

На правах рукописи



Комаров Никита Сергеевич

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

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в *Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (ИОФ РАН)*

- Научный руководитель:** **Андрюшечкин Борис Владимирович**  
доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией физики поверхности
- Официальные оппоненты:** **Зайцев-Зотов Сергей Владимирович**  
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, заместитель директора
- Орешкин Андрей Иванович**  
доктор физико-математических наук, Физический факультет Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ведущий научный сотрудник
- Ведущая организация:** **Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физики твердого тела Российской академии наук» (ИФТТ РАН)**

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 года в 15.00 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://diss.gpi.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Ушаков Александр Александрович

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы исследования

Недавнее открытие собственного ферромагнетизма монослоя  $\text{CrI}_3$  [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 ( $\text{CrI}_3$ ,  $\text{CrBr}_3$ ,  $\text{NiX}_2$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [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), (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 ( $T > 120 \text{ K}$ ) [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 ( $\text{NiI}_2$ ) 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 оже-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 NiI<sub>2</sub> на гранях никеля (111), (110) и (100) происходит в виде двумерных островков, при этом гексагональная плоскость NiI<sub>2</sub> 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 «Нанофизика 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.

Список публикаций по теме диссертации приведен в конце автореферата.

### 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 168 страницы включая 68 рисунков и 5 таблиц. Библиография включает в себя 193 наименования.

### **Содержание работы**

**Во Введении** приведена общая характеристика диссертационной работы, обосновывается актуальность и аргументируется научная новизна исследования, сформулированы цели и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, отмечена достоверность, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, представлены сведения о публикациях и докладах, в которых отражено основное содержание диссертации, об объеме и структуре диссертации, описан личный вклад автора в решение поставленных задач.

**В Первой главе** приведен обзор литературы по проблеме структурных фазовых переходов в адсорбированных слоях и росту тонких пленок. Отдельное внимание уделено рассмотрению структурных фазовых переходов типа: «дальний порядок-беспорядок», «соразмерная-несоразмерная» фаза и плавление несоразмерной фазы. Указывается на неполноту моделей, описывающих данные переходы. Показано, что разнообразие атомных структур, наблюдаемых на поверхности, зависит как от порядка соразмерности, так и от величины взаимодействия адсорбат-адсорбат и адсорбат-подложка. Обосновывается выбор систем галоген/металл в качестве модельных для изучения структурных фазовых переходов. Описаны общие закономерности взаимодействия галогенов с поверхностью металлов. Обсуждается роль насыщенного (максимально плотного) слоя галогена в процессе роста пленок галогенида металла.

На основании обзора литературы делается выбор предмета исследования, формулируются цели и задачи диссертационной работы.

**Во Второй главе** представлено описание экспериментальных и теоретических методик, использовавшихся в диссертационной работе. Приводятся схемы экспериментальных установок. Описаны использовавшиеся в работе образцы, а

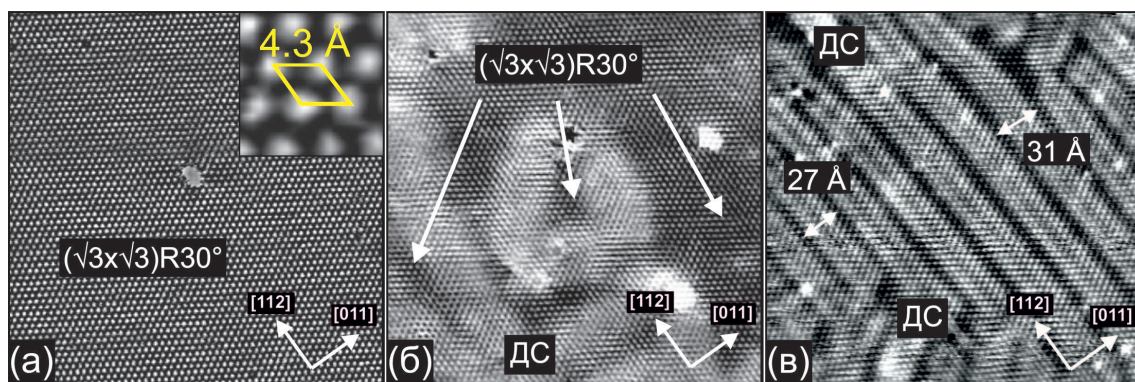


Рисунок 1. Серия СТМ-изображений ( $250 \times 250 \text{ \AA}^2$ ), записанных с атомным разрешением, демонстрирующая сжатие слоя йода на поверхности Ni(111). (а) Фаза  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , соответствующая  $\theta = 0.33 \text{ МС}$ ; (б) Появление белых протяженных объектов (доменных стенок), замкнутых в петли, в массиве со структурой  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ; (в) Упорядочение доменных стенок (ДС) в линейные полосы

также указаны способы их подготовки. Основной методикой исследования являлась сканирующая туннельная микроскопия. В дополнении к ней использовались электронная оже-спектроскопия и дифракция медленных электронов. Для детальной расшифровки атомных структур, наблюдаемых методом СТМ на поверхности, использовалось квантово-химическое моделирование в рамках теории функционала плотности. Степень покрытия ( $\theta$ ) определялась как отношение числа атомов адсорбата к числу атомов подложки и измерялась в монослоях (МС).

В Третьей главе представлены результаты исследования взаимодействия молекулярного йода с гранью Ni(111).

Раздел 3.1 посвящен исследованию системы I/Ni(111) методами ЭОС и ДМЭ, что позволяет дать общую характеристику процессу взаимодействия молекулярного йода с поверхностью Ni(111).

В Разделе 3.2 приведены результаты СТМ-исследования структурного фазового перехода типа "соразмерная-несоразмерная" фаза в слое йода на грани Ni(111).

На Рисунке 1 (а) представлено СТМ-изображение первой упорядоченной фазы, формируемой йодом на грани Ni(111). Гексагональная структура с межатомным расстоянием равным  $4.3 \text{ \AA}$  описывается как Ni(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -I и соответствует степени покрытия  $0.33 \text{ МС}$ . ТФП-расчеты позволили установить, что в структуре  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  наиболее энергетически выгодным положением атома йода по отношению к подложке является адсорбционное положение г. ц. к.

Увеличение степени покрытия йода в диапазоне  $0.33 < \theta \leq 0.36 \text{ МС}$  приводит к изменению структуры поверхности — формированию сверхплотных доменных стенок (см. Рисунок 1 (б, в)). Доменные стенки визуализируются на СТМ-изображениях как светлые объекты и являются областями локального сжатия слоя йода, т. е. областями, где плотность атомов йода оказывается выше, чем плотность атомов йода в структуре  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Действительно, межатомное расстояние вдоль белых полос, измеренное на СТМ-изображении, составляет  $4.3 \text{ \AA}$ , а межатомное расстояние вдоль двух других плотноупакованных атомных рядов не постоянно и в среднем равно  $\approx 3.8 \text{ \AA}$ . Согласно СТМ-данным, на начальной стадии



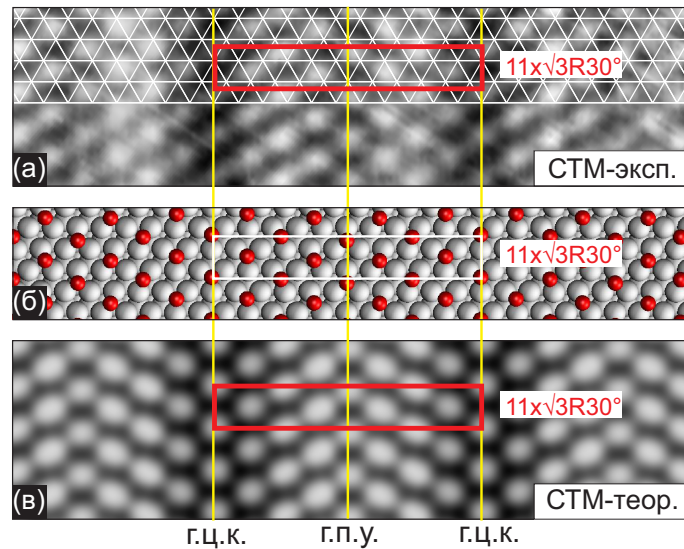


Рисунок 2. (а) СТМ-изображение ( $69 \times 18 \text{ \AA}^2$ ) линейной структуры с периодом  $\approx 27 \text{ \AA}$ . Верхняя часть СТМ-изображения совмещена с гексагональной решеткой никеля. Элементарная ячейка структуры ( $11 \times \sqrt{3}R30^\circ$ ) выделена красным; (б) Оптимизированная ТФП-модель структуры ( $11 \times \sqrt{3}R30^\circ$ ). Атомы йода в структуре обозначены красными шариками, атомы никеля — серыми; (в) Расчетное СТМ-изображение, построенное на основе оптимизированной модели структуры ( $11 \times \sqrt{3}R30^\circ$ ) с использованием приближения Терсоффа-Хаманна [18]

