картине ДМЭ, помимо атомной модуляции отчетливо видны полосы с периодом 23 \AA . Возникновение видимой модуляции на СТМ-изображениях связано с изменением плотности атомных рядов вдоль направления сжатия, а также с модуляцией положения атомов хлора над поверхностью, определяемой различными местами адсорбции. Более плотноупакованные ряды видны на СТМ-изображениях как светлые полосы, а более разреженные - как темные. Межатомные расстояния $\text{Cl}-\text{Cl}$, измеренные в темных полосах, оказались равными 5 \AA , что соответствует параметру решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$. В середине светлых полос зафиксированы меньшие значения - 4.2 \AA . Таким образом, линейную структуру на СТМ-изображении на Рисунке 5б можно рассматривать как массив периодических линейных доменных стенок, разделяющих домены со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$.

При промежуточных степенях покрытий ($0.34 < \theta < 0.37 \text{ МС}$) краудионы и доменные стенки сосуществуют на поверхности. В ходе эксперимента было установлено, что при определенных параметрах сканирования ($I_t = 2 \text{ нА}$, $U_s \approx +2 \text{ В}$) проявляется повышенный контраст на СТМ-изображениях, в результате чего краудионы становятся видимыми как темные точки, а доменные стенки - как темные линии. Подобный контраст делает возможным наблюдать за фазовым переходом «соразмерная-несоразмерная фаза» на кадрах большего размера с высокой скоростью сканирования.

На Рисунке 6 представлена серия СТМ-изображений ($1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$), записанная при последовательном увеличении степени покрытия хлором в диапазоне от 0.34 до 0.40 МС . На первом этапе сжатия структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ на поверхности присутствуют только краудионы. Данная ситуация представлена на

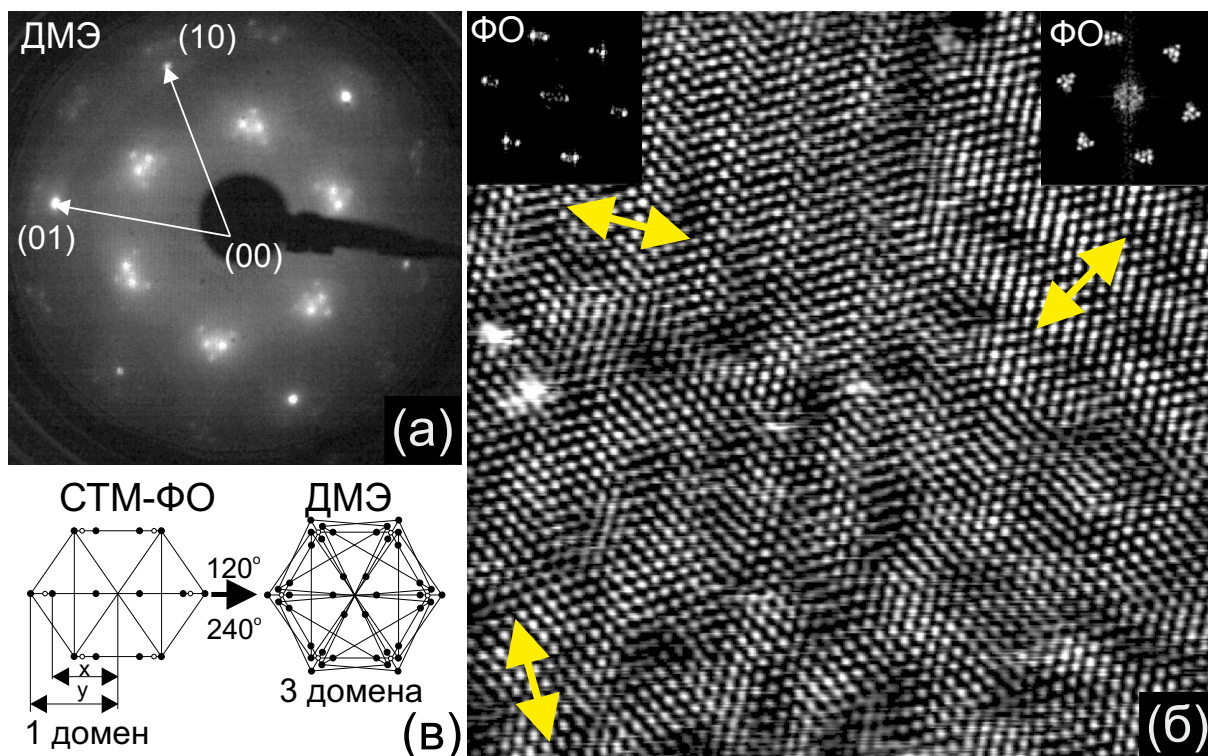


Рисунок 5. (а) Картина дифракции медленных электронов с треугольниками из шести пятен ($E_0 = 90$ эВ) от хлорированной поверхности $Ag(111)$, полученная в результате адсорбции Cl_2 при 130 К ($\theta \approx 0.37$ МС). Показаны вектора обратной решетки $Ag(111)$; (б) СТМ-изображение ($250 \times 250 \text{ \AA}^2$; $I_t = 0.25$ нА, $U_s = -1$ В, $T = 5$ К) сжатого монослоя хлора грани $Ag(111)$. Видны три домена с различными направлениями полос. На вставке представлен фурье-образ для одного домена; На вставке слева показан фурье-образ от области с одним направлением полос, а на вставке справа – фурье-образ от всего СТМ-кадра, представленного в (б); (в) Модельный рисунок, объясняющий формирование треугольников на картине дифракции и на фурье-образе СТМ-изображений. Слева показана схема пятен для фурье-образа, свидетельствующего одному из трех возможных ориентаций (0° , 120° , 240°) одноосно сжатого слоя. Положения пятен показаны черными кружками. Белые кружки показывают положения пятен, соответствующих структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Схема справа получена в результате суперпозиции вкладов от всех трех направлений сжатия. Ввиду низкого латерального разрешения ДМЭ дифракционная картина из (а) всегда будет соответствовать схеме справа и содержать вклады от участков поверхности с различным направлениям сжатия.

Рисунке 6а и соответствует степени покрытия 0.34 МС (величина степени покрытия может быть получена напрямую из СТМ-изображения путем пересчета числа краудионов). При некоторой критической плотности краудионов (приблизительно соответствующей ближайшему расстоянию между ними в 20 \AA) появляются новые объекты - доменные стенки, которые имеют форму петель. По мере повышения степени покрытия происходит увеличение длины петлевых линий. При увеличении плотности доменных стенок число краудионов уменьшается. Согласно Рисункам 6б,в расстояния между краудионами, краудионами и доменными стенками, а также между доменными стенками приблизительно равны 20 \AA , что свидетельствует о существовании отталкивания между перечисленными объектами. На СТМ-изображении, представленном на Рисунке 6в, суммарная длина доменных стенок достаточно велика, но упорядочение доменных стенок при данной степени покрытия только начинается. Упорядочение доменных стенок в прямые парал-

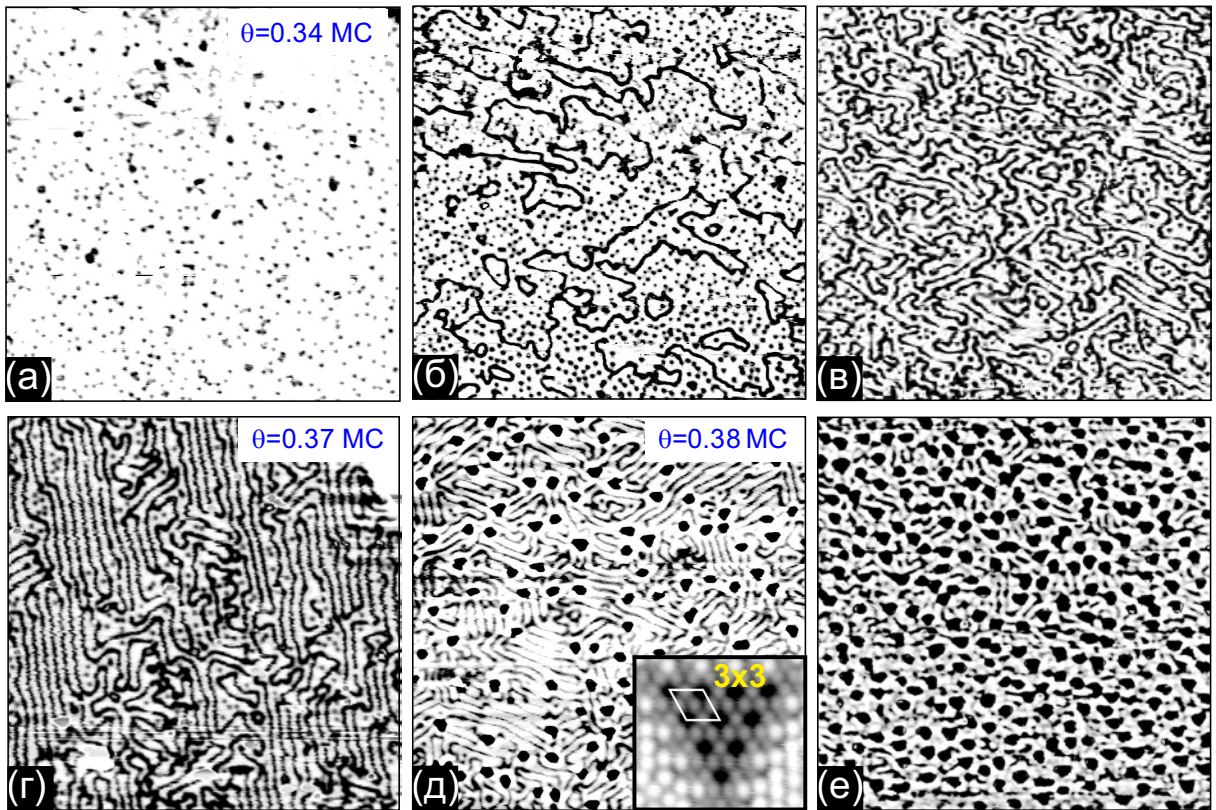


Рисунок 6. СТМ-изображения ($1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$, $I_t = 2.9 \text{ нА}$, $U_s = +1980 \text{ мВ}$, $T = 5 \text{ К}$), записанные с высоким контрастом, соответствующие постепенно увеличивающейся степени покрытия хлором в диапазоне $0.34 < \theta < 0.40 \text{ ML}$. (а) 2D газ краудионов; (б)-(в) конденсация краудионов в доменные стенки; (г) $\theta \approx 0.37 \text{ ML}$ доменные стенки выстраиваются в прямые линии (кристаллизация); (д)-(е) происходит зародышеобразование новой фазы (3×3) (темные треугольники), при этом происходит уменьшение расстояния между доменными стенками. На вставке к (д) показано СТМ-изображение островка (3×3), записанное с атомным разрешением.

лельные линии происходит в областях, где практически полностью исчезли все краудионы. Расстояния между параллельными доменными стенками, измеренные на СТМ-изображениях, оказывается равным $20\text{-}25 \text{ \AA}$. При степени покрытия 0.37 ML (оцениваемой по периоду доменных стенок) почти все краудионы исчезают, при этом на СТМ изображениях присутствуют большие области с параллельными линейными доменными стенками (Рисунок 6г).

При степени покрытия $\theta \geq 0.38 \text{ ML}$ (Рисунок 6г) на СТМ-изображениях появляются треугольные островки с реконструкцией 3×3 , подробно описанной в Главе 5. Островки 3×3 разрушают порядок в решетке доменных стенок. Действительно, теперь линии доменных стенок имеют тенденцию замыкаться на островках 3×3 (Рисунок 6д). При дальнейшем увеличении степени покрытия решетка доменных стенок разбивается на сегменты между островками с реконструкцией 3×3 (Рисунок 6е). В конце концов система доменных стенок вырождается в одноосносжатую квазигексагональную решетку. В насыщении нереконструированная часть поверхности исчезает, оставляя на поверхности две реконструкционные фазы: домены (3×3) и кластеры Ag_3Cl_7 .

Таким образом, установлено, что двумерный газ краудионов конденсирует-

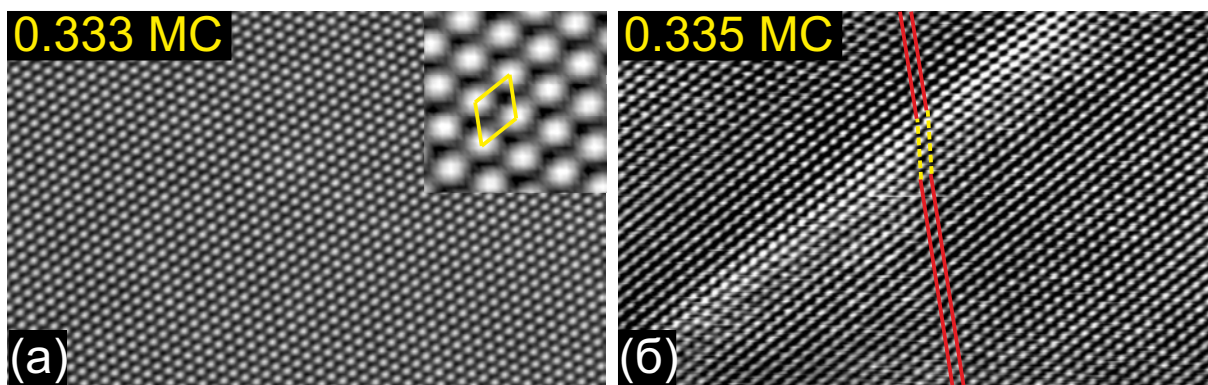


Рисунок 7. СТМ-изображения ($180 \times 109 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.3 \text{ нА}$, $U_s = -200 \text{ мВ}$, 5 К), записанные после адсорбции Cl_2 на поверхность $\text{Cu}(111)$ при 300 К . (а) Соразмерная структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Cl}$. На вставке в правом верхнем углу показан фрагмент с большим увеличением, на котором показана элементарная ячейка. (б) Начальная стадия сжатия монослоя хлора на поверхности $\text{Cu}(111)$. Отчетливо виден линейный яркий объект с повышенной плотностью атомов, разделяющий антифазные области со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$.

