

Структурные фазовые переходы на поверхности металлов при взаимодействии с галогенами

Андрюшечкин Борис Владимирович

Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН

(по материалам докторской диссертации)

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

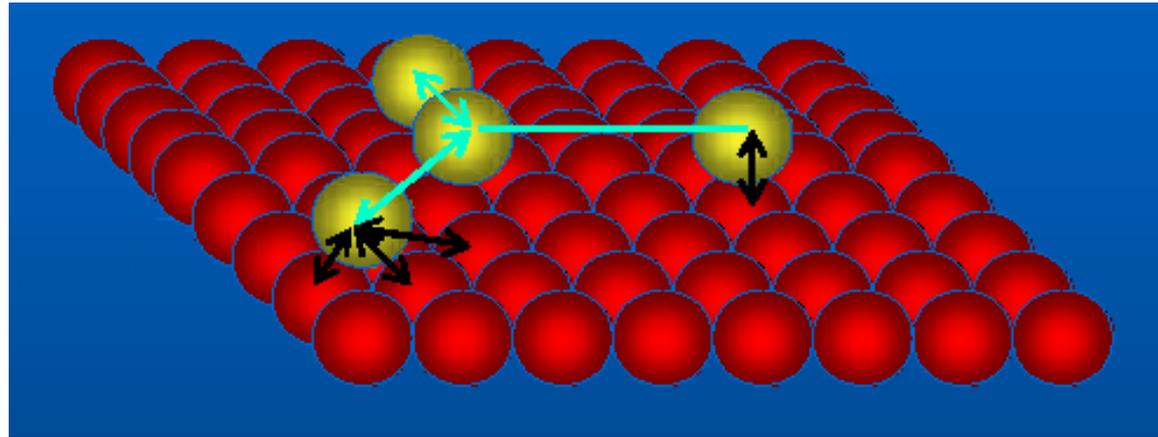
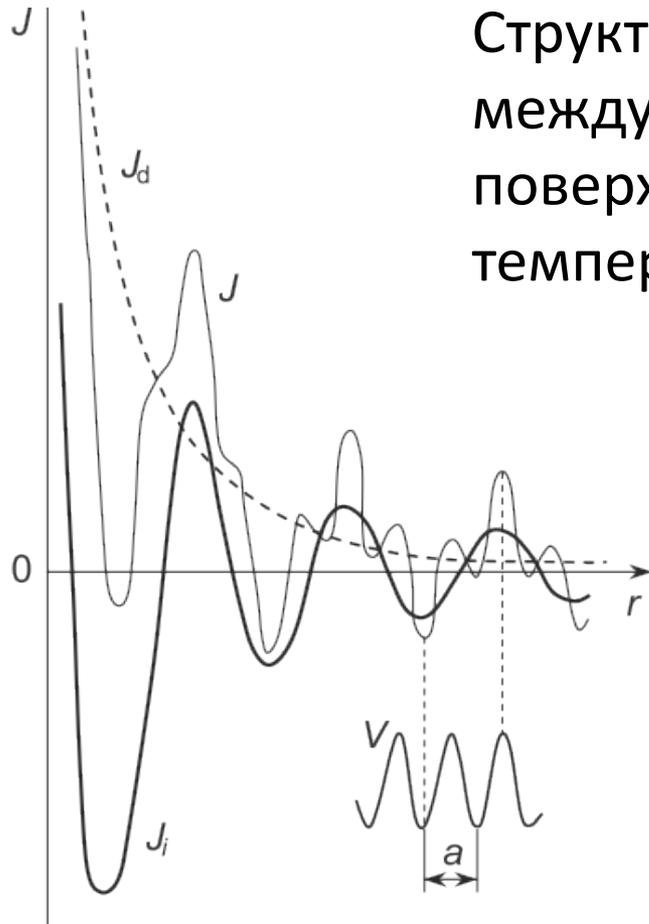
Актуальность темы исследования

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 актуальной становится методика создания монослоев с заданной структурой и умение контролировать превращения между различными поверхностными фазами на уровне атомных перемещений.