сжатия слоя йода ( $\theta > 0.33 \text{ MC}$ ) происходит формирование доменных стенок, замкнутых в петли (см. Рисунок 1 (б)), однако, дальнейшая адсорбция йода приводит к их трансформации в линейные доменные стенки, которые при последующем увеличении степени покрытия начинают ориентироваться вдоль направлений  $\langle 112 \rangle$  и уплотняться вдоль направлений  $\langle 011 \rangle$  подложки (см. Рисунок 1 (в)). Установлено, что насыщенный монослой йода формируется при  $\theta \approx 0.36 \text{ MC}$  и описывается сверхструктурой с периодом  $27 \text{ \AA}$  и ячейкой ( $11 \times \sqrt{3}R30^\circ$ ).

На Рисунке 2 (а) представлено СТМ-изображение насыщенного монослоя йода, с нанесенной сеткой, узлы которой соответствуют положениям атомов никеля в решетке Ni(111). Согласно Рисунку 2 (а), доменная стенка состоит из семи атомных рядов, причем атомы йода в ней занимают неэквивалентные положения по отношению к атомам верхнего слоя никеля (см. Рисунок 2 (а, б)). Установлено, что атомы йода, формирующие центральный ряд в доменной стенке, занимают положения г. п. у. между тремя атомами никеля, в то время как атомы йода в рядах, ближайших к центральному ряду, сдвинуты в мостиковые положения. Для подтверждения предположения о структуре доменной стенки экспериментальные данные дополнены ТФП-расчетами. На Рисунке 2 (б, в) представлены оптимизированная ТФП-модель и расчетное СТМ-изображение, которое полностью согласуется с экспериментальным.

**В Разделе 3.3** приведены результаты СТМ-исследования процесса роста тонкой пленки йодида никеля на грани Ni(111).

После завершения формирования насыщенного монослоя йода, со структурой ( $11 \times \sqrt{3}R30^\circ$ ), адсорбция йода приводит к зародышеобразованию и росту тонкой пленки йодида никеля ( $\text{NiI}_2$ ). Первоначально зародыши  $\text{NiI}_2$  образуются вблизи краев атомных ступеней. В последующем адсорбция йода приводит к

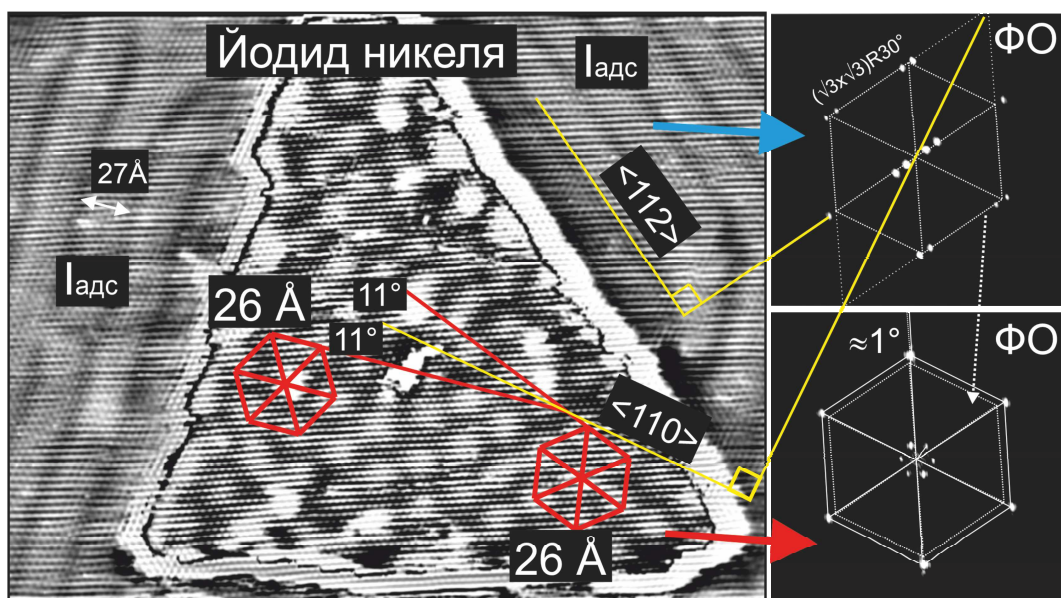


Рисунок 3. Слева СТМ-изображение ( $418 \times 326 \text{ \AA}^2$ ), записанное с атомным разрешением, островка йодида никеля, окруженного насыщенным монослоем йода, справа сверху фурье-образ (ФО) СТМ-изображения насыщенного монослоя йода, содержащего линейную сверхструктуру, внизу справа фурье-образ от островка йодида никеля

увеличению площади поверхности, занятой островками йодида никеля, к агрегации островков и формированию тонкой пленки  $\text{NiI}_2$ . Высота островков йодида никеля на СТМ-изображениях составляет  $4.0 \div 8.0 \text{ \AA}$  в зависимости от приложенного напряжения. Данный факт не противоречит предположению, что толщина наблюдаемых островков  $\text{NiI}_2$  соответствует величине одного трислоя I - Ni - I.

На Рисунке 3 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 с периодом  $\approx 26 \text{ \AA}$ , т. н. картина муара.

Известно, что картина муара возникает при наложении, по крайней мере, двух неидентичных решеток. В принципе, в формировании муара могут принимать участие насыщенный монослой йода, йод со структурой  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , подложка  $\text{Ni}(111)$  и йодид никеля. В данном случае картина муара является гексагональной и, поэтому, она может возникать только вследствие наложения двух гексагональных решеток. Следовательно, насыщенный монослой йода со структурой  $(11 \times \sqrt{3})R30^\circ$  не является решеткой, участвующей в появлении картины муара. Моделирование показало, что гексагональная картина муара с периодом  $\approx 28 \text{ \AA}$  возникает только при наложении атомной решетки  $\text{Ni}(111)$  и решетки йодида никеля, развернутых друг относительно друга на угол равный  $0.97^\circ \pm 0.10^\circ$ , при этом период решетки  $\text{NiI}_2$  равен  $3.95 \pm 0.01 \text{ \AA}$ . Таким образом, установлено, что между пленкой йодида никеля и поверхностью  $\text{Ni}(111)$  отсутствует интерфейсный слой.

**В Четвертой главе** приводятся результаты исследования взаимодействия молекулярного йода с поверхностью  $\text{Ni}(110)$ .