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

В подразделе 4.1.2 представлены результаты исследования С-Н перехода в системе $\text{Cl}/\text{Cu}(111)$.

На Рисунке 7а представлено СТМ-изображение (5 К), соответствующее картине ДМЭ $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$. Видна гексагональная решетка с межатомными расстояниями $\approx 4.4 \text{ \AA}$, развернутая относительно решетки подложки $\text{Cu}(111)$ на 30° . Естественно считать, что атомная структура может быть приписана решетке хлора $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$, содержащей один атом на элементарную ячейку и соответствующей степени покрытия 0.33 MC .

Небольшое увеличение степени покрытия, в отличие от системы $\text{Cl}/\text{Ag}(111)$, не приводит к появлению на поверхности газа дефектов внедрения (краудионов). На большей части поверхности локальная структура слоя хлора соответствует решетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$. Однако, сжатие слоя хлора все же удается визуализировать. На Рисунке 7б показано СТМ-изображение, приблизительно соответствующее степени покрытия $0.333 < \theta < 0.335 \text{ MC}$, на котором виден линейный яркий объект, представляющий собой единичную доменную стенку с плотностью атомов выше, чем в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$. Домены $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ по обе стороны от стенки являются антифазными. На это указывает наличие кинка в атомных рядах хлора при «прохождении» доменной стенки (см. построение на Рисунке 7б).

При параметрах сканирования ($U_s = +4 \text{ В}$, $I_t = 2 \text{ нА}$) доменные стенки на обзорных кадрах выглядят как отчетливые линии. На Рисунке 8а представлен обзорный СТМ-кадр, показанный в режиме производной, соответствующий степени покрытия $\approx 0.334\text{--}0.335 \text{ MC}$, на котором видны линии отдельных доменных стенок, проходящие через атомные террасы. Плотность линий очень низкая, расстояние

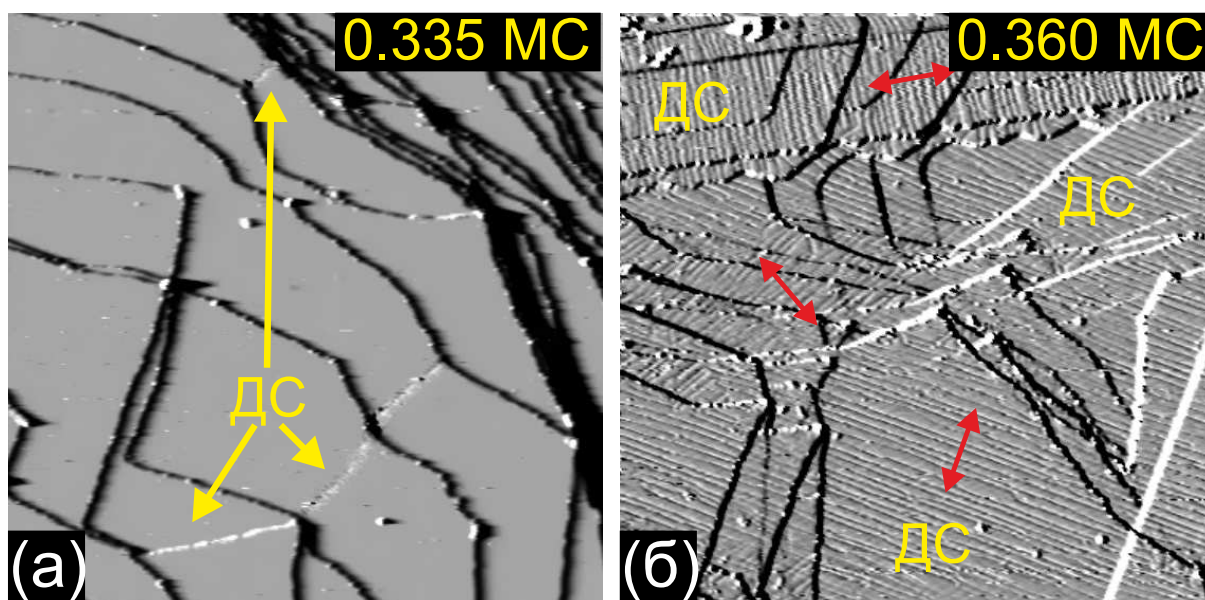


Рисунок 8. Панорамные СТМ-изображения ($2200 \times 2200 \text{ \AA}^2$, $I_t = 2 \text{ нА}$, $U_s = +4.0 \text{ В}$, 5 К) поверхности $\text{Cu}(111)$, хлорированной при 300 К . (а) Степень покрытия $\theta \approx 0.335 \text{ ML}$. Видны отдельные доменные стенки. (б) Степень покрытия $\theta \approx 0.360 \text{ ML}$. Видны многочисленные линии - доменные стенки, соответствующие трем возможным направлениям сжатия (красные стрелки).

между ними около 1500 \AA .

Дальнейшее увеличение степени покрытия приводит к увеличению числа доменных стенок. На обзорном СТМ-кадре, представленном на Рисунке 8б, можно отметить появление множество линий (доменных стенок), проходящих через атомные террасы. В силу симметрии поверхности существует три возможных направления доменных стенок. Средний период доменных стенок, измеренный на Рисунке 8б, равен $\approx 30\text{--}35 \text{ \AA}$. Это позволяет оценить степень покрытия поверхности как $\theta = (a + l)/(3 \cdot l) = 0.36 \text{ ML}$ (где a – период решетки меди 2.56 \AA , l это период доменных стенок) (см. предыдущий раздел и [12]).

Для насыщенного монослоя хлора ($\theta \approx 0.41 \text{ ML}$), соответствующего наиболее сжатой структуре (Рисунок 9г), происходит вырождение домена $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ до одного ряда, атомы в котором занимают г.ц.к. позиции. Элементарная ячейка наиболее сжатой фазы может быть обозначена как $(12 \times \sqrt{3}R30^\circ)$ (Рисунок 9г,д,е). Структура образована четырьмя атомными рядами с атомами в г.ц.к. позициях, разделенными доменными стенками разной ширины. Расстояния между этими г.ц.к. рядами описываются последовательностью $3.5a$, $5a$, $3.5a$ (a – постоянная решетки меди $\text{Cu}(111)$), причем первый и четвертый г.ц.к. ряды сфазированы. Ближайшие межатомные расстояния в этой структуре лежат в диапазоне $3.5\text{--}4.0 \text{ \AA}$. Минимальное расстояние 3.5 \AA между атомами хлора лишь немного меньше диаметра Ван-дер-Ваальса для атома хлора (3.6 \AA). Отметим также, что насыщенная структура одинаково выглядит в СТМ как при 300 К , так и при 5 К .

В подразделе 4.1.3 представлены результаты исследования С-Н перехода в системе $\text{I/Cu}(111)$.

Показано, что сжатие соразмерной решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, формируемой

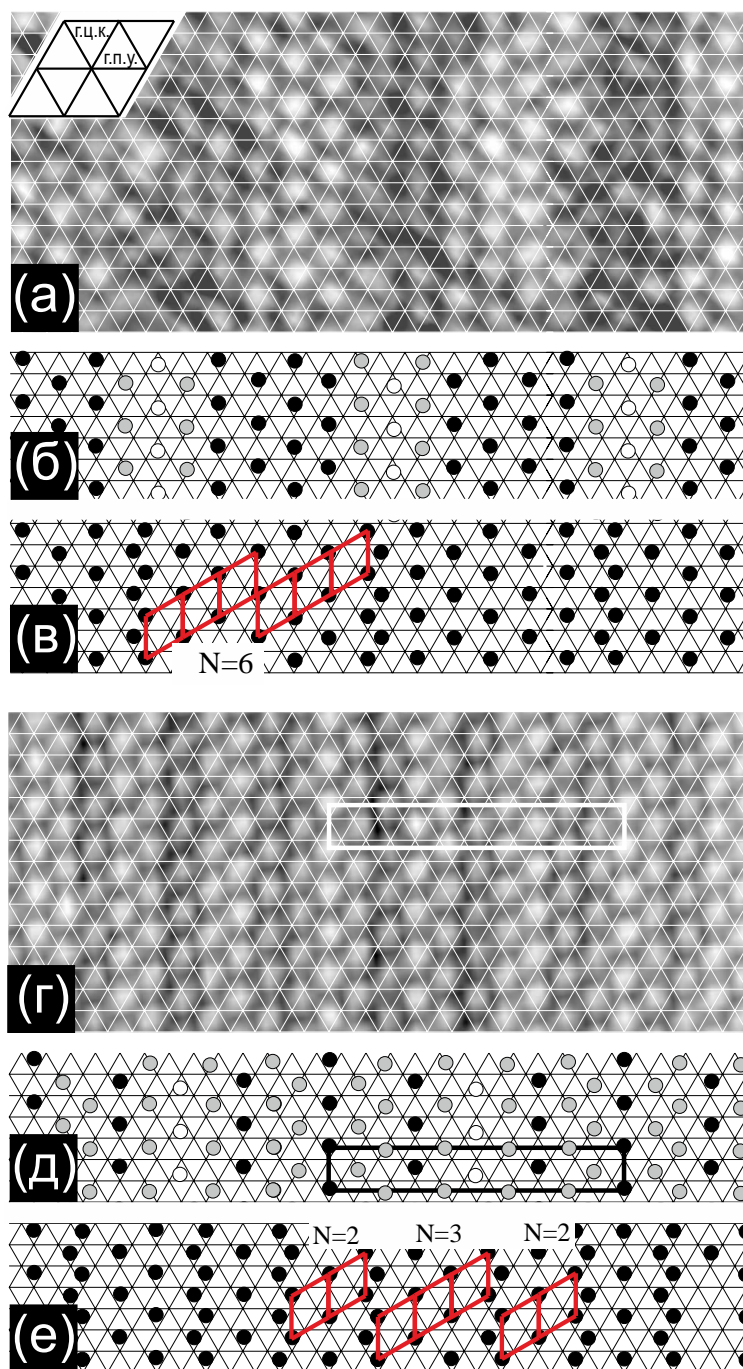


Рисунок 9. Фрагменты СТМ-изображений (300 К) для слабо ($\theta \approx 0.35$ МС) (а) и сильно сжатой ($\theta=0.41$ МС) (г) поверхностной решетки хлора на поверхности Cu(111), совмещенные со структурной сеткой поверхности подложки. Пересечения в структурной сетке соответствуют положениям атомов меди. (б, д) Примерное расположение атомов в указанных структурах. (в, е) Конструкция идеальных доменных стенок с периодичностью, соответствующей эксперименту на (а, г). Для плотно сжатой решетки на Рисунках (г) и (д) прямоугольником показана элементарная ячейка ($12 \times \sqrt{3}R30^\circ$).

при степени покрытия 0.33(3) МС, происходит за счет формирования линейных доменных стенок.

На Рисунке 10а представлено СТМ-изображение насыщенного монослоя йода, полученное в результате адсорбции I_2 на поверхность Cu(111) при 300 К. На нем видна атомная структура, содержащая темные и светлые полосы с периодом

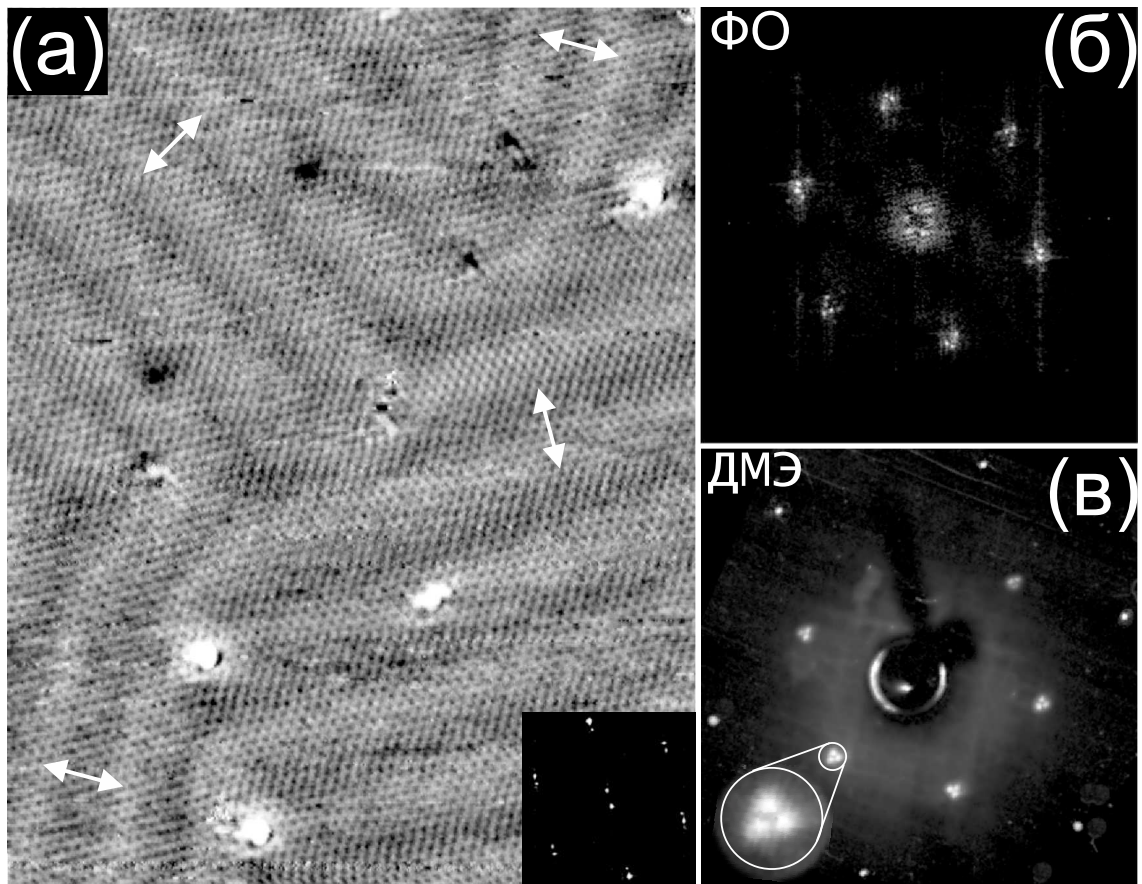


Рисунок 10. (а) СТМ-изображение ($266 \times 337 \text{ \AA}^2$; $I_t = 0.6 \text{ нА}$, $U_s = -20 \text{ мВ}$) насыщенного монослоя йода на поверхности $\text{Cu}(111)$. Видны три домена с различным направлением полос. Вставка содержит фурье-образ фрагмента СТМ-изображения, содержащего единственный домен; (б) Фурье-образ всего СТМ-изображения; (в) картина ДМЭ. Стрелками показаны направления сжатия.