Взаимодействия на поверхности

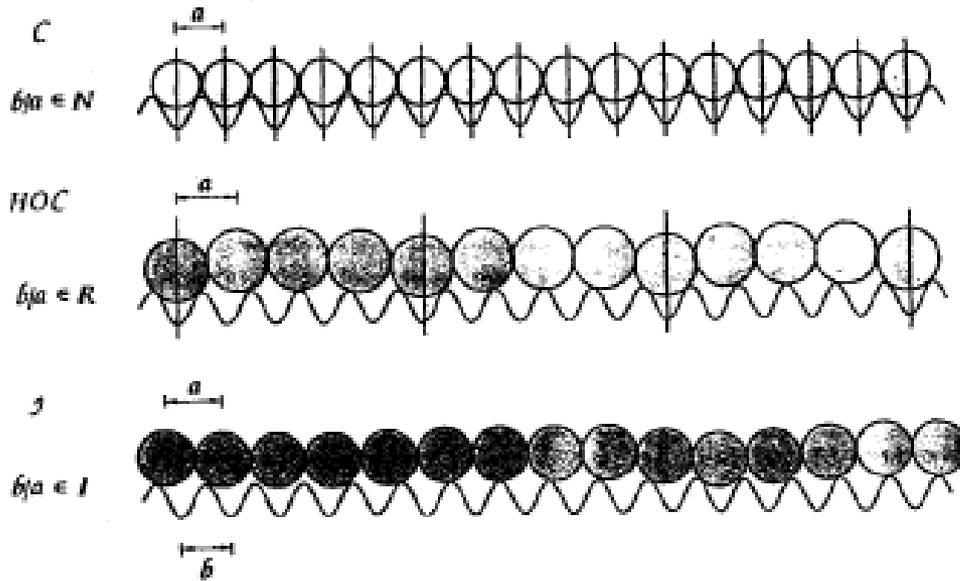
Структура монослоя определяется конкуренцией между латеральным взаимодействием атомов на поверхности и потенциалом подложки, а также температурой



Зависимость энергии взаимодействия адатомов от расстояния между ними (J_d - диполь-дипольное взаимодействие, J_i - не прямое взаимодействие, V - потенциальный рельеф подложки, a - период решетки, $J = J_d + J_i + V$)

Характеристика двумерных фаз

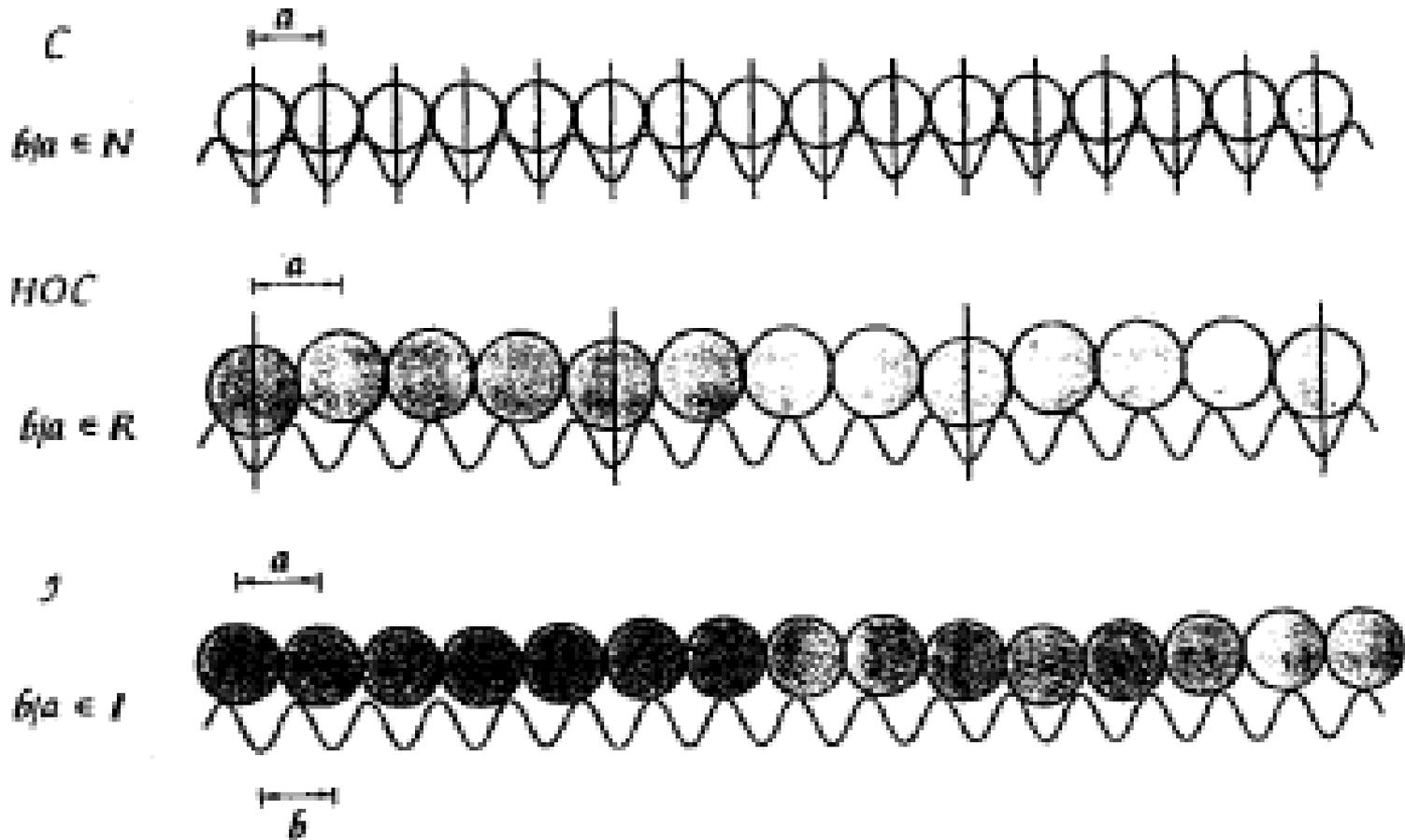
В зависимости от температуры поверхности и/или степени покрытия на одной и той же поверхности могут наблюдаться двумерные (2D) газ, жидкость, а также твердые упорядоченные фазы. По отношению к решетке подложки наблюдаемые фазы можно разделить на соразмерные, несоразмерные или частично соразмерные.