**В Разделе 4.1** представлены результаты исследования данной системы мето-

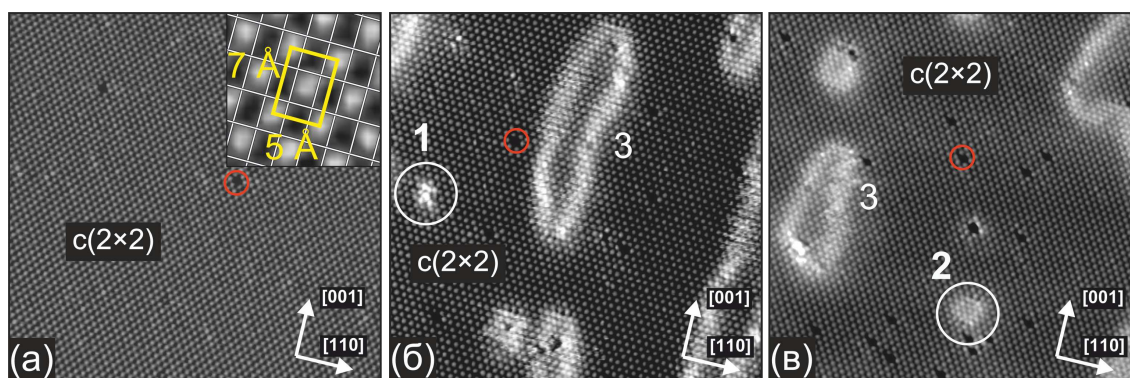


Рисунок 4. СТМ-изображения ( $247 \times 247 \text{ \AA}^2$ ) йодированной поверхности Ni(110). (а) Фаза  $c(2 \times 2)$ , соответствующая  $\theta = 0.5$  МС. (б, в) Начальная стадия сжатия решетки  $c(2 \times 2)$ ,  $\theta \approx 0.51$  МС. Пронумерованные объекты связаны с локальным сжатием слоя 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

дами ДМЭ и ЭОС.

**Разделе 4.2** посвящен результатам СТМ-исследования переходов из соразмерной в несоразмерную фазу в монослое йода, хемосорбированном на монокристаллическую грань Ni(110), а также процесса роста тонкой пленки йодида никеля.

На Рисунок 4 (а) представлено СТМ-изображение йодированной поверхности, соответствующее первой упорядоченной картине в ДМЭ. Отчетливая атомная структура может быть описана простой соразмерной решеткой  $c(2 \times 2)$  с одним атомом йода на элементарную ячейку ( $\theta = 0.5$  МС). Согласно ТФП-расчетам, атом йода в решетке  $c(2 \times 2)$  занимает положение в ямке между четырьмя атомами никеля.

Небольшое увеличение степени покрытия ( $\theta \approx 0.51$  МС) приводит к существенным изменениям в монослое йода, а именно, к формированию новых светлых объектов, имеющих форму выступов и петель (см. Рисунок 4 (б, в)). Объект '1' является двумерным краудионом, захваченным углеродным дефектом на поверхности Ni(110). Экспериментальное СТМ-изображение, ТФП-модель и соответствующее расчетное СТМ-изображение объекта '1' представлены на Рисунок 5 (а). Установлено, что данный объект формируется при добавлении всего одного атома йода в решетку  $c(2 \times 2)$ . Согласно ТФП-расчетам, дополнительный атом йода занимает несимметричное адсорбционное положение (модифицированное присутствием углеродной примеси), в результате чего соседние с ним атомы йода сдвинуты в положения короткого и длинного мостика (см. Рисунок 5 (а)). Расчетное СТМ-изображение такого связанного краудиона находится в хорошем согласии с экспериментальным СТМ-изображением. Следует отметить, что свободный краудион в решетке йода  $c(2 \times 2)$ , согласно данным ТФП-вычислений, является линейным объектом. Однако такого рода объект не был зафиксированным на СТМ-кадрах, вероятно, ввиду его высокой подвижности при комнатной температуре.

Объект '2' (см. Рисунок 4 (в)) является более сложным и формируется при



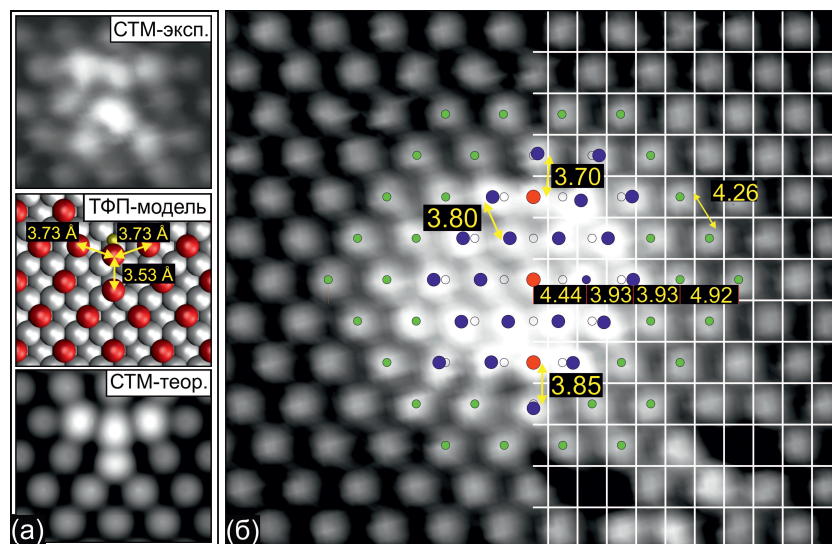


Рисунок 5. (а) Экспериментальное СТМ-изображение, ТФП-модель и соответствующее теоретическое СТМ-изображение поверхностного краудиона (объект '1'), захваченного углеродной примесью на поверхности Ni(110). Атомы йода в структуре обозначены красными шариками, атомы никеля — серыми, а атом углерода — желтым. (б) СТМ-изображение ( $52 \times 45 \text{ \AA}^2$ ), записанное с атомным 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 в структуре  $c(2 \times 2)$ . 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

внедрении пяти дополнительных атомов йода в структуру  $c(2 \times 2)$ . На Рисунке 5 (б) представлено СТМ-изображение такого объекта, поверх которого нанесена сетка, узлы которой соответствуют положениям атомов никеля в решетке Ni(110). Согласно Рисунку 5 (б), три атома йода, выделенные красными кружочками 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  $c(2 \times 2)$ . Следовательно, объект '2' можно одновременно рассматривать как результат объединения пяти свободных краудионов и как зародыш петлевой доменной стенки. Согласно СТМ-данным, формирование объекта '3' (петлевая ДС) (см. Рисунок 4 (б, в)) происходит за счет добавления атомов йода в ядро объекта '2'.

Дальнейшее увеличение степени покрытия йода приводит к сжатию слоя йода за счет увеличения числа доменных стенок. На Рисунке 6 показана серия СТМ-изображений, полученная для степеней покрытия йода в диапазоне  $0.53 \leq \theta \leq 0.64 \text{ МС}$ . При  $\theta = 0.53 \text{ МС}$  происходит формирование антифазных доменов А и Б со структурой  $c(2 \times 2)$ , разделенных петлевыми доменными стенками (см. Рисунок 6 (а)). Установлено, что доменная стенка состоит из трех атомных рядов (см. Рисунок 6 (г)), причем атомы йода в доменной стенке занимают положения, близкие к положениям типа длинного мостика. Дальнейшая адсорбция йода приводит к переходу от петлевых к линейным доменным стенкам (см. Рисунке 6 (б, д)). При этом расстояние между доменными стенками непостоянно и изменяется от  $7a$  до  $9a$ , где  $a = a_{Ni} = 2.49 \text{ \AA}$ . Последующее сжатие решетки йода происходит за счет