модуляции 35 \AA . На поверхности могут существовать области с различным направлением полос, соответствующие трем базовым направлениям атомных рядов в решетке йода $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (или направлениям $\langle 112 \rangle$ меди). Межатомные расстояния в пределах светлой полосы ($\approx 4.4 \text{ \AA}$) соответствуют расстояниям в решетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, в то время как в пределах темных полос были обнаружены существенно меньшие расстояния ($3.7\text{--}4.0 \text{ \AA}$). Отметим, также, что степень покрытия в данном случае превышает 0.33 МС , следовательно, можно рассматривать темные полосы как доменные стенки. Различие в контрасте на СТМ-кадрах может быть вызвано неэквивалентными положениями атомов йода по отношению к атомам верхнего слоя подложки. Характерной чертой системы $\text{I}/\text{Cu}(111)$ является сильная релаксация доменных стенок, в результате чего резкая граница между доменами отсутствует, а доменная стенка формируется как минимум тремя атомными рядами с межатомными расстояниями меньшими, чем в идеальной решетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

Наименьшее расстояние, измеренное на СТМ-изображениях, оказалось равным 3.7 \AA , что заметно меньше, чем диаметр Ван-дер-Вальса атома йода, который лежит в пределах $4.0\text{--}4.3 \text{ \AA}$ [13]. Таким образом, предсказание структур на основе диаметра Ван-дер-Вальса атомов галогенов в случае адсорбции на грань (111)

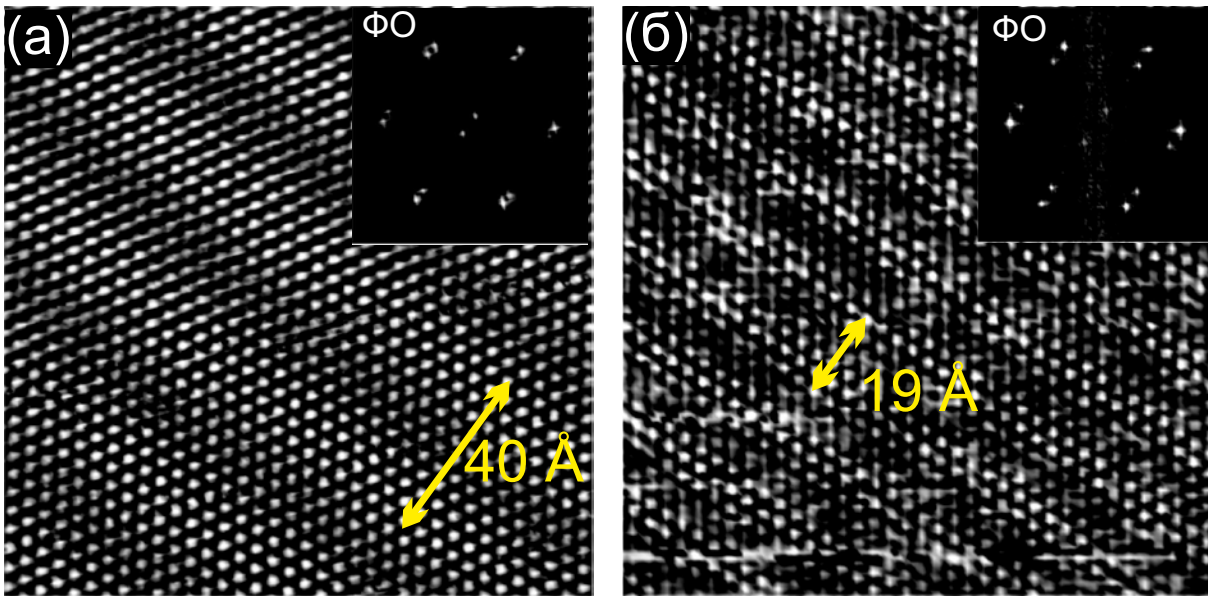


Рисунок 11. СТМ-изображения ($152 \times 152 \text{ \AA}^2$; $I_t = 0.3 \text{ нА}$, $U_s = -941 \text{ мВ}$, 300 К) йодированной поверхности $\text{Ag}(111)$ и их фурье-образы для степени покрытия 0.34 и 0.38 МС .

г.ц.к. металлов оказывается некорректным.

В подразделе 4.1.4 представлены результаты исследования С-Н перехода в системе $\text{I}/\text{Ag}(111)$. Как и для других аналогичных систем, переход из соразмерной фазы $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ в несоразмерную фазу в слое йода на грани $\text{Ag}(111)$ происходит за счет одноосного сжатия решетки йода вдоль направления атомных рядов подложки. Эксперименты показывают, что сжатие не является однородным. На это указывает появление линейных доменных стенок – темных полос, разделяющих линейные домены со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (Рисунок 11). Для СТМ-изображений на Рисунке 11 период модуляции составляет 40 \AA (а) и 19 \AA (б). Среднее межатомное расстояние вдоль направления полос совпадает с постоянной решетки структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ и составляет 5.0 \AA . Анализ СТМ-изображений показывает, что межатомные расстояния вдоль двух других плотноупакованных рядов не одинаковы, причем среднее межатомное расстояние для СТМ-изображений на Рисунке 11 оказывается меньше 5.0 \AA и составляет 4.5 \AA для структуры на Рисунке 11б.

В разделе 4.2 представлены результаты исследования фазового перехода из соразмерной в несоразмерную фазу в монослоях галогенов на грани (100) г.ц.к. металлов.

Отмечается, что галогены на грани (100) г.ц.к. металлов предпочитают места адсорбции между четырьмя атомами металла. При степени покрытия 0.5 МС для многих систем ($\text{Cl, Br}/\text{Cu}(100)$; $\text{Cl, Br, I}/\text{Ag}(100)$; $\text{Cl, Br}/\text{Ni}(100)$; $\text{Cl, I}/\text{Pd}(100)$) формируется простая соразмерная решетка $c(2 \times 2)$ [10, 14]. Для большинства систем дальнейшего сжатия монослоя не наблюдается, т.е. фазового перехода в несоразмерную фазу не происходит.

Подобный сценарий реализуется в системе $\text{I}/\text{Ag}(100)$, рассмотренной в подразделе 4.2.1. Показано, что возможной причиной отсутствия сжатия монослоя

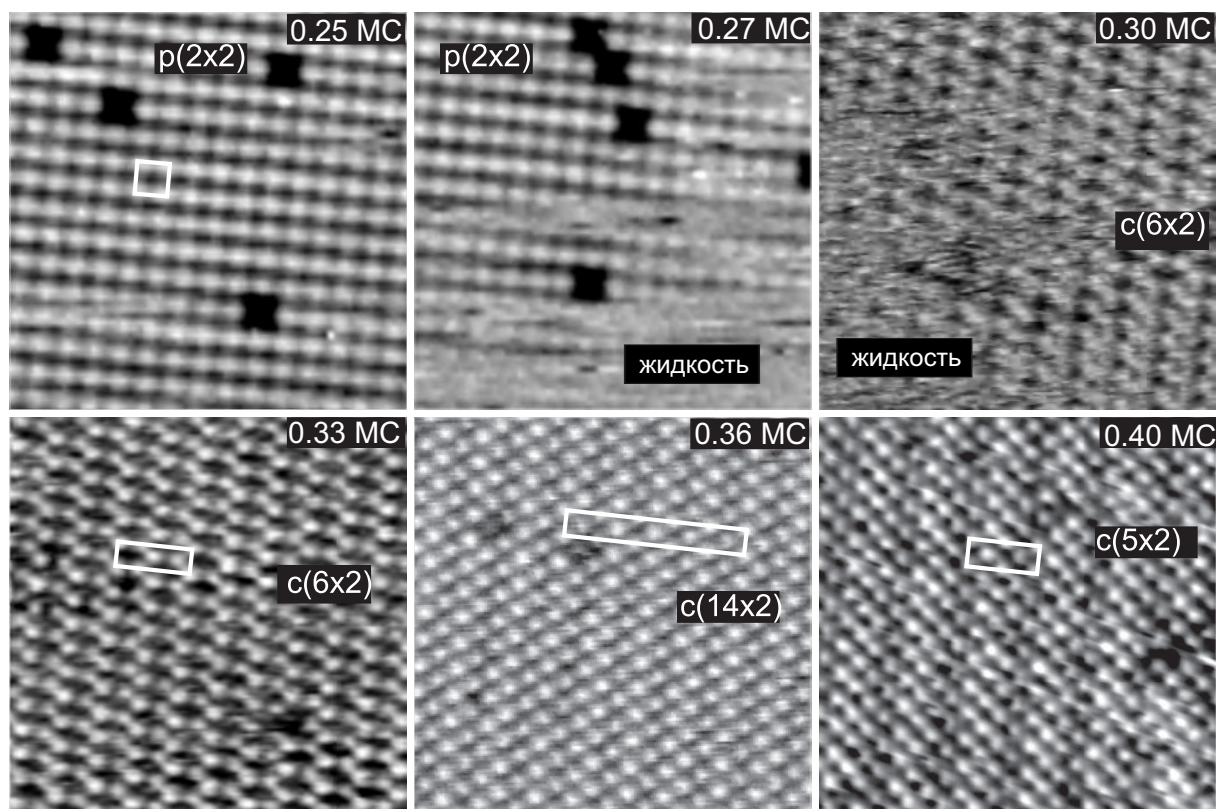


Рисунок 12. СТМ-изображения ($77 \times 77 \text{ \AA}^2$, 300 К), соответствующие последовательному увеличению степени покрытия йода на грани Cu(100) в ходе адсорбции I_2 при 300 К.

йода в системе I/Ag(100) является примерное совпадение межатомного расстояния в структуре $c(2 \times 2)$, равного 4.09 \AA , с диаметром Ван-дер-Ваальса атома йода ($4.0\text{--}4.3 \text{ \AA}$) [13].

Следует отметить возможность специфического сценария, который может быть характерен для систем, в которых атомы галогена большого размера адсорбируются на металлическую поверхность с малой постоянной решетки. Подобная ситуация реализуется в случае адсорбции йода на поверхности Cu(100) и Ni(100). Действительно, только для случая Cu(100) и Ni(100) параметр решетки $c(2 \times 2)$ (3.61 \AA для Cu и 3.52 \AA для Ni) оказывается заметно меньше диаметра Ван-дер-Ваальса йода. Ясно, что при таких параметрах формирование стабильной соразмерной решетки йода $c(2 \times 2)$ на поверхностях Cu(100) и Ni(100) затруднено. В этой связи можно ожидать формирования сложных несоразмерных структур для систем I/Ni(100) и I/Cu(100).

В подразделе 4.2.2 представлены результаты исследования С-Н перехода в системе I/Cu(100).

На Рисунке 12 показана серия СТМ-изображений, полученных при последовательной адсорбции молекулярного йода на поверхность Cu(100) при 300 К. Установлено, что слой хемосорбированного йода претерпевает ряд фазовых превращений в процессе формирования насыщенного монослоя. При степени покрытия $\theta = 0.25 \text{ MC}$ образуется простая соразмерная решетка $p(2 \times 2)$ с одним атомом йода в элементарной ячейке. Дальнейшая адсорбция йода приводит к разрушению

решетки $p(2 \times 2)$ и появлению жидкой поверхностной фазы, характеризующейся диффузной картиной ДМЭ и СТМ-изображением без атомной модуляции поверхности. При степени покрытия $\theta = 0.33$ МС слой йода кристаллизуется в новую упорядоченную фазу $c(6 \times 2)$. При $\theta > 0.33$ МС обнаружена фаза $c(14 \times 2)$, сосуществующая с фазой $c(6 \times 2)$. После формирования структуры $c(14 \times 2)$ на всей поверхности ($\theta = 0.36$ МС) по мере увеличения степени покрытия наблюдается непрерывное одноосное сжатие слоя йода вдоль атомных рядов подложки, в результате которого при $\theta = 0.40$ МС образуется структура $c(5 \times 2)$, соответствующая насыщенному монослою йода. Следует отметить, что только в фазе $p(2 \times 2)$ все атомы йода занимают эквивалентные центры адсорбции между четырьмя атомами меди. Все другие одноосно сжатые структуры сформированы атомами йода, занимающими различные положения относительно подложки. Фазовые превращения $p(2 \times 2) \Rightarrow$ жидкость $\Rightarrow c(6 \times 2) \Rightarrow c(14 \times 2)$ могут быть объяснены в терминах фазовых переходов первого рода, тогда как переход $c(14 \times 2) \Rightarrow c(5 \times 2)$, по-видимому, соответствует фазовому переходу второго рода.

В разделе 4.3 представлены результаты исследования фазового перехода из соразмерной в несоизмерную фазу в монослоях галогенов на грани (110) г.ц.к. металлов.