K.Kern and G.Comsa, Physisorbed rare gas adlayers in **Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII**, Eds.: R.Vanselow and R.Howe, (Springer, Heidelberg, 1988), p. 65.

Изменение температуры или степени покрытия может приводить к **структурным переходам** между этими фазами. Основными факторами, определяющими характер таких переходов, является соотношение потенциального рельефа подложки и латерального взаимодействия между адсорбированными атомами, рассогласование параметров решеток двумерного слоя и подложки, а также температура.

Соразмерные, частично-соразмерные и несообразные решетки



Исследование фазовых переходов на поверхности (1970е-1980е)

Традиционно исследования фазовых переходов на поверхности проводились в пленках 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.

Исследование фазовых переходов на поверхности

Для физсорбированных систем существует большое количество теоретических исследований, которые можно сопоставить с экспериментальными данными.

Rep. Prog. Phys., Vol. 45, 1982. Printed in Great Britain

Commensurate phases, incommensurate phases and the devil's staircase

Per Bak

Н С Ørsted Institute, Universitetsparken 5, DK-2100-Copenhagen Ø, Denmark

И. Ф. ЛЮКСЮТОВ
А. Г. НАУМОВЕЦ
В. Л. ПОКРОВСКИЙ

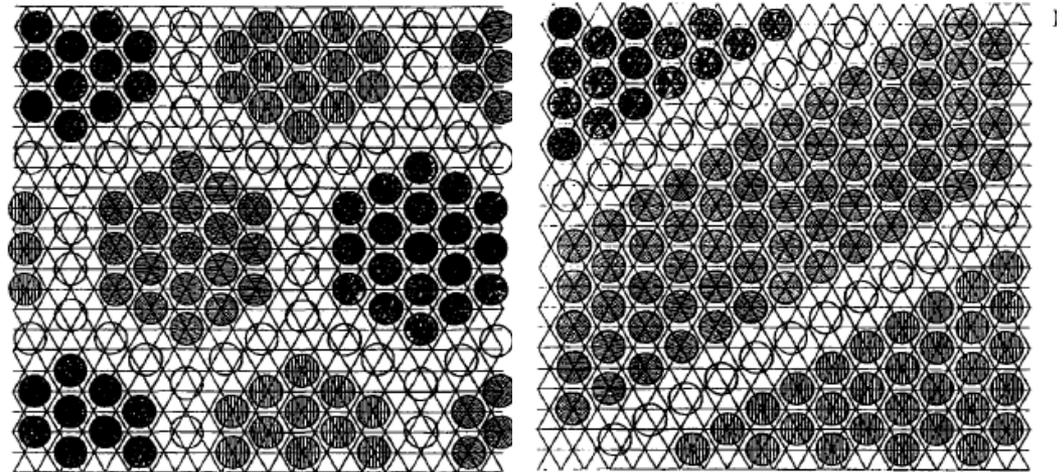