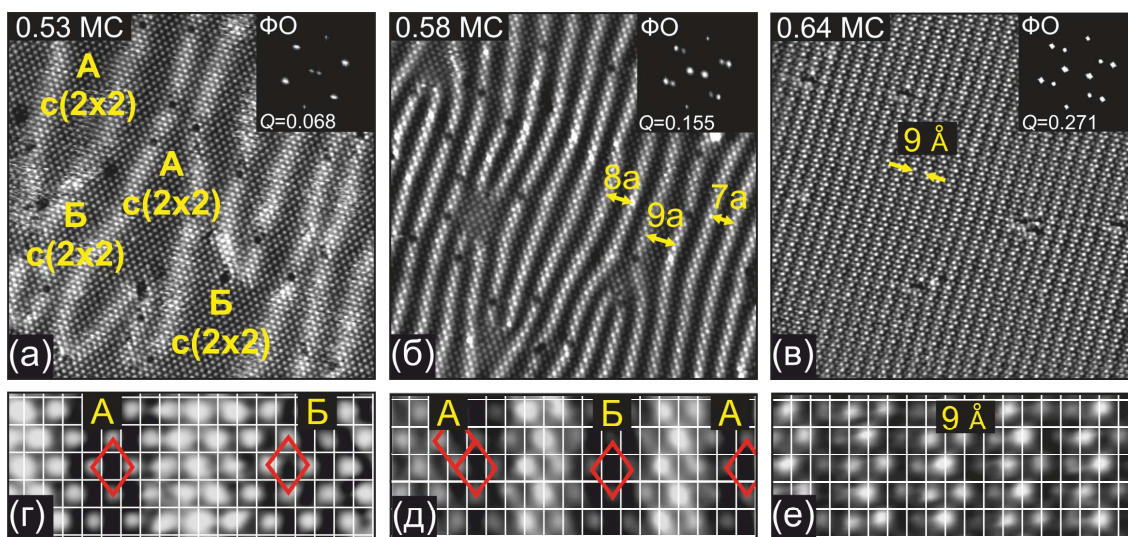


Рисунок 6. (а, б, в) Серия СТМ-изображений ( $220 \times 220 \text{ \AA}^2$ ), демонстрирующая переход от петлевых к линейным доменным стенкам в системе I/Ni(110) при изменении степени покрытия в диапазоне  $0.53 \leq \theta \leq 0.64$  МС. Соответствующие фурье-образы СТМ-изображений представлены на вставках к каждому кадру. Параметр расщепления  $Q$  рассчитывался как отношение расстояний между пятнами адсорбата к расстоянию между пятнами подложки; (г, д, е) 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 и Б — антифазные домены

уплотнения линейных доменных стенок, которое приводит к вырождению антифазных доменов со структурой  $c(2 \times 2)$  до одного атомного ряда и формированию на поверхности полосатой одноосно-сжатой частично-соразмерной фазы (см. Рисунки 6 (в, е)). Установлено, что элементарная ячейка максимально плотной фазы йода может быть описана как  $c(74 \times 2)$ .

При степени покрытия йода  $\theta > 0.64$  МС на поверхности образуются островки йодида никеля (Рисунок 7 (а)). Как и в случае системы I/Ni(111), зародышеобразование новой фазы происходит у краев атомных ступеней. Последующее увеличение степени покрытия приводит к увеличению числа островков  $\text{NiI}_2$  на поверхности, их агломерации и, в конечном счете, к формированию тонкой пленки  $\text{NiI}_2$ . Согласно экспериментальным данным, высота островков йодида никеля изменяется в диапазоне от 3.5 до 6  $\text{\AA}$  в зависимости от приложенного туннельного напряжения. Разумно предположить, что толщина островков  $\text{NiI}_2$  соответствует одному трислою I-Ni-I.

На Рисунке 7 (а) представлено СТМ-изображение поверхности отдельного островка йодида никеля и монослоя хемосорбированного йода. Для точного определения значения постоянной решетки островка йодида никеля использован сравнительный анализ фурье-образов фрагментов СТМ-изображений насыщенного монослоя йода и йодида никеля (Рисунок 7 (в)). Установлено, что атомная структура островка йодида никеля описывается квазигексагональной решеткой с ближайшими расстояниями I-I: 3.98  $\text{\AA}$ , 3.98  $\text{\AA}$ , 4.09  $\text{\AA}$ . Помимо атомной модуляции на поверхности островков йодида никеля присутствуют две дополнительные модуляции: белые полосы с периодом  $\approx 9 \text{ \AA}$  параллельные направлениям  $\langle 100 \rangle$ , и неупорядоченная гофрировка с перепадом высот  $\approx 1 \text{ \AA}$  (Рисунок 7 (д)). Установлено, что линейная модуляция возникает из-за рассогласования решеток йодида

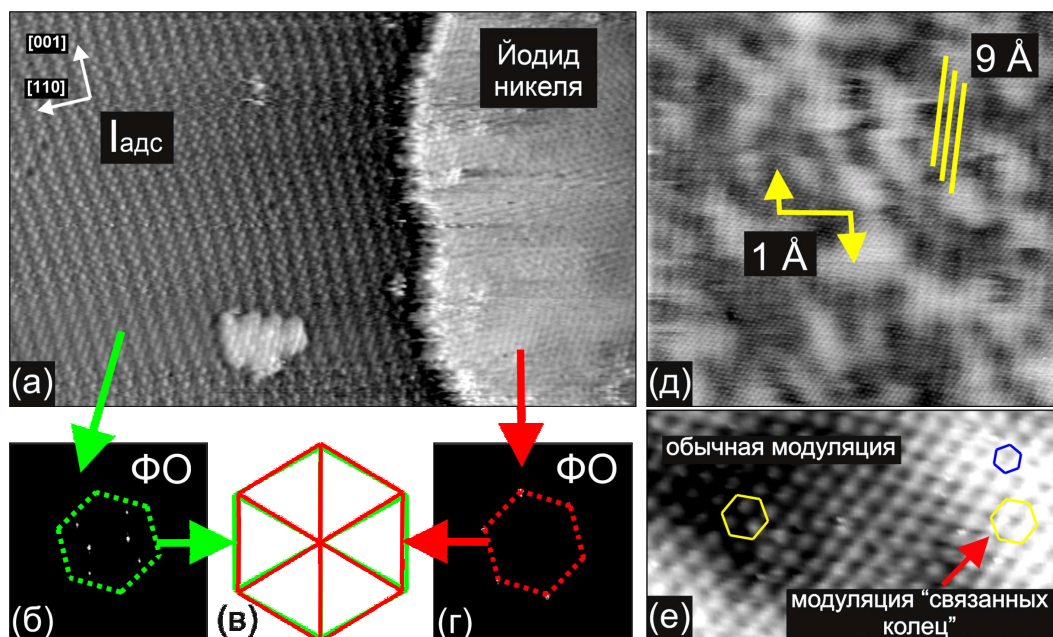


Рисунок 7. (а) СТМ-изображение ( $280 \times 180 \text{ \AA}^2$ ) высокого разрешения островка йодида никеля и монослоя хемосорбированного йода со структурой  $c(74 \times 2)$ . (б, г) Фурье-образы фрагментов СТМ-изображения, полученные отдельно для области островка йодида никеля (б) и хемосорбированного монослоя йода (г). (в) Изображение, содержащее совмещение фурье-образов (б) и (г). (д) СТМ-изображение ( $247 \times 247 \text{ \AA}^2$ ), содержащее линейную и неупорядоченную (темные и светлые области) модуляции. Период линейной модуляции составляет  $9 \text{ \AA}$ . Перепад высот между темными и светлыми областями составляет  $1 \text{ \AA}$ . (е) 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

никеля и монослоя. Неупорядоченная модуляция представляет особый интерес, так как решетка йодида никеля выглядит по-разному на темных и светлых областях (Рисунок 7 (е)). Данный эффект можно объяснить частичным отщеплением слоя  $\text{NiI}_2$  от подложки, вероятно, вызванным тем, что йодид никеля относится к числу слоистых материалов с достаточно слабой связью между трислоями. Можно предположить, что 'обычная' решетка йодида никеля соответствует фрагменту йодида никеля, связанного с подложкой, а решетка, подобная кольцам графена, — отщепленному слою  $\text{NiI}_2$ .

**В Пятой главе** приведены результаты исследования взаимодействия молекулярного йода с поверхностью  $\text{Ni}(100)$ . Экспериментально было установлено, что поверхность  $\text{Ni}(100)$  (в отличие от граней  $\text{Ni}(111)$  и  $\text{Ni}(110)$ ) оказывается чрезвычайно активной по отношению к адсорбции газов из остаточной атмосферы даже в условиях сверхвысокого вакуума ( $< 10^{-10}$  Торр). В частности, было показано, что медленная последовательная адсорбция йода сопровождается появлением на поверхности атомов примесей: углерода и кислорода. В этой связи на первом этапе всех экспериментов на грани  $\text{Ni}(100)$  формировалось пассивирующее покрытие из атомов йода со структурой  $p(2 \times 2)$  и степенью покрытия  $0.25 \text{ МС}$ , после формирования которого загрязнение поверхности прекращалось. Обычно фаза  $p(2 \times 2)$  формировалась путем быстрой адсорбции большой дозы йода, приводящей к формированию насыщенного слоя, и последующей термической десорбции йода до достижения степени покрытия  $0.25 \text{ МС}$ .