Отмечается, что для грани (110) существует два предпочтительных места адсорбции галогенов. Для большинства систем таким местом адсорбции является положение «короткий мостик» [A1]. В таких случаях сжатие решетки адсорбата вдоль направления $\langle 110 \rangle$ затруднительно и непрерывных фазовых переходов из соразмерной в несоизмерную фазу не происходит.

Для систем I/Cu(110), I/Pd(110) и I/Ag(110) предпочтительным местом адсорбции йода является положение между четырьмя атомами подложки [A1]. В этом случае адсорбированные атомы могут легко перемещаться в направлении $\langle 110 \rangle$ вдоль каналов, образованных атомами подложки.

В подразделе 4.3.1 представлены детали фазового перехода из соразмерной фазы $c(2 \times 2)$ в несоизмерную фазу в монослое йода, адсорбированного на грани Cu(110).

Механизм данного перехода может быть описан моделью доменных стенок. Согласно представленным в подразделе СТМ-данным, йод при степени покрытия 0.5 МС формирует на поверхности Cu(110) соразмерную структуру $c(2 \times 2)$. Увеличение степени покрытия приводит к формированию антифазных доменов $c(2 \times 2)$, разделенных доменными стенками (Рисунок 13). Плотность атомов в доменных стенках превышает плотность атомов в доменах, что позволяет сделать заключение о формировании плотных доменных стенок (в соответствии с классификацией из работы [15]). На Рисунке 13г представлена идеальная модель системы из периодических доменных стенок с периодом $l \approx 20$ Å. В данной модели доменные стенки состоят из двух рядов, формирующих зигзаг, в которых атомы занимают положения типа «длинный мостик». На реальном СТМ-изображении видно, что доменные стенки включают в себя 3–4 ряда, при этом атомы в них занимают позиции, промежуточные между положением «длинный мостик» и положением между

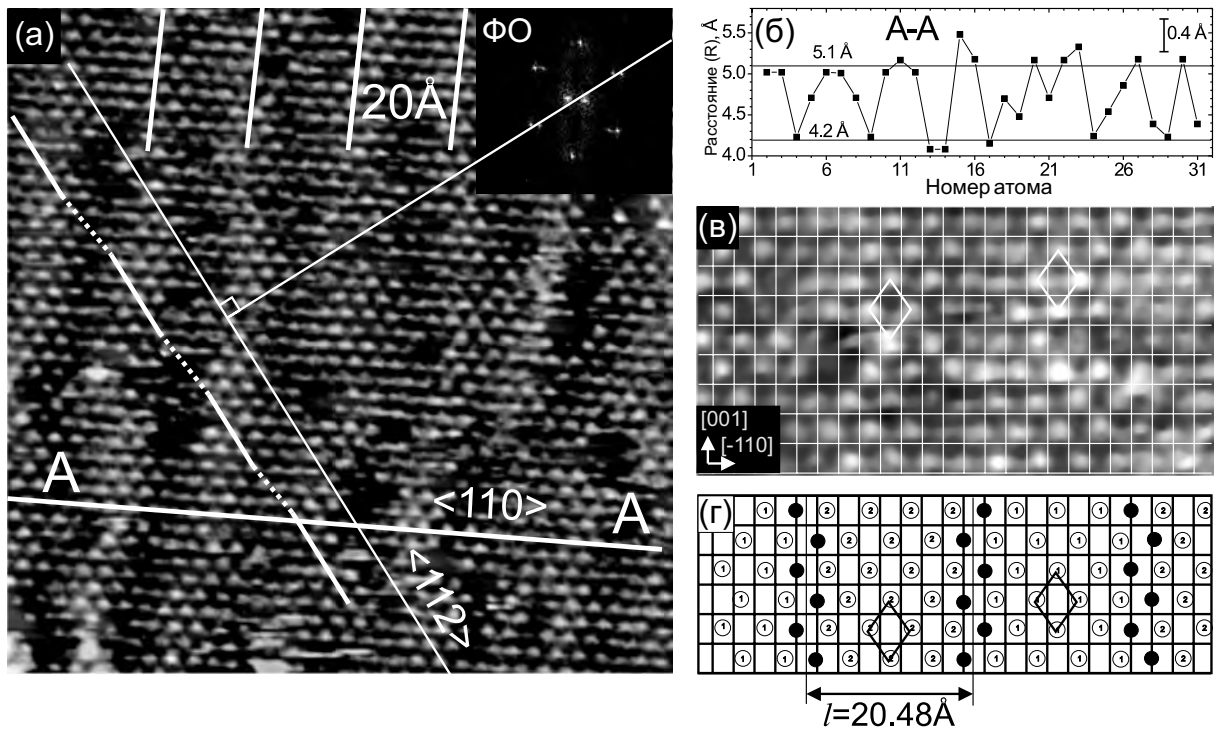


Рисунок 13. (а) СТМ-изображение ($149 \times 149 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.65 \text{ нА}$, $U_s = -149 \text{ мВ}$) йодированной поверхности $\text{Cu}(110)$, соответствующее расщеплению на дифракционной картине $Q \approx 0.11$. На вставке показан фурье-образ СТМ изображения. Направление $\langle 112 \rangle$ определялось как перпендикуляр к линии, соединяющей центры дублетов на фурье-образе (фактически положения пятен $s(2 \times 2)$). Штриховыми линиями показаны сильно релаксированные кинки между атомными рядами из соседних доменов. (б) График зависимости расстояний йод-йод, измеренных вдоль направления А-А в (а). Линиями на уровнях 5.1 \AA и 4.2 \AA показаны средние величины максимальных и минимальных расстояний, соответственно. (в) Результат наложения на фрагмент СТМ изображения сетки, узлы которой соответствуют позициям атомов в решетке $\text{Cu}(110)$. (г) Модель идеальной структуры с характерным расстоянием между доменными стенками $l = 20.48 \text{ \AA}$, соответствующим экспериментальному СТМ изображению из (а).

четырьмя атомами меди. Наблюдаемая релаксация доменных стенок приводит к сглаживанию кинков, которые явно проявляются в идеализированной модели (см. Рисунок 13г).

Дальнейшее уплотнение решетки йода приводит к тому, что в при некоторой степени покрытия домены со структурой $s(2 \times 2)$ вырождаются до одного атомного ряда, что означает переход от фазы доменных стенок к однородно-сжатой фазе. Насыщенное монослойное покрытие йода, формируемое при $\theta = 0.63 \text{ МС}$, описывается однородно одноосно-сжатой квазигексагональной решеткой $s(30 \times 2)$. Фазовый переход $s(2 \times 2) \rightarrow s(30 \times 2)$ является переходом второго рода.

Аналогичная картина фазового перехода из соразмерной в несоизмерную фазу наблюдалась в монослое йода на грани $\text{Ag}(110)$ (Подраздел 4.3.2). Насыщенное монослойное покрытие йода на грани $\text{Ag}(110)$, формируемое при $\theta = 0.69 \text{ МС}$, описывается однородно сжатой квазигексагональной решеткой.

В Пятой главе представлены результаты исследования реконструкционных фазовых переходов, индуцированных адсорбцией галогенов.

В разделе 5.1 описана реконструкция типа « $n \times n$ » на грани $\text{Ag}(111)$.

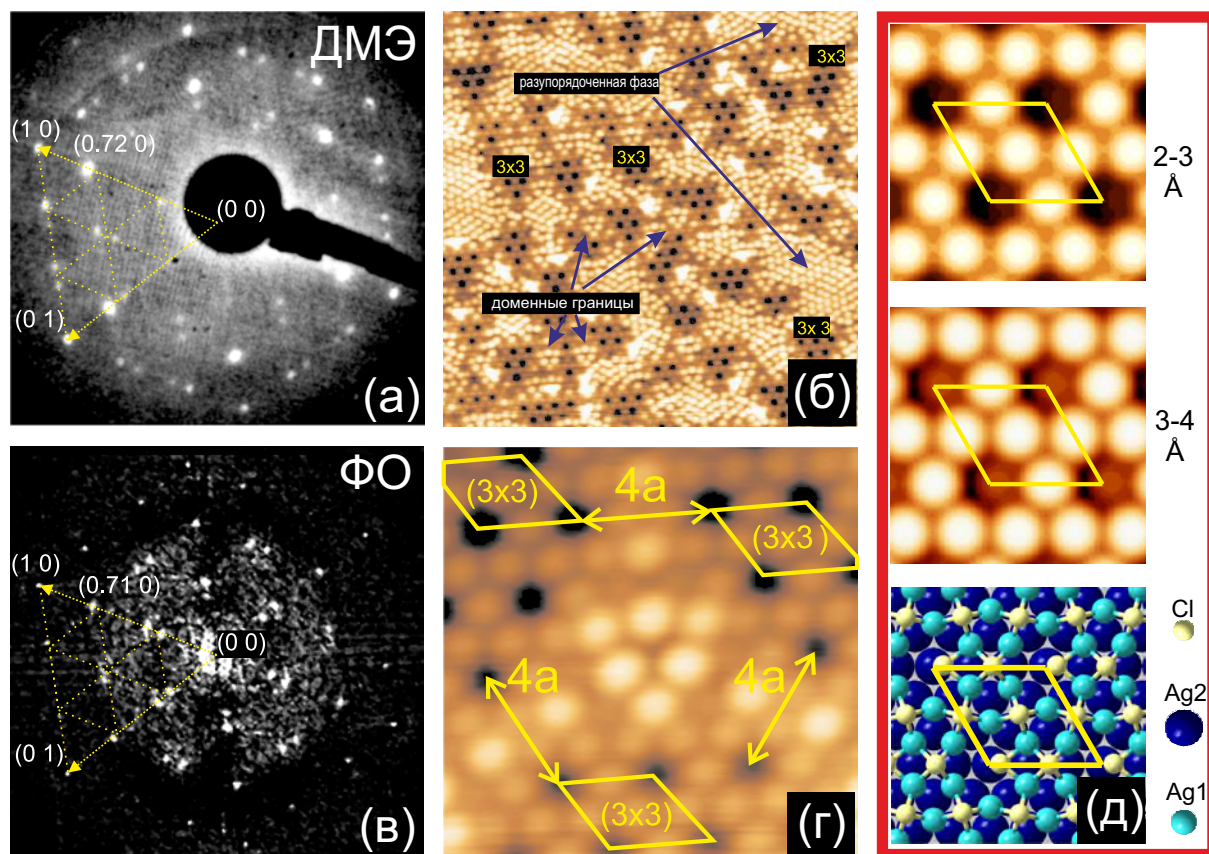


Рисунок 14. (а) Картина ДМЭ ($E_0=76$ эВ, 300 К), от хлорированной поверхности Ag(111), соответствующая покрытию, близкому к насыщению; (б) СТМ-изображение с атомным разрешением ($200 \times 200 \text{ \AA}^2$, $U_s = -1$ В, $I_t = 1.6$ нА, 5 К), полученное от той же поверхностной структуры, что и картина дифракции в (а); (в) Фурье-образ СТМ-изображения из (б); (г) СТМ-изображение характеристической границы, разделяющей три антифазных домена со структурой (3×3) . Положения пятен (3×3) в обратном пространстве в (а) и (в) соответствуют узлам сетки, нанесенной на соответствующие изображения; (д) Структурные модели фазы (3×3) и соответствующие теоретические СТМ-изображения, вычисленные в рамках подхода Терсоффа-Хаманна для двух расстояний между иглой и образцом: $2\text{--}3 \text{ \AA}$ and $3\text{--}4 \text{ \AA}$. В наиболее энергетически выгодной структуре атом хлора в дырке смещен от центра на расстояние 0.7 \AA в направлении рядов серебра Ag(111) (степень покрытия 0.44 MC).

Для многих случаев адсорбции галогенов на грани (111) г.ц.к. металлов наблюдаются картины ДМЭ типа « $n \times n$ ». Во всех случаях до начала исследований, представленных в диссертации, для интерпретации данных использовалась модель неразвернутой однородно-сжатой гексагональной решетки адсорбата. В этом ряду система Cl/Ag(111) являлась одной из самых сложных, так как, несмотря на большое количество проведенных исследований [10, 14], единой структурной модели создано не было. В данном разделе показано, что за сложной дифракционной картиной (Рисунок 14а), наблюдаемой в системе Cl/Ag(111), стоит реконструкция поверхности.

На СТМ-изображении (5 К) хлорированной поверхности Ag(111), представленном на Рисунке 14б, присутствует массив треугольных островков размером $15\text{--}30 \text{ \AA}$, окруженных несколько разупорядоченной структурой, в которой положения атомов примерно соответствуют решетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Локальная

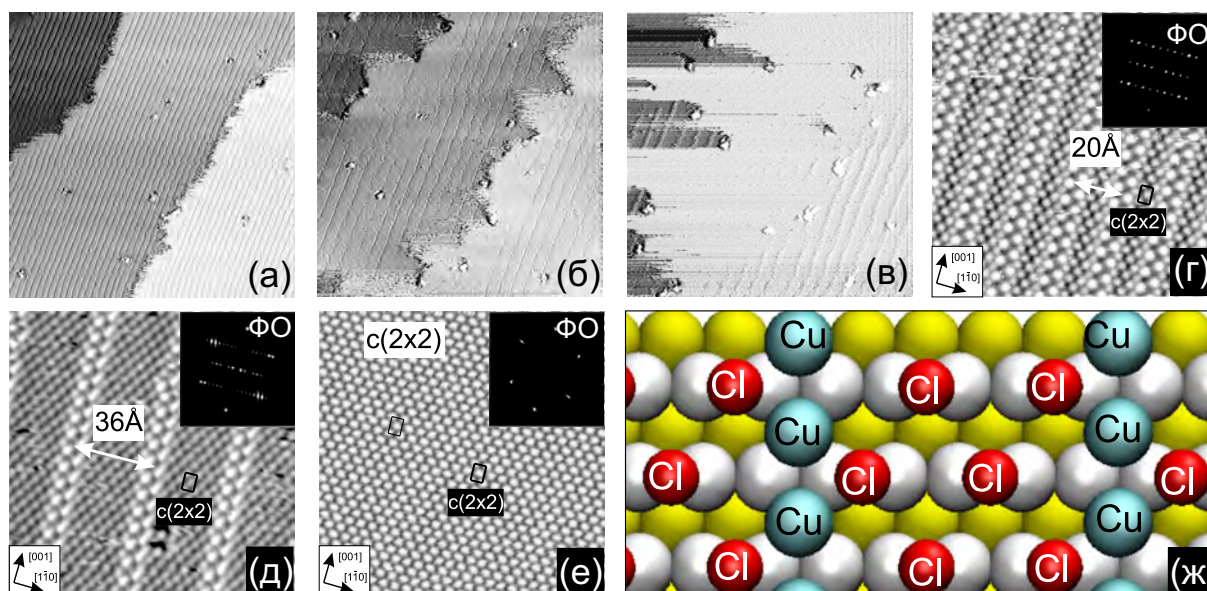


Рисунок 15. (а), (б), (в) Панорамные СТМ-изображения ($1041 \times 1020 \text{ \AA}^2$, 300 К) поверхности Cu(110), полученные при постепенном увеличении степени покрытия хлора в диапазоне $0.40 < \theta < 0.5 \text{ МС}$; (г), (д), (е) Изображения с атомным разрешением ($121 \times 121 \text{ \AA}^2$, 300 К), соответствующие СТМ-изображениям из (а-в). СТМ-изображение (е) соответствует решетке $c(2 \times 2)$, сформированной после исчезновения полос (см. (в)). Фурье-образы СТМ-изображений представлены на вставках к (г-е); (ж) Модель разреженных линейных доменных стенок в системе Cl/Cu(110), полученная в результате оптимизации координат в ходе ТФП-расчетов.

структура каждого островка может быть описана решеткой (3×3) с постоянной 8.67 \AA (Рисунок 14г). Оказывается, что соседствующие островки (3×3) принадлежат к различным подрешеткам (Рисунок 14г). Это позволяет описать систему как массив антифазных доменов. Подобная интерпретация позволяет объяснить сложную картину ДМЭ, наблюдавшуюся в системе Cl/Ag(111). Действительно, дифракционная картина от антифазных доменов (3×3) может быть описана как «расщепленная» картина (3×3) , в которой вокруг положений (3×3) в обратном пространстве имеется группа пятен, что и соответствует результатам эксперимента.

Атомная структура фазы (3×3) на основании ТФП-расчетов была идентифицирована как реконструкция. Согласно модели, в пределах ячейки (3×3) в верхнем слое серебра было оставлено только шесть атомов Ag. Три из них сохранили свой г.ц.к. положения, в то время как другие три были перемещены в позиции г.п.у. В результате, между полученными треугольниками из атомов серебра для адсорбции атомов хлора возникли адсорбционные места с симметрией, близкой к симметрии 4-го порядка. Дополнительные атомы хлора находятся в дырках в углах ячейки, занимая несимметричные положения относительно центра (Рисунок 14д).

В разделе 5.2 описана серия реконструкционных фазовых переходов в системе Cl/Cu(110).

Оказывается, что для данной системы адсорбция хлора вызывает реконструкцию поверхности на всех стадиях: от субмонослойных покрытий до насыщения

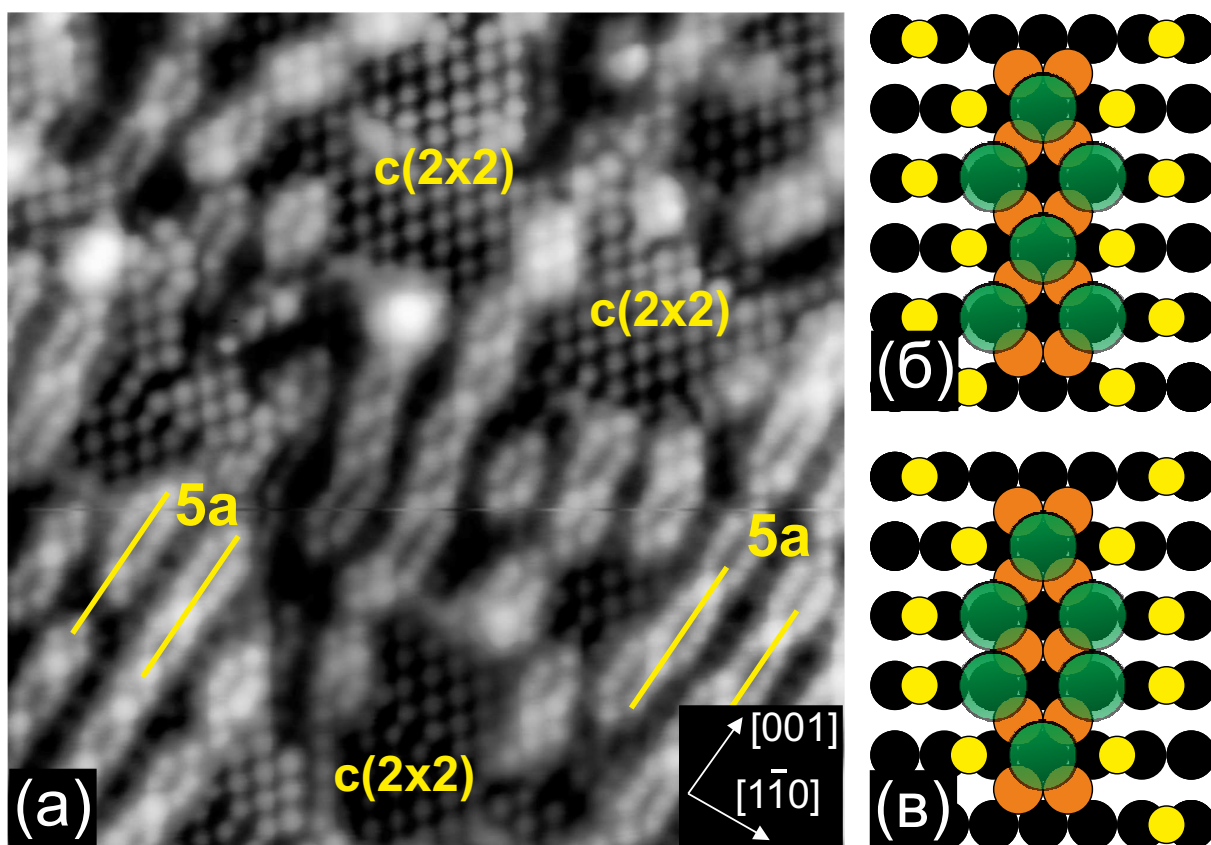


Рисунок 16. (а) СТМ-изображение ($134 \times 130 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.5 \text{ нА}$, $U_s = -900 \text{ мВ}$, 5 К), демонстрирующее начальную стадию сжатия решетки хлора $c(2 \times 2)$ на поверхности $\text{Cu}(110)$; (б, в) модели реконструкции. Атомы хлора показаны желтым и зелеными цветами. Атомы нереконструированного слоя меди показаны черными кружками, а атомы меди, формирующие сдвоенные ряды –оранжевыми. Адсорбция хлора проводилась при 300 К .

хемосорбированного слоя.

В результате СТМ-измерений установлено, что при низких температурах $< 190 \text{ К}$ и степени покрытия $\theta < 0.4 \text{ МС}$ адсорбция хлора на поверхность $\text{Cu}(110)$ приводит к реконструкции $(1 \times n)$ типа пропущенных рядов. Если СТМ-измерения проводить при комнатной температуре, то данная реконструкция теряет упорядочение, и на СТМ-кадрах отмечаются большие флуктуации, связанные увеличившейся подвижностью поверхностного слоя (Рисунок 15а,б).

При степени покрытия $0.4 < \theta < 0.5 \text{ МС}$ на поверхности меди формируется периодический массив разреженных доменных стенок, разделяющих домены $c(2 \times 2)$ (Рисунок 15в-д). По мере увеличения степени покрытия хлора в указанном диапазоне расстояние между доменными стенками увеличивается. В пределе, при степени покрытия, равном 0.5 МС , доменные стенки исчезают, оставляя на поверхности простую соразмерную структуру $c(2 \times 2)$ (Рисунок 15е). На Рисунке 15ж показана ТФП-оптимизированная модель разреженных доменных стенок. Установлено, что в середине доменной стенки располагается дополнительный ряд из атомов меди. Таким образом, система разреженных стенок также обусловлена реконструкцией поверхности.

Также установлено, что при степени покрытия выше 0.5 МС на СТМ-изобра-

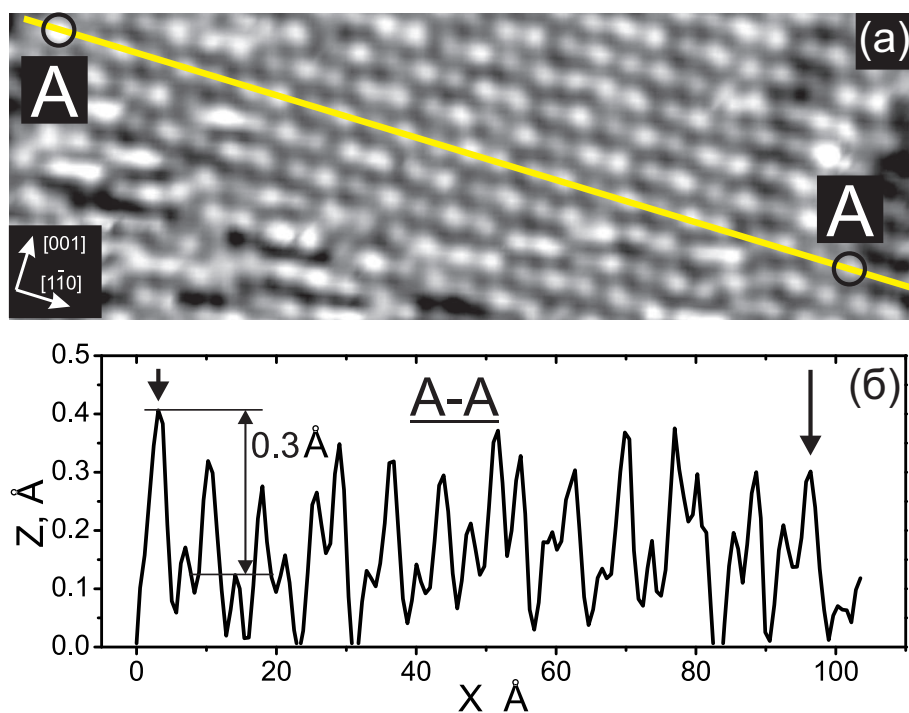


Рисунок 17. (а) СТМ-изображение ($34 \times 99 \text{ \AA}^2$, 300 К) поверхности Cu(110), хлорированной при 300 К ($\theta > 0.5 \text{ ML}$). На графике, показанном в (б) приведен профиль высот, построенный вдоль линии А–А на СТМ-изображении из (а).

жениях пропадает атомное разрешение. Данное наблюдение согласуется с результатам ТФП-расчетов, указывающих на то, что сжатие монослоя хлора не выгодно. На Рисунке 16а представлено СТМ-изображение (5 К) системы Cl/Cu(110) для степени покрытия немного превышающей 0.5 МС. Видно, что на поверхности присутствуют домены со структурой $c(2 \times 2)$, разделенные цепочками из ярких объектов, вытянутыми вдоль направления [001]. Было установлено, что такого рода объекты сформированы атомами хлора, адсорбированными на дополнительных сдвоенных рядах из атомов меди (Рисунок 16б,в). Принимая во внимание, что домены $c(2 \times 2)$, окружающие яркие цепочки, являются антифазными, можно заключить, что на дифракционной картине от рассматриваемой системы будет отчетливо наблюдаться расщепление пятен $c(2 \times 2)$. Сжатие слоя хлора, таким образом, сопровождается реконструкцией поверхности, в результате которой появляются дополнительные места адсорбции для атомов хлора. Следует также отметить, что атомы хлора на сдвоенных рядах занимают места либо между четырьмя атомами меди, либо на краях, близких к положениям «длинный мостик». По мере увеличения степени покрытия происходит уменьшение расстояния между сдвоенными рядами меди. Начиная с некоторого момента двойные ряды меди сближаются до расстояния, равного одному межатомному расстоянию в решетке меди, таким образом формируя дополнительный сплошной слой меди. В результате атомы хлора занимают места, промежуточные между положением «длинный мостик» и положением между четырьмя атомами меди, формируя частично-соразмерную решетку (Рисунок 17а). Величина дополнительной модуляции на частично-соразмерной решетке не

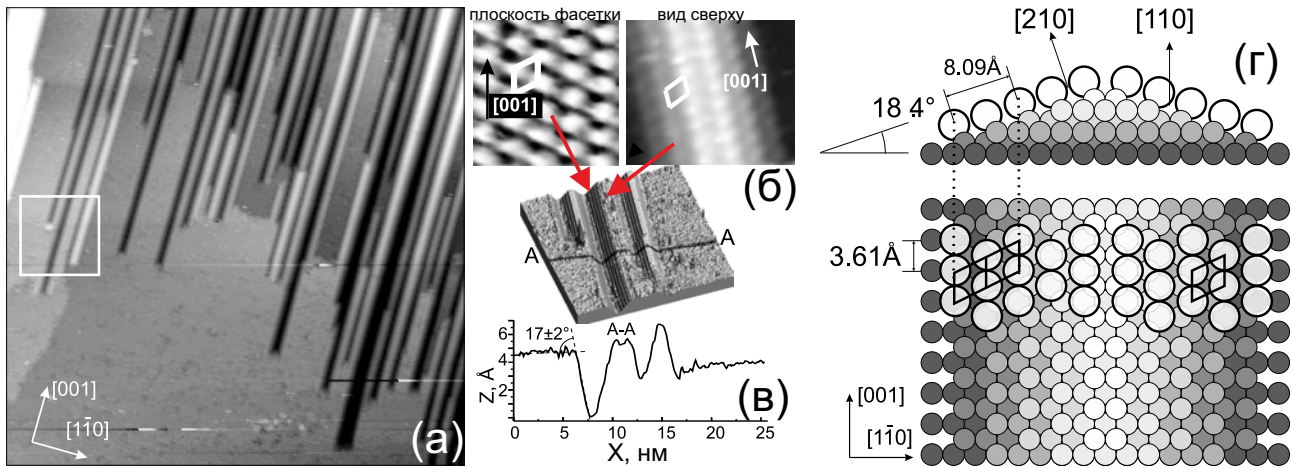


Рисунок 18. (а) СТМ-изображение ($1500 \times 1500 \text{ \AA}^2$, $U_s = -1500 \text{ мВ}$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, 300 К) частично фасетированной поверхности $\text{Cu}(110)$; (б) увеличенный фрагмент изображения размером $250 \times 250 \text{ \AA}^2$; (в) профиль сечения СТМ-кадра вдоль линии А-А; (г) Модель фasetки, сформированной двумя пересекающимися плоскостями $\{210\}$. Атомы хлора показаны большими белыми кругами. В зависимости от высоты слоя атомы меди показаны в различных градациях серого.