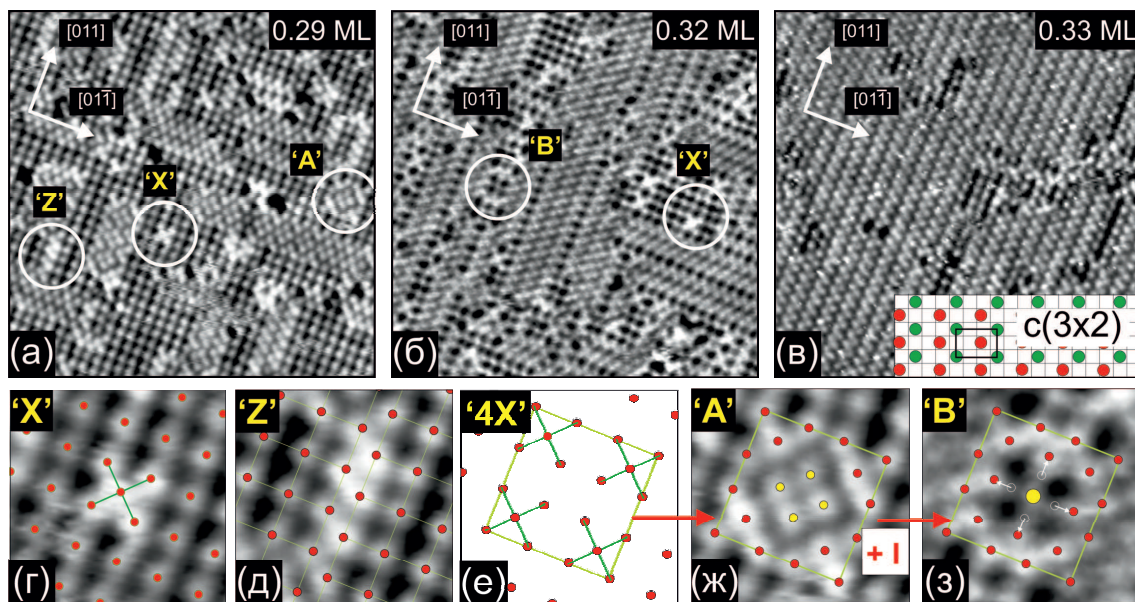


Рисунок 8. (а-в) СТМ-изображения ( $162 \times 162 \text{ \AA}^2$ ), записанные при последовательной адсорбции йода на поверхность никеля Ni(100) при температуре 390 К. Степень покрытия йода указана на рисунке. (а) Сосуществование доменов  $p(2 \times 2)$  и новых объектов 'А', 'Х' и 'Z', связанных с локальным сжатием слоя йода. (б) Формирование зигзагообразных цепочек. Наименьшая петля, образованная зигзагообразными цепями, обозначена как 'В'. (в) Образование фазы  $c(3 \times 2)$  при  $\theta = 0.333 \text{ ML}$ . 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'

Адсорбция йода на поверхность Ni(100)- $p(2 \times 2)$ -I, проведенная при 300 К, приводила к разупорядочению слоя йода и формированию большого количества сосуществующих локальных поверхностных фаз. Однако отжиг структур, полученных на любом этапе комнатной адсорбции, приводил к упорядочению на поверхности и формированию больших доменов. Изложенное выше позволяет сделать вывод о том, что все фазы, формируемые при адсорбции йода при температуре 300 К, являются термодинамически неравновесными. В этой связи для изучения фазовых переходов между равновесными фазами адсорбция йода проводилась при температуре подложки 390 К.

**В разделе 5.1** представлены результаты исследования структурных фазовых переходов на грани Ni(100) при высокотемпературной адсорбции йода ( $T = 390 \text{ K}$ ).

На Рисунке 8 (а-в) представлена серия СТМ-изображений, полученная при последовательной адсорбции молекулярного йода на поверхность Ni(100) и соответствующая степени покрытия йода в диапазоне  $0.29 \leq \theta \leq 0.33 \text{ ML}$ . При степени покрытия йода  $\theta = 0.29 \text{ ML}$  основная часть поверхности оказывается занята структурой  $p(2 \times 2)$  с одним атомом йода на элементарную ячейку. Помимо фазы  $p(2 \times 2)$  на СТМ-изображении присутствуют дополнительные объекты: 'Х', 'Z' и 'А' (Рисунок 8 (а)), формирование которых происходит в результате локального сжатия слоя йода. Объект 'Х' является поверхностным краудионом, который образуется за счет внедрения дополнительного атома йода в решетку  $p(2 \times 2)$  (Рисунок 8 (г)). Объект 'Z' — это зигзагообразная цепочка из атомов йода. Первоначально зигзагообразные цепочки формируются как плотные доменные стенки между антифазными доменами  $p(2 \times 2)$ . Объект 'А' можно рассматривать как структуру,

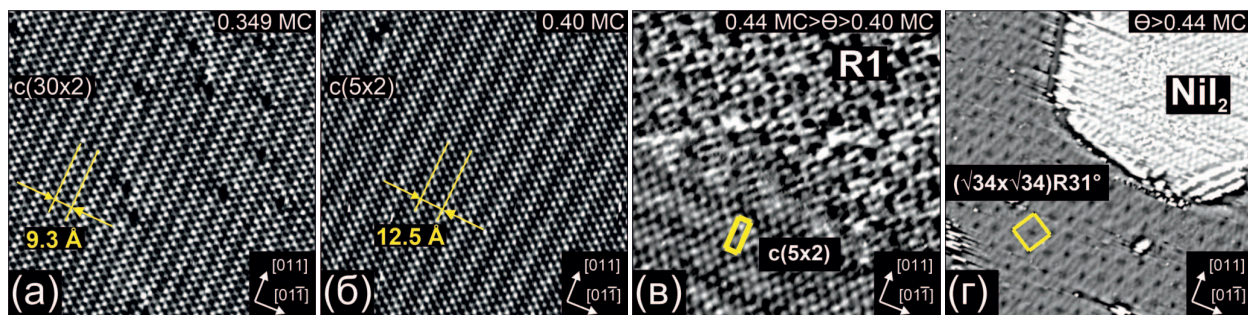


Рисунок 9. (а-б) СТМ-изображения ( $162 \times 162 \text{ \AA}^2$ ), описывающие непрерывное одноосное сжатие слоя йода на поверхности Ni(100). Периоды одноосно-сжатых структур указаны на СТМ-изображениях. (а) Фаза  $c(30 \times 2)$ ,  $\theta \approx 0.349$  MC. (б) Фаза  $c(5 \times 2)$ ,  $\theta = 0.4$  MC. (в) СТМ-изображение фазы  $c(5 \times 2)$  сосуществующей со структурой R1. (г) СТМ-изображение максимально плотной фазы  $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$ , соответствующей реконструкции поверхности никеля, и йодида никеля ( $\text{NiI}_2$ )

образованную в результате релаксации группы из четырех объектов 'X' (Рисунок 8 (е-ж)). Дальнейшее увеличение степени покрытия йода ( $\theta > 0.32$  MC) приводит к увеличению числа объектов 'X', к формированию объектов 'В' и одновременно к уменьшению площади, занимаемой фазой  $p(2 \times 2)$  (Рисунок 8 (б)). Объект 'В' формируется за счет добавления атома йода в объект 'А' (Рисунок 8 (ж, з)) и соответствует наименьшей петле, образованной замкнутой зигзагообразной цепочкой. Переход 'А'  $\rightarrow$  'В' объясняет механизм появления зигзагообразных цепочек в изотропной фазе  $p(2 \times 2)$ . При приближении величины степени покрытия йода к  $\theta \approx 0.33$  MC большая часть поверхности оказывается покрыта структурой, состоящей из зигзагообразных цепочек (Рисунок 8 (в)). Установлено, что данная фаза соответствует структуре  $c(3 \times 2)$ .

Увеличение степени покрытия йода свыше 0.33 MC приводит к появлению семейства квазигексагональных структур на поверхности Ni(100), формирование которых происходит в результате одноосного сжатия решетки  $c(3 \times 2)$  вдоль направления  $\langle 01\bar{1} \rangle$ . На Рисунке 9 (а) представлено СТМ-изображение фазы  $c(30 \times 2)$ , соответствующей  $\theta = 0.349$  MC. Наиболее сжатая фаза из данного семейства представлена на Рисунке 9 (б) и описывается ячейкой  $c(5 \times 2)$  ( $\theta = 0.400$  MC). Таким образом, мы наблюдаем фазовый переход  $c(3 \times 2) \rightarrow (5 \times 2)$ , который происходит за счет адсорбции йода на структуру  $c(3 \times 2)$  при температуре 390 K. 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].

Согласным СТМ-данным, дальнейшая адсорбция йода на структуру  $c(5 \times 2)$  приводит к серии реконструкционных фазовых переходов на поверхности (Рисунок 9 (в, г)). СТМ-изображение, представленное на Рисунке 9 (в), демонстрирует сосуществование фазы  $c(5 \times 2)$  и новой фазы, обозначенной как R1. Последующее увеличение степени покрытия йода приводит к замещению фазы  $c(5 \times 2)$  фазой R1. Согласно сравнительному фурье-анализу СТМ-изображений, фаза R1 определяется матрицей вида  $\begin{pmatrix} 13 & 3 \\ 3 & -7 \end{pmatrix}$  в реальном пространстве. Дальнейшая адсорбция



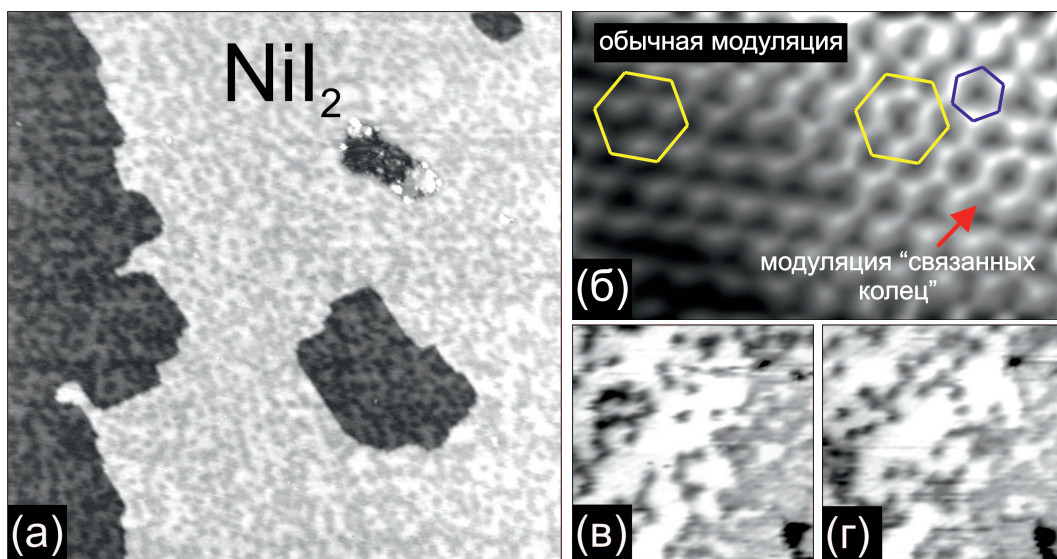


Рисунок 10. (а) Панорамное СТМ-изображение ( $2021 \times 2021 \text{ \AA}^2$ ) сплошной пленки йодида никеля ( $\text{NiI}_2$ ) на поверхности  $\text{Ni}(100)$ , содержащее неупорядоченную модуляцию (темные и светлые области). Перепад высот между темными и светлыми областями составляет  $\approx 1\text{-}2 \text{ \AA}$ . (б) СТМ-изображение ( $35 \times 29 \text{ \AA}^2$ ), 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 ( $348 \times 348 \text{ \AA}^2$ ) одного участка поверхности йодида никеля, демонстрирующие изменение неупорядоченной модуляции в ходе сканирования

приводит к появлению упорядоченной фазы  $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$ , сосуществующей с большими областями, занятыми йодидом никеля (Рисунок 9 (д)). Как и в случае фазы R1, фаза  $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$  состоит из комбинации небольших квадратов, в углах которых расположены атомы йода, как и в решетке  $c(2 \times 2)$ , разделенных темными прямоугольными областями с серыми перешейками посередине. Таким образом, фазы  $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$  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].

Далее в работе рассматривается структура верхнего слоя йодида никеля на поверхности  $\text{Ni}(100)$ . Установлено, что решетка йодида никеля описывается квазигексагональной решеткой с параметрами:  $3.9 \text{ \AA}$ ,  $3.91 \text{ \AA}$ ,  $3.79 \text{ \AA}$ . Помимо этого, в работе показано, что одна диагональ элементарной ячейки  $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$  равна шести расстояниям между плотноупакованными рядами йодида никеля. Как и в случае системы  $\text{I}/\text{Ni}(110)$ , на поверхности островка йодида никеля наблюдается дополнительная модуляция: неупорядоченная гофрировка (темные и светлые области) с амплитудой  $z \approx 1\text{-}2 \text{ \AA}$  (Рисунок 10 (а, б)). Атомная гофрировка темных и светлых областей различна (Рисунок 10 (б)). Так, атомы йода в светлых областях образуют графеноподобные кольца, а атомы йода в темных областях — гексагональную решетку из отдельных пятен. Также как и в случае  $\text{I}/\text{Ni}(110)$ , мы считаем, что данный эффект вызван частичным отщеплением слоя  $\text{NiI}_2$  от подложки. Дополнительным аргументом отщепления слоя  $\text{NiI}_2$  является факт хаотической смены темных и светлых областей при последовательной записи СТМ-изображений (см. Рисунок 10 (в, г)), полученных от одной и той же области йодида никеля.