превышает $0.2\text{-}0.3 \text{ \AA}$, что, действительно, соответствует разнице в высоте над поверхностью подложки для атомов хлора, адсорбированных в различные положения вдоль направления $[1\bar{1}0]$ на нереконструированной подложке.

При достижении критической степени покрытия $\theta > 0.6 \text{ МС}$ морфология хлорированной поверхности $\text{Cu}(110)$ начинает значительно меняться. На СТМ-изображении, представленном на Рисунке 18а, видно что на поверхности появляются линейные объекты (борозды и гребни), ориентированные в направлении $[001]$. Характерная ширина таких объектов составляет $30\text{-}50 \text{ \AA}$, глубина (высота) – $3\text{-}15 \text{ \AA}$, а длина варьируется от нескольких сот до нескольких тысяч ангстрем.

Анализ СТМ-изображений позволяет сделать вывод, что каждый линейный объект сформирован двумя атомными плоскостями $\{210\}$. Следовательно, можно заключить, что адсорбция хлора приводит к фасетированию поверхности. На Рисунке 18б показано СТМ-изображение с атомным разрешением одной стороны фasetки. Измеренные параметры элементарной ячейки, показанной на рисунке белым цветом, равны 3.7 \AA и 4.4 \AA . Данные величины хорошо согласуются с параметрами для структуры $\text{Cu}(210)\text{-}(1 \times 1)\text{-Cl}$, равными 3.61 \AA и 4.43 \AA .

На Рисунке 18г представлена модель атомной структуры фasetки. Согласно ТФП-расчетам все атомы хлора занимают положения типа ВН (bridge shifted towards the hollow). Межатомное расстояние $\text{Cl}\text{-Cl}$ вдоль направления $[001]$ составляет 3.61 \AA , а вдоль другого направления оно оказывается большим (4.43 \AA). Атомы хлора, таким образом, формируют цепочки, параллельные направлению $[001]$, занимая все места адсорбции типа ВН. Наверху фasetки присутствует двойной ряд из атомов хлора, что согласуется с СТМ-данными из Рисунка 18б.

В Шестой главе представлены результаты исследования поверхностных галогенидных фаз, структура и свойства которых отличаются от свойств объемных галогенидов металлов.

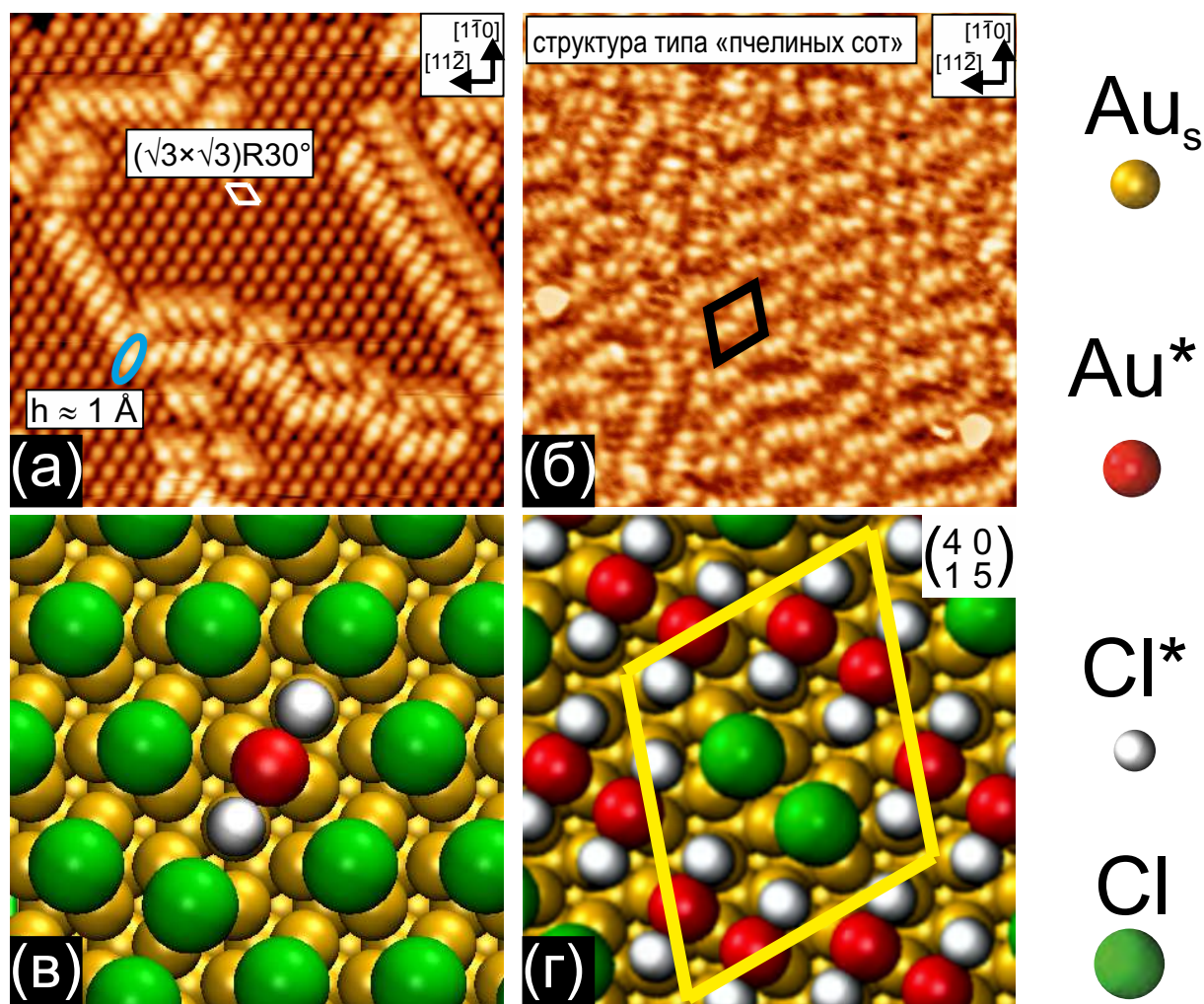


Рисунок 19. (а,б) СТМ-изображения ($120 \times 120 \text{ \AA}^2$, 5 К) от поверхности Au(111), полученные после хлорирования при 130 К. (а) Появление овальных объектов; (б) Формирование структуры типа «пчелиных сот»; (в, г) ТФП-оптимизированные модели отдельного овального объекта и структуры типа «пчелиных сот», соответственно.

В разделе 6.1 описаны локальные поверхностные галогениды (квазимолекулы и кластеры), формируемые на поверхности Au(111) и Ag(111) при адсорбции хлора.

В подразделе 6.1.1 представлены результаты для системы Cl/Au(111). Было установлено, что адсорбция Cl_2 на поверхность Au(111) при 130 К приводит к снятию реконструкции и формированию на поверхности соразмерной решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ при степени покрытия $\theta=0.33 \text{ MC}$.

Небольшое увеличение степени покрытия выше уровня 0.33 MC (при температуре адсорбции 130 К) приводит к значительным изменениям в структуре поверхности (Рисунок 19а). На СТМ-изображении, показанном на Рисунке 19а, отчетливо видны многочисленные объекты овальной формы. Длина объектов, измеренная на СТМ-кадрах, составляет 5.5-6.0 \AA , а высота – 0.8-1.0 \AA (независимо от напряжения на образце в диапазоне от -1 В до +1 В). Расстояния между центрами соседних объектов в линиях соответствуют ближайшим межатомным расстояниям в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (5 \AA). Линейные структуры из объектов часто

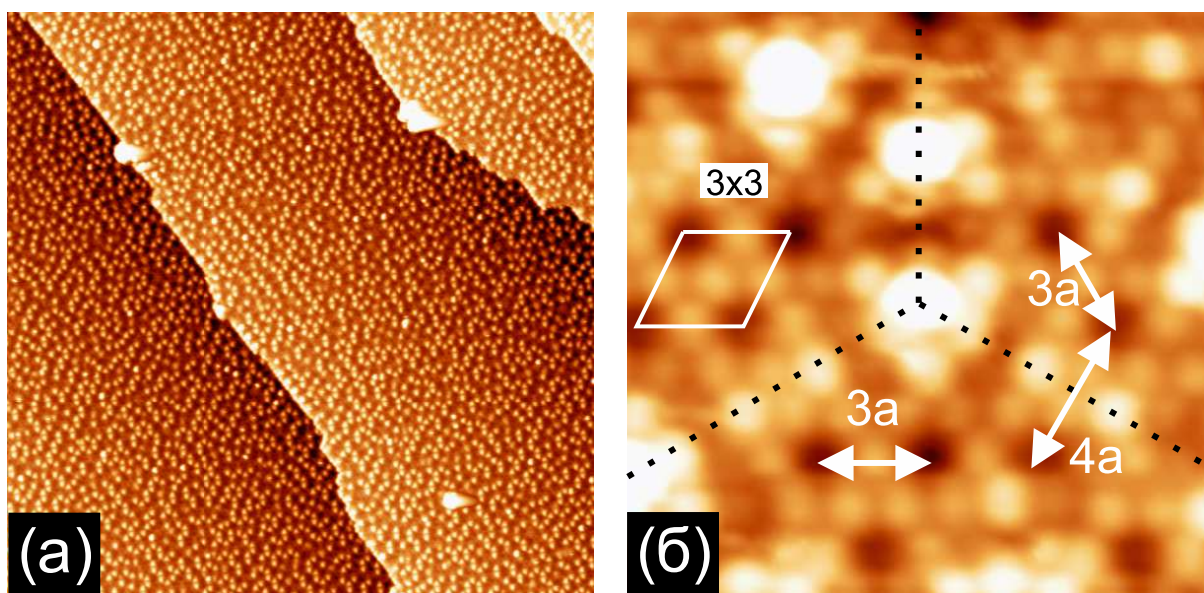


Рисунок 20. (а) Панорамное СТМ-изображение ($1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$, $U_s = -856 \text{ мВ}$, $I_t = 0.8 \text{ нА}$, 5 К) насыщенного монослоя хлора, сформированного в результате адсорбции Cl_2 на грань $\text{Ag}(111)$ при 300 К ; (б) СТМ-изображение с атомным разрешением ($68 \times 68 \text{ \AA}^2$, $U_s = -1.4 \text{ В}$, $I_t = 0.5 \text{ нА}$, 5 К) демонстрирующее атомную структуру ярких кластеров.

сдвоены, причем расстояния между линиями равны 10 \AA (см. Рисунок 19а).

ТФП-вычисления показали, что овальным объектам на СТМ-изображениях соответствуют квазимолекулы AuCl_2 . В оптимизированной конфигурации атом золота занимает мостиковое положение по отношению к решетке подложки, при этом два атома хлора помещены в положения над атомами золота (Рисунок 19в).

По мере роста степени покрытия число квазимолекул AuCl_2 на поверхности увеличивается, что приводит в конце концов к самоорганизации и формированию сверхрешетки типа «пчелиные соты» $\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 1 & 5 \end{pmatrix}$ (Рисунок 19б,г).

Структурный элемент сверхрешетки состоит из шести димеров $(\text{AuCl}_2)_2$ и двух хемосорбированных атомов хлора в положениях г.ц.к. и г.п.у. Атомы хлора, принадлежащие квазимолекулам AuCl_2 , занимают положения примерно над атомами подложки.

В подразделе 6.1.2 представлены результаты, демонстрирующие формирование кластеров поверхностного хлорида Ag_3Cl_7 в системе $\text{Cl}/\text{Ag}(111)$.

Отмечается, что формирование кластеров является следствием реконструкции поверхности серебра (3×3), подробно описанной в Главе 5. Реконструкция сопровождается выбросом атомов из верхнего слоя серебра, которые задерживаются на доменных границах, формируя кластеры Ag_3Cl_7 (Рисунок 20).

На Рисунке 21а представлена модель кластера Ag_3Cl_7 , полученная в результате оптимизации координат в ходе ТФП-расчетов. Последовательность атомных слоев в Ag_3Cl_7 хорошо соответствует последовательности слоев в объемном кристалле хлорида серебра в направлении $\langle 111 \rangle$.