В разделе 5.2 представлены результаты исследования монослойных струк-

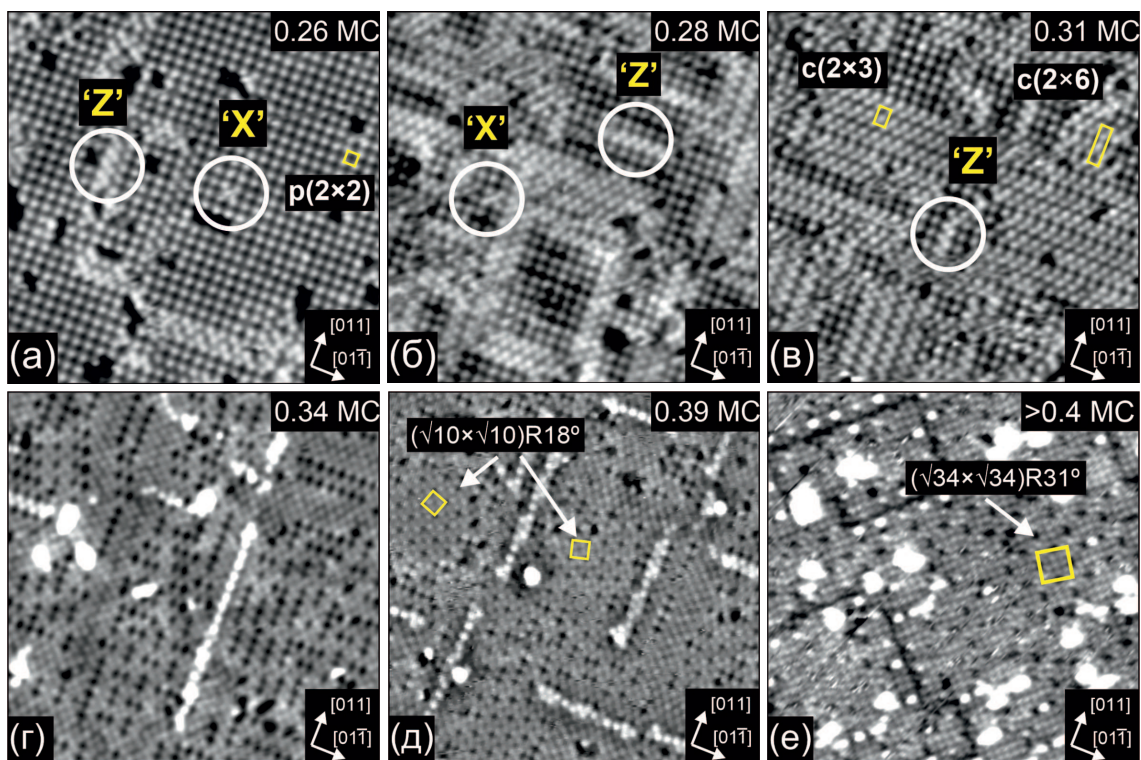


Рисунок 11. (а-е) СТМ-изображения ( $150 \times 150 \text{ \AA}^2$ ), записанные при последовательной адсорбции йода на поверхность никеля Ni(100) при температуре 300 К и соответствующие степени покрытия в диапазоне  $0.26 \div 0.4$  МС. (а) Существование доменов  $p(2 \times 2)$  с объектами 'X' и 'Z'. (б) Увеличение числа объектов 'Z'. (в) Формирование небольших доменов со структурой  $c(2 \times 3)$  и  $c(2 \times 6)$ , сосуществующих с доменами  $p(2 \times 2)$ . (г) Появление реконструкции смещенного ряда (ярких полос, имеющих вид одноатомных и зигзагообразных цепочек). (д) Образование структуры  $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$ . (ж) Формирование доменов со структурой  $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$

тур из атомов йода, полученных в результате адсорбции молекулярного йода на поверхность Ni(100)- $p(2 \times 2)$ -I при  $T=300$  К.

На Рисунке 11 представлена серия СТМ-изображений, полученная при последовательной экспозициях йода на поверхность Ni(100)- $p(2 \times 2)$ -I при 300 К. При степени покрытия  $\theta = 0.26$  МС помимо доменов со структурой  $p(2 \times 2)$  на поверхности присутствует множество дополнительных объектов: зигзагообразных цепочек ('Z') и поверхностных краудионов ('X') (Рисунок 11 (а)). Отметим, что данные объекты также наблюдались в случае адсорбции 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 11 (б, в)). Периоды структур, наблюдаемых на СТМ-изображении, равны  $7.5 \text{ \AA}$  и  $15 \text{ \AA}$ , соответственно. Установлено, что 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.

Дальнейшая адсорбция йода приводит к существенным изменениям поверхности (Рисунок 11 (г-е)). Так, при степени покрытия  $\theta = 0.34$  МС большая часть поверхности на СТМ-изображении, представленном на Рисунке 11 (г), занята квазигексагональной и  $c(6 \times 2)$  фазами, окруженными менее упорядоченной структурой, состоящей из отдельных темных ямок, как и в структуре  $p(2 \times 2)$ . Помимо это-



го, на поверхности формируются яркие линии, параллельные направлению  $\langle 011 \rangle$  подложки, и кластеры, которые не наблюдались при низких степенях покрытия. Яркие линии существуют на поверхности в виде двух цепочек: зигзагообразных и одноатомных (Рисунок 11 (г)). Высота ярких линий относительно окружающего монослоя йода, составляет  $\approx 0.3 \text{ \AA}$ . Высота и латеральный размер кластеров равняется  $\approx 2 \text{ \AA}$  и  $\approx 10 \text{ \AA}$  соответственно. Установлено, что яркие линии появляются в результате реконструкции верхнего слоя никеля. Дальнейшая адсорбция йода до значения  $\theta = 0.39 \text{ МС}$  приводит как к частичному упорядочению слоя йода и образованию доменов со структурой  $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$ , так и к увеличению плотности кластеров и ярких линий, а также к удлинению ярких линий. На Рисунке 11 (е) представлено СТМ-изображение, демонстрирующее изменение в слое йода при  $\theta > 0.4 \text{ МС}$ . Видно, что домены со структурой  $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$  и яркие полосы исчезают, и появляются новые области, занятые структурой  $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$ .

Структура поверхности, представленная на Рисунке 11 (е), соответствует насыщенному монослою йода, так как дальнейшая адсорбция йода приводит к формированию тонкой пленки йодида никеля. Зарождение островков йодида никеля происходит как у краев атомных ступеней, так и на террасах. Высота островков  $\text{NiI}_2$  на СТМ-изображениях, в зависимости от приложенного напряжения, изменяется от 4 до 6  $\text{ \AA}$ . Особенностью формирования островков йодида никеля при  $T = 300 \text{ К}$  является их фрактально-дендритная форма, которая указывает на факт ограниченной диффузии атомов йода и никеля по поверхности при комнатной температуре.

**В разделе 5.3** представлены результаты ТФП-моделирования всех наблюдаемых структур и сравнения их расчетных СТМ-изображений с экспериментальными.

ТФП-моделирование помогло установить, что наиболее энергетически выгодным адсорбционным положением атома йода на поверхности  $\text{Ni}(100)$  является положение в ямке между четырьмя атомами никеля. Используя ТФП-расчеты, расшифрована атомная структура объекта 'X' (см. Рисунок 8 (г)), состоящего из внедренного в решетку  $p(2 \times 2)$  атома йода. Результаты ТФП-расчетов показали, что структура  $c(3 \times 2)$  оказывается немного (на  $\approx 10 \text{ мэВ}$ ) энергетически более выгодной по сравнению со структурой  $c(6 \times 2)$ . Действительно, адсорбция йода при повышенных температурах является равновесной и приводит к формированию единственной структуры  $c(3 \times 2)$  (см. Рисунок 8 (в)). В то время как структура  $c(6 \times 2)$  является метастабильной и может образовываться только в условиях ограниченной диффузии (см. Рисунок 11 (в)), т. е. в нашем случае — при комнатной адсорбции.

Используя ТФП-расчеты, расшифрована структура светлых полос (Рисунок 12 (а)). Установлено, что подобные объекты формируются за счет реконструкции верхнего слоя никеля, реконструкции типа «смещенный ряд». Для неё характерно извлечение одного атома подложки и сдвиг всего плотноупакованного ряда на половину постоянной решетки. Показано, что высота светлых линий, измеренная на расчетных СТМ-изображениях, согласуется с высотой, полученной в экспери-