Представляет интерес проанализировать атомную структуру пирамиды Ag_3Cl_7 в сравнении с решеткой AgCl . В случае объемного кристалла AgCl межплоскост-

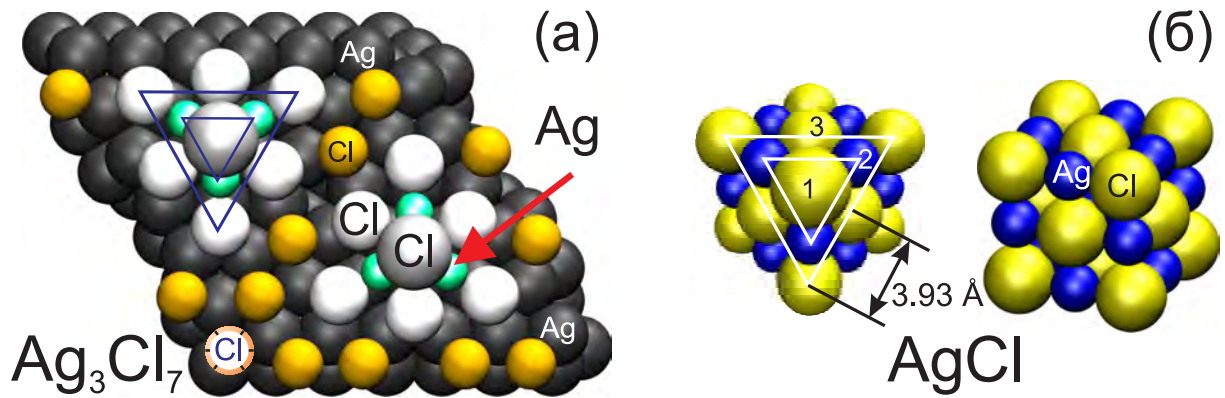


Рисунок 21. (а) Структурная модель ТФП-оптимизированного кластера Ag_3Cl_7 ; (б) Кристаллическая структура AgCl (тип решетки NaCl): вид 3D и проекция плоскость $\{111\}$. Три верхние плоскости обозначены как «1», «2» и «3».

ные расстояния в направлении $\langle 111 \rangle$ равны 1.60 \AA [16]. В случае Ag_3Cl_7 рассчитанное расстояние между верхним атомом хлора и плоскостью, состоящей из трех атомов серебра, равно 1.468 \AA , что на $\approx 8\%$ меньше соответствующей величины в объемном кристалле AgCl . Расстояние между атомами серебра в Ag_3Cl_7 оказывается равным 3.636 \AA , что немного меньше ближайшего межатомного расстояния (3.93 \AA) в плоскости (111) объемного кристалла AgCl [16]. Наши расчеты показывают, что атомы серебра, входящие в кластер Ag_3Cl_7 , приблизительно занимают положения в ямках между тремя атомами серебра из верхнего слоя подложки. Аналогичные позиции уже заняты шестью атомами хлора, формирующих исходный треугольник. В этой связи короткое расстояние ($\approx 0.39 \text{ \AA}$) между плоскостью серебра в Ag_3Cl_7 и средней базальной плоскостью хлора не удивительно.

Таким образом, согласно приведенному анализу, верхний атом хлора и три атома серебра занимают позиции в слегка искаженной решетке AgCl . Основание кластера Cl_6 можно рассматривать в некотором смысле как интерфейс между подложкой Ag (111) и кластером Ag_3Cl .

В разделе 6.2 описаны структура и свойства двумерного поверхностного галогенида – пленки AgI на грани $\text{Ag}(100)$.

На Рисунке 22а представлено СТМ-изображение островка йодида серебра, записанное с атомным разрешением. Из увеличенного фрагмента, показанного на вставке, следует, что атомная структура на поверхности островка приблизительно соответствует гексагональной решетке. Помимо атомной модуляции на СТМ-изображении островка AgI видна отчетливая сверхструктура с периодами вдоль направлений $[001]$ и $[010]$, равными 52 \AA and 8 \AA , соответственно.

СТМ-изображение, представленное на Рисунке 22б, содержит как область с монослоем йода, так и фрагмент островка AgI . Зная параметры решетки монослоя йода, по данному СТМ-изображению можно определить структурные параметры для решетки йодида серебра. Монослой йода описывается квадратной решеткой $s(2 \times 2)$ с ближайшим межатомным расстоянием 4.09 \AA .

Анализ СТМ-изображения показал, что одно из направлений плотноупакованных атомных рядов AgI параллельно направлению плотноупакованных атом-

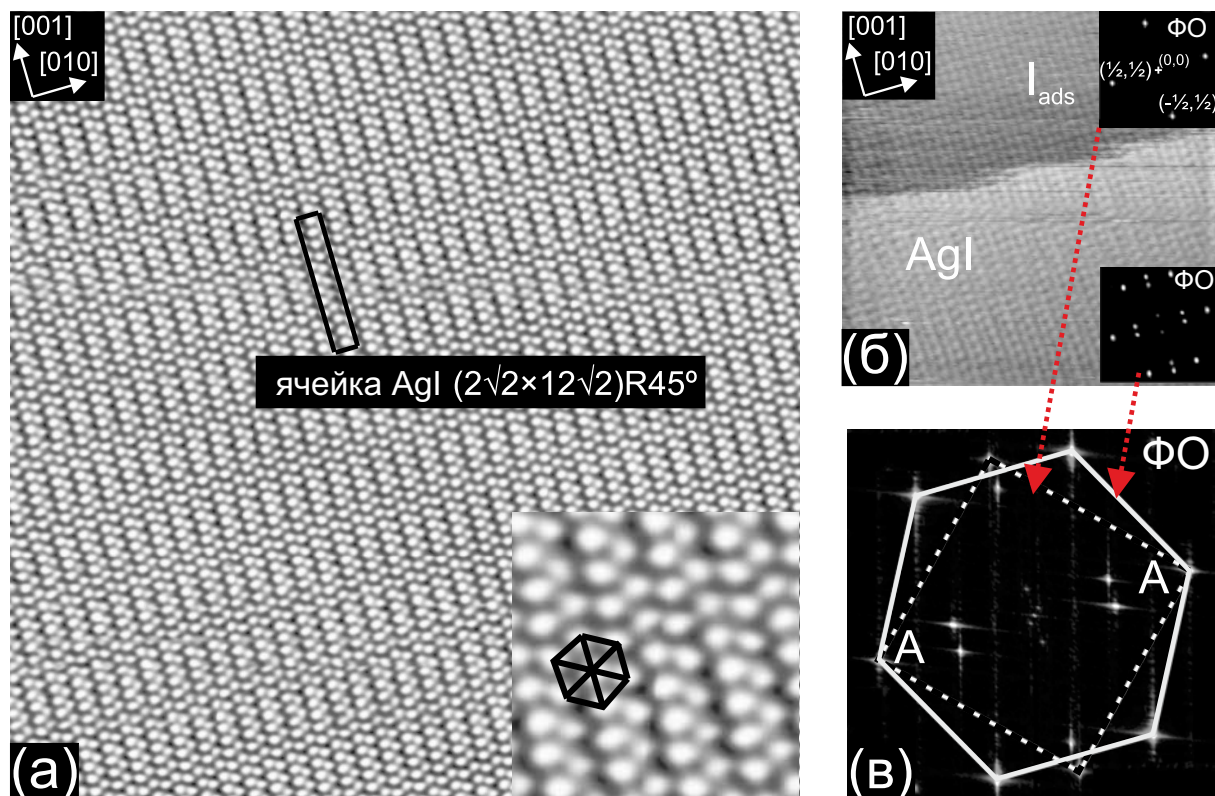


Рисунок 22. (а) СТМ-изображение ($277 \times 277 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.23 \text{ нА}$, $U_s = -250 \text{ мВ}$) поверхности островка AgI. На вставке показан увеличенный фрагмент и обозначена гексагональная решетка. (б) СТМ-изображение ($159 \times 159 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -250 \text{ мВ}$) демонстрирующее край островка AgI и фрагмент террасы, покрытой монослоем со структурой $c(2 \times 2)$. На вставке в верхнем правом углу показан фурье-образ СТМ-изображения от области с монослоем хлора, а на вставке в левом верхнем углу представлен фурье-образ СТМ-изображения от островка AgI. (в) Наложение фурье-образов от областей с монослоем $c(2 \times 2)$ и AgI.

ный рядов в хемосорбированном монослое и, соответственно, направлению [001] подложки. Для точного определения параметров решетки йодида серебра было использовано фурье-преобразование СТМ-изображений. Фурье-образ СТМ-изображения поверхности йодида серебра (вставка внизу Рисунка 22б) содержит шесть главных пятен, образующих несколько искаженный гексагон. Дополнительные четыре пары пятен связаны с отчетливой сверхструктурой, наблюдаемой в СТМ.

Фурье-образ СТМ-изображения от хемосорбированного монослоя содержит четыре пятна, соответствующие структуре $c(2 \times 2)$ (вставка вверху справа на Рисунке 22б). На Рисунке 22в представлена суперпозиция фурье-образов от монослоя и йодида. Согласно Рисунку 22в, гексагон и квадрат пересекаются в двух точках, обозначенных буквами А. Данное наблюдение означает, что расстояния между атомными рядами в AgI и хемосорбированном йоде в направлении [010] одинаковы и равны 4.09 \AA . Как следствие, было установлено, что йодид серебра описывается квазигексагональной решеткой с параметрами 4.33 \AA , 4.62 \AA , 4.62 \AA . Кроме того, было установлено, что сверхструктура на поверхности йодида серебра может быть описана решеткой $(2\sqrt{2} \times p\sqrt{2})R45^\circ$, где $p \approx 12.0 \pm 0.5$.

Теоретическое рассмотрение структуры йодида серебра на грани Ag(100) требует построения структурной модели. Сначала следует обратиться к структу-

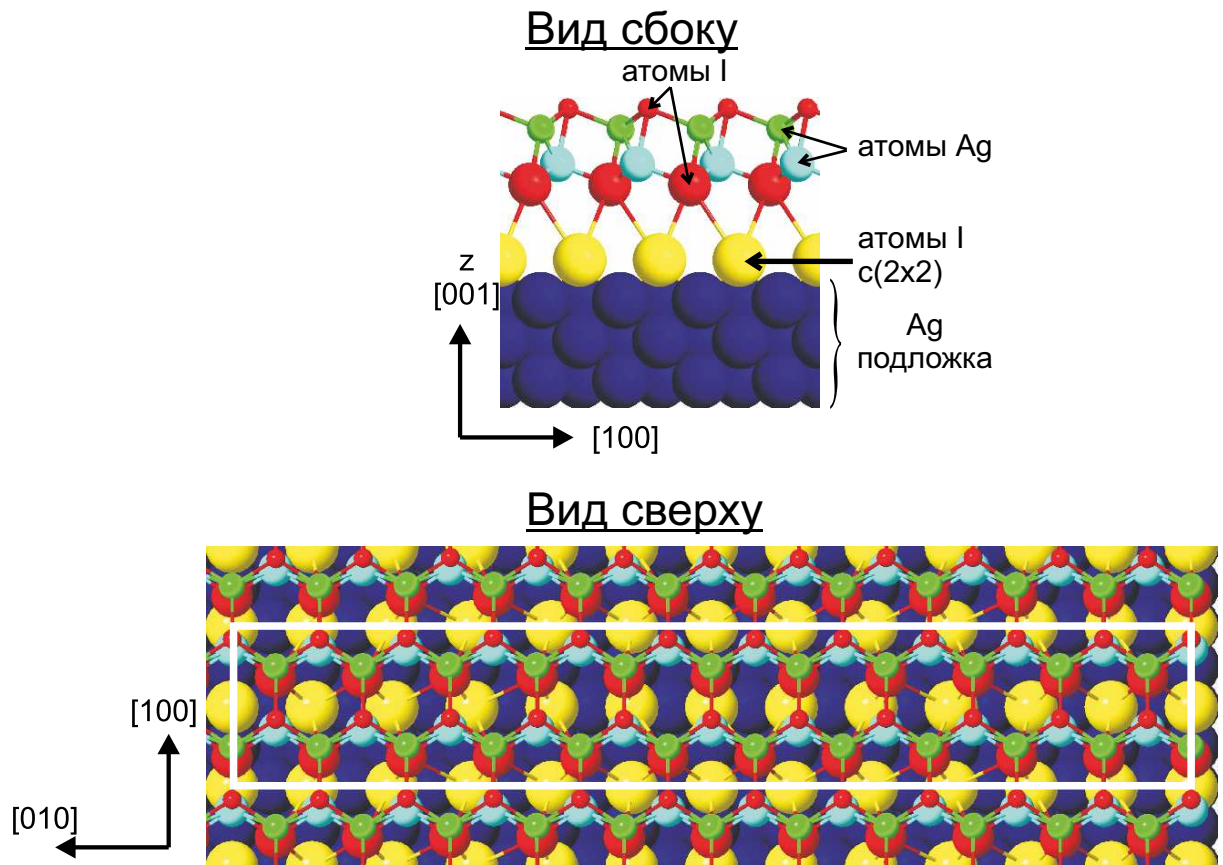


Рисунок 23. Финальная модель «сэндвича» для пленки AgI на грани Ag(100), предложенная на основе результатов ТФП-вычислений.

ре объемного кристалла AgI. При нормальных условиях AgI может существовать в двух формах: β -фаза (структура типа вюрцита, $a=4.580 \text{ \AA}$, $c=7.494 \text{ \AA}$ [16]) и γ -фаза (структура типа цинковой обманки, $a=6.473 \text{ \AA}$ [16]). β -фаза в направлении $\langle 0001 \rangle$ и γ -фаза в направлении $\langle 111 \rangle$ содержат последовательности гексагональных бислоев Ag–I.

Для корректного описания сверхструктуры, наблюдаемой на СТМ-кадрах, необходимо, помимо слоя AgI, учитывать подложку и возможный интерфейсный слой. Для моделирования подложки Ag(100) использовалась пластина, состоящая из трех атомных слоев. На основании данных факторного анализа электронных оже-спектров было установлено, что в качестве интерфейсного слоя можно использовать монослой йода в структуре $c(2 \times 2)$. Перед выполнением расчетов идеальная решетка AgI серебра была несколько искажена, чтобы соответствовать ячейке $(2\sqrt{2} \times 12\sqrt{2})R45^\circ$, определенной на основе экспериментальных данных СТМ на Рисунке 22.

На основании ТФП-расчетов было установлено, что оптимальная конфигурация формируется из стартовой модели, в которой два бислоя в структуре вюрцита расположены над монослоем йода $c(2 \times 2)$. Результатом оптимизации является переворачивание нижнего бислоя и формирование структуры типа «сэндвич», в которой внутри расположены две спаренные плоскости из атомов серебра, а верхняя и нижняя плоскости состоят из атомов йода (Рисунок 23). Все четыре атомные

плоскости в полученной структуре очень близки к идеальным плоскостям, так как отклонения атомных координат для атомов, принадлежащих одной плоскости (как I, так и Ag), не превышают 0.1 Å. Атомная структура каждой плоскости описывается квазигексагональной решеткой. Плотнупакованные атомные ряды, параллельные направлению [001] подложки также остаются прямыми с точностью до 0.1 Å. Монослой йода остается под пленкой AgI в качестве интерфейса, отделяющего йодид от подложки.

Таким образом, пленка AgI минимальной толщины на грани Ag(100) имеет необычную атомную структуру типа «сэндвич», которая отличается от объемной. В этой связи, такую пленку можно также отнести к поверхностным галогенидам. Однако, в случае системы AgI/Ag(100) такой поверхностный галогенид является двумерным протяженным, а не локальным объектом, как в случае систем Cl/Ag(111) и Cl/Au(111).

В Заключение представлены основные выводы диссертации.

Выводы

1. На примере адсорбции хлора на поверхность Ag(111) установлено, что механизм сжатия соразмерной решетки ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° (переход соразмерная-несоразмерная фаза) включает в себя формирование краудионов и их конденсацию в сверхплотные линейные доменные стенки. Показано, что подобный механизм может быть общим и определять фазовые переходы в слое галогенов на гранях (111) г.ц.к. металлов.

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

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

4. Установлено, что на грани Ag(111) после насыщения простого хемосорбированного слоя хлора происходит реконструкция и формирование фазы (3×3) в виде массива антифазных доменов размером 15-30 Å. Предложена и теоретически обоснована модель реконструкции (3×3).

5. Установлено, что после формирования хемосорбированного слоя галогенов, для ряда систем (Cl/Au(111), Cl/Ag(111), I/Cu(111), I/Ag(111), I/Ag(100)) происходит формирование поверхностных галогенидов, структура и стехиометрия которых отличается от соответствующих объемных соединений.

6. Установлено, что структуры, формируемые атомами галогенов на поверхности г.ц.к. металлов на субмонослойной стадии адсорбции, обусловлены непрямими взаимодействиями между атомами галогенов через подложку. В частности, на начальной стадии адсорбции хлора на гранях (111) г.ц.к. металлов (Ag, Cu, Au) происходит формирование квазиодномерных цепочечных структур с расстояниями между атомами хлора меньшими, чем в двумерной структуре ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, имеющей большую плотность.

Список публикаций

- A1. Andryushechkin B. V., Pavlova T. V., Eltsov K. N. Adsorption of halogens on metal surfaces // **Surface Science Reports**. 2018. Vol. 73. Pp. 83 – 115.
- A2. Andryushechkin B. V. Halogen adsorption on metals // **Surface and Interface Science Vol. 5/6**, Ed. by K. Wandelt. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2016. Pp. 207–254.
- A3. Cherkez V. V., Zheltov V. V., Didiot C., Kierren B., Fagot-Revurat Y., Malterre D., Andryushechkin B. V., Zhidomirov G. M., Eltsov K. N. Self-ordered nanoporous lattice formed by chlorine atoms on Au(111) // **Physical Review B**. 2016. Vol. 93. P. 045432.
- A4. Andryushechkin B. V., Zheltov V. V., Cherkez V. V., Zhidomirov G. M., Klimov A. N., Kierren B., Fagot-Revurat Y., Malterre D., Eltsov K. N. Chlorine adsorption on Cu(111) revisited: LT-STM and DFT study // **Surface Science**. 2015. Vol. 639. Pp. 7–12.
- A5. Zheltov V. V., Cherkez V. V., Andryushechkin B. V., Zhidomirov G. M., Kierren B., Fagot-Revurat Y., Malterre D., Eltsov K. N. Structural paradox in sub-monolayer chlorine coverage on Au(111) // **Physical Review B**. 2014. Vol. 89. P. 195425.
- A6. Andryushechkin B. V., Cherkez V. V., Gladchenko E. V., Zhidomirov G. M., Kierren B., Didiot C., Malterre D., Eltsov K. N. Self-organization of gold chloride molecules on Au(111) surface // **Journal of Physical Chemistry C**. 2013. Vol. 117. Pp. 24948–24954.
- A7. Andryushechkin B. V., Cherkez V. V., Pavlova T. V., Zhidomirov G. M., Eltsov K. N. Structural transformations of Cu(110) surface induced by adsorption of molecular chlorine // **Surface Science**. 2013. Vol. 608. Pp. 135–145.
- A8. Andryushechkin B. V., Cherkez V. V., Gladchenko E. V., Zhidomirov G. M., Kierren B., Fagot-Revurat Y., Malterre D., Eltsov K. N. New insight into the structure of saturated chlorine layer on Ag(111): LT-STM and DFT study // **Applied Surface Science**. 2013. Vol. 267. Pp. 21–25.
- A9. Денисенков В. С., Андрюшечкин Б. В., Павлова Т. В. Адсорбция молекулярного йода на поверхность Ag(110) // **Физическое образование в вузах**. 2012. Т. 18, № 1. С. П5.
- A10. Gladchenko E. V., Andryushechkin B. V., Zhidomirov G. M., Diddy K., Kierren B.,

- Черкез В. В., Ельцов К. Н. Самоорганизация атомов хлора и хлоридных структур на поверхности Au(111) // **Физическое образование в вузах**. 2012. Т. 18, № 1. С. П4.
- A11. Andryushechkin B. V., Cherkez V. V., Kierren B., Fagot-Revurat Y., Malterre D., Eltsov K. N. Commensurate-incommensurate phase transition in chlorine monolayer chemisorbed on Ag(111): direct observation of crowdions condensation into domain-wall fluid // **Physical Review B**. 2011. Vol. 84. P. 205422.
- A12. Andryushechkin B. V., Cherkez V. V., Gladchenko E. V., Zhidomirov G. M., Kierren B., Fagot-Revurat Y., Malterre D., Eltsov K. N. Atomic structure of Ag(111) saturated with chlorine: Formation of Ag₃Cl₇ clusters // **Physical Review B**. 2011. Vol. 84. P. 075452.
- A13. Andryushechkin B. V., Cherkez V. V., Gladchenko E. V., Zhidomirov G. M., Kierren B., Fagot-Revurat Y., Malterre D., Eltsov K. N. Structure of chlorine on Ag(111): Evidence of the (3×3) reconstruction // **Physical Review B**. 2010. Vol. 81. P. 205434.
- A14. Andryushechkin B. V., Cherkez V. V., Shevlyuga V. M., Eltsov K. N. Structural Transformations on Cu(110) under Molecular Iodine Action // **Physics of Wave Phenomena**. 2010. Vol. 18. Pp. 172–184.
- A15. Андрюшечкин Б. В. Современное состояние исследований структурных фазовых переходов в адсорбированных слоях // **Труды ИОФАН**. 2010. Т. 66. С. 6–19.
- A16. Андрюшечкин Б. В., Gladchenko E. V., Дидье К., Ельцов К. Н., Г. М. Жидомиров Б. К., Черкез В. В. Наноструктурирование поверхности Ag(111) при воздействии молекулярного хлора // **Труды ИОФАН**. 2010. Т. 66. С. 20–51.
- A17. Андрюшечкин Б. В., Дидье К., Ельцов К. Н., Керрен Б., Черкез В. В. Самоорганизация атомов хлора и хлоридных структур на поверхности Au(111) // **Труды ИОФАН**. 2010. Т. 66. С. 52–76.
- A18. Андрюшечкин Б. В., Черкез В. В., Шевлюга В. М., Ельцов К. Н. Зародышеобразование и рост пленки йодида меди на поверхности Cu(110) при адсорбции молекулярного йода // **Труды ИОФАН**. 2010. Т. 66. С. 77–96.
- A19. Андрюшечкин Б. В., Gladchenko E. V., Рожкова А. С., Ельцов К. Н., Керрен Б., Черкез В. В. Структурные превращения и реконструкция поверхности Cu(110) при адсорбции хлора // **Труды ИОФАН**. 2010. Т. 66. С. 97–132.
- A20. Андрюшечкин Б. В., Gladchenko E. V., Жидомиров Г. М., Ельцов К. Н., Корлюков А. А. Атомная и электронная структура поверхности Ag(100) при воздействии молекулярного йода // **Труды ИОФАН**. 2010. Т. 66. С. 133–155.
- A21. Andryushechkin B. V., Zhidomirov G. M., Eltsov K. N., Hladchanka Y. V., Korlyukov A. Local structure of the Ag(100) surface reacting with molecular iodine: Experimental and theoretical study // **Physical Review B**. 2009. Vol. 80. P. 125409.
- A22. Andryushechkin B. V., Eltsov K. N., Shevlyuga V. M. Atomic structure of chemisorbed iodine layer on Cu(110) // **Surface Science**. 2005. Vol. 584. Pp. 278–286.
- A23. Andryushechkin B. V., Eltsov K. N., Shevlyuga V. M., Bardi U., Cortigiani B.

- Structural transitions in chemisorbed iodine layer on Cu(100) // **Surface Science**. 2002. Vol. 497. Pp. 59–69.
- A24. Andryushechkin B. V., Eltsov K. N., Shevlyuga V. M. STM study of Phase Transitions in Iodine Overlayer on Cu(100) // **Physics of Low-Dimensional structures**. 2001. Vol. 11/12. Pp. 43–59.
- A25. Andryushechkin B. V., Eltsov K. N., Shevlyuga V. M. Atomic scale observation of iodine layer compression on Cu(111) // **Surface Science**. 2001. Vol. 472. Pp. 80–88.
- A26. Andryushechkin B. V., Eltsov K. N., Shevlyuga V. M. Domain-wall mechanism of “ $(n\sqrt{3} \times n\sqrt{3})R30^\circ$ ” incommensurate structure formation in chemisorbed halogen layers on Cu(111) // **Surface Science**. 2000. Vol. 470. Pp. L63–L67.
- A27. Андрюшечкин Б. В., Ельцов К. Н., Шевлюга В. М. Сканирующая туннельная микроскопия фазовых переходов «соразмерная–несоразмерная структура» в хемосорбированных слоях галогена // **Успехи физических наук**. 2000. Т. 170, № 5. С. 571–575.
- A28. Andryushechkin B. V., Eltsov K. N., Shevlyuga V. M., Yurov V. Y. Atomic structure of saturated chlorine monolayer on Ag(111) surface // **Surface Science**. 1998. Vol. 407. Pp. L633–L639.

Цитированная литература

1. Люксютов, И. Ф. Двумерные кристаллы [Текст] / И. Ф. Люксютов, А. Г. Наумовец, В. Л. Покровский. — Киев : Наукова Думка, 1988. — 220 с.
2. Bak, P. Commensurate phases, incommensurate phases and the devil's staircase [Текст] / P. Bak // *Rep. Prog. Phys.* — 1982. — Т. 45. — С. 587–629.
3. Persson, B. N. J. Ordered structures and phase transitions in adsorbed layers [Text] / B. N. J. Persson // *Surf. Sci. Rep.* — 1992. — Vol. 15. — P. 1–135.
4. Patrykiejew, A. Phase transitions in adsorbed layers formed on crystals of square and rectangular surface lattice [Text] / A. Patrykiejew, S. Sokolowski, K. Binder // *Surf. Sci. Rep.* — 2000. — Vol. 37. — P. 207–344.
5. Rotational transition of incommensurate Kr monolayers on Graphite [Text] / K. L. D'Amico, D. E. Moncton, E. D. Specht [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1984. — Vol. 53. — P. 2250–2253.
6. Symmetry breaking commensurate-incommensurate transition of monolayer Xe physisorbed on Pt(111) [Text] / K. Kern, R. David, P. Zeppenfeld [et al.] // *Solid State Commun.* — 1987. — Vol. 62. — P. 391 – 394.
7. Cui, J. Low-energy electron diffraction study of incommensurate H₂, HD, and D₂ monolayers physisorbed on graphite [Text] / J. Cui, S. C. Fain // *Phys. Rev. B.* — 1989. — Vol. 39. — P. 8628–8642.
8. Weiss, P. S. Adsorption and accommodation of Xe on Pt{111} [Text] / P. S. Weiss, D. M. Eigler // *Phys. Rev. Lett.* — 1992. — Vol. 69. — P. 2240–2243.

9. Zeppenfeld, P. Interaction of xenon at surface steps [Text] / P. Zeppenfeld, S. Horch, G. Comsa // *Phys. Rev. Lett.* — 1994. — Vol. 73. — P. 1259–1262.
10. Jones, R. G. Halogen adsorption on solid surfaces [Text] / R. G. Jones // *Prog. Surf. Sci.* — 1988. — Vol. 27. — P. 25–160.
11. Браун, О. М. Модель Френкеля-Конторовой. Концепции, методы, приложения [Текст] / О. М. Браун, Ю. С. Кившарь. — Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2008. — 536 с.
12. 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.
13. Rowland, R. S. Intermolecular nonbonded contact distances in organic crystal structures: Comparison with distances expected from van der Waals radii [Text] / R. S. Rowland, R. Taylor // *J. Phys. Chem.* — 1996. — Vol. 100. — P. 7384–7391.
14. 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.
15. Diffraction from domain wall systems [Text] / P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David, G. Comsa // *Phys. Rev. B.* — 1988. — Vol. 38. — P. 3918–3924.
16. Wyckoff, R. W. Crystal Structures [Text] / R. W.G. Wyckoff. — [S. l. : s. n.], 1963.