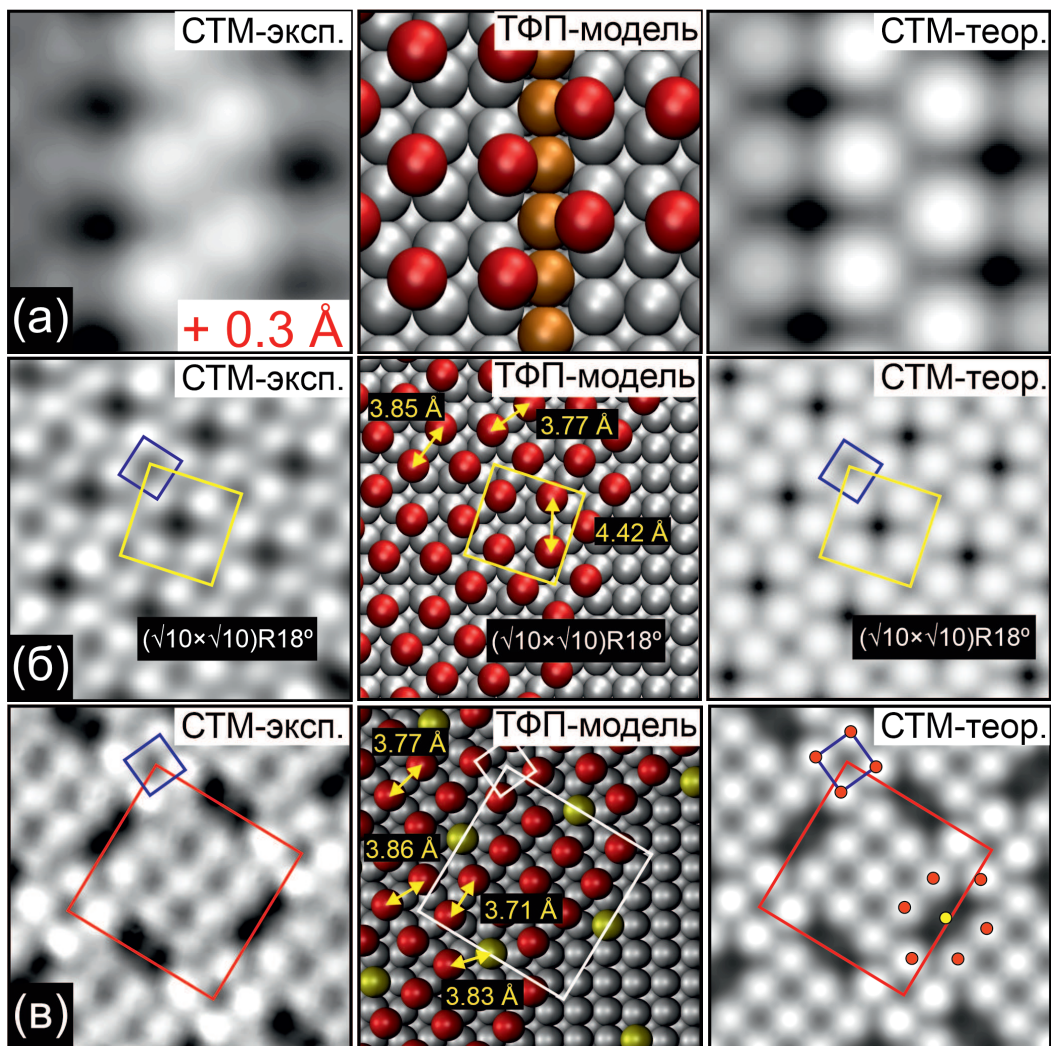


Рисунок 12. Экспериментальные СТМ-изображения, оптимизированные ТФП-модели и соответствующие теоретические СТМ-изображения для следующих систем: (а) светлой зигзагообразной цепочке; (б) структуры  $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$ ; (в) структуры  $(\sqrt{34} \times \sqrt{34})R31^\circ$ . Атомы йода в структурах обозначены красными шариками, несмещенные атомы никеля — серыми, смещенные атомы никеля — оранжевыми, а атомы йода в позициях замещения — желтыми

менте ( $0.3 \text{ \AA}$ ).

Подробно рассмотрен механизм формирования структуры  $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$ . Установлено, что фаза  $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$  формируется в результате сжатия решетки  $c(6 \times 2)$ , которое происходит за счет образования доменных стенок. Результаты ТФП-моделирования фазы  $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$  представлены на Рисунке 12 (б). Отметим, что степень покрытия фазы  $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$  составляет 0.4 МС. Примечательно, что одноосно-сжатая фаза  $c(5 \times 2)$  также соответствует  $\theta = 0.4$  МС. Согласно ТФП-расчетам, выполненным на ячейке  $5 \times 5$ , фаза  $c(5 \times 2)$  оказывается энергетически более выгодной (на 20 мЭв) по сравнению с фазой  $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$ . Этот вывод согласуется с результатом эксперимента — отсутствием фазы  $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$  на СТМ-изображениях, полученных при  $\theta > 0.4$  МС путем адсорбции йода в условиях повышенных температур (см. Рисунок 9 (б)). Таким образом, фаза  $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18^\circ$  является метастабильной и может формироваться только в условиях ограниченной диффузии йода по поверхности при комнатной адсорбции.

ТФП-расчеты позволили определить структуру наиболее плотной фазы ( $\sqrt{34} \times \sqrt{34}$ )R31° (см. Рисунок 12 (в)). Установлено, что появление темных прямоугольных областей на СТМ-кадрах связано с вакансиями в верхнем слое никеля, а серых перешейков — с присутствием атомов йода, занимающих положения в сформированных вакансиях.

**В разделе 5.4** обсуждаются механизмы фазовых переходов в системе I/Ni(100). Делается вывод о влиянии температуры на сценарий фазового перехода в слое йода. Аргументируется факт присутствия интерфейсного слоя при росте островков йодида никеля.

**В Заключение** представлены основные выводы диссертации.

## Выводы

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 NiI<sub>2</sub> на всех трех гранях никеля ((111), (110), (100)) начинается у границ атомных ступеней. Последующая адсорбция йода приводит к агломерации островков и образованию сплошной пленки.



## Список публикаций

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 NiI<sub>2</sub> 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 NiI<sub>2</sub> 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 «Нанозфизика 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 «Нанозфизика и нанозлектроника» (Н. Новгород, 2018) — С. 330-331.
7. Комаров Н. С., Павлова Т. В., Андрюшечкин Б. В. Атомная картина структурных фазовых переходов в системе йод/никель. Симметрия подложки и структурные фазовые переходы в 2D слое йода на поверхности никеля // Труды 23-го Международного симпозиума «Нанозфизика и нанозлектроника» (Н. Новгород, 2019) — С. 356-357.

## Цитированная литература

1. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit / Bevin Huang, Genevieve Clark, Efren Navarro-Moratalla et al. // *Nature (London)*. — 2017. — Vol. 546. — P. 7657.
2. Monolayer 1T-NbSe<sub>2</sub> as a mott insulator / 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 TaSe<sub>2</sub> / 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 NbSe<sub>2</sub> / 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 / Xiaoyang Lin, Wei Yang,

- Kang L. Wang, Weisheng Zhao // *Nature Electronics*. — 2019. — Vol. 2. — P. 274–283.
6. Li H., Ruan S., Zeng Y.-J. Intrinsic van der Waals magnetic materials from bulk to the 2D limit: New frontiers of spintronics // *Advanced Materials*. — 2019. — Vol. 31. — P. 1900065.
  7. Prospects and opportunities of 2D van der Waals magnetic systems / Meng-Chien Wang, Che-Chun Huang, Chi-Ho Cheung et al. // *Annalen der Physik*. — 2020. — Vol. 532. — P. 1900452.
  8. Burch K. S., Mandrus D., Park J.-G. Magnetism in two-dimensional van der Waals materials // *Nature*. — 2018. — Vol. 563. — P. 47–52.
  9. Prospects and opportunities of 2D van der waals magnetic systems / Meng-Chien Wang, Che-Chun Huang, Chi-Ho Cheung et al. // *Annalen der Physik*. — 2020. — Vol. 532. — P. 1900452.
  10. Andryushechkin B. V., Pavlova T. V., Eltsov K. N. Adsorption of halogens on metal surfaces // *Surf. Sci. Rep.* — 2018. — Vol. 73. — P. 83–115.
  11. Mechanical, electronic, and magnetic properties of NiX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) layers / Min Lu, Qiushi Yao, Chuanyun Xiao et al. // *ACS Omega*. — 2019. — Vol. 4. — P. 5714–5721.
  12. Kulish V. V., Huang W. Single-layer metal halides MX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I): stability and tunable magnetism from first principles and monte carlo simulations // *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 // *Crystals*. — 2017. — Vol. 5. — P. 121.
  14. Botana A. S., Norman M. R. Electronic structure and magnetism of transition metal dihalides: bulk to monolayer // *Phys. Rev. Materials*. — 2019. — Vol. 3. — P. 044001.
  15. Jones R. G., Woodruff D. P. The adsorption of I<sub>2</sub> on Ni{100} studied by AES, LEED and thermal desorption // *Vacuum*. — 1981. — Vol. 31. — P. 411–415.
  16. Jones R. G., McConville C. F., Woodruff D. P. The formation of a surface iodide on Ni(100) and adsorption of I<sub>2</sub> at low-temperatures // *Surf. Sci.* — 1983. — Vol. 127. — P. 424–440.
  17. Miro P., Audiffred M., Heine T. An atlas of two-dimensional materials // *Chem. Soc. Rev.* — 2014. — Vol. 43. — P. 6537–6554.
  18. Tersoff J., Hamann D. R. Theory of the scanning tunneling microscope // *Phys. Rev. B*. — 1985. — Vol. 31. — P. 805–813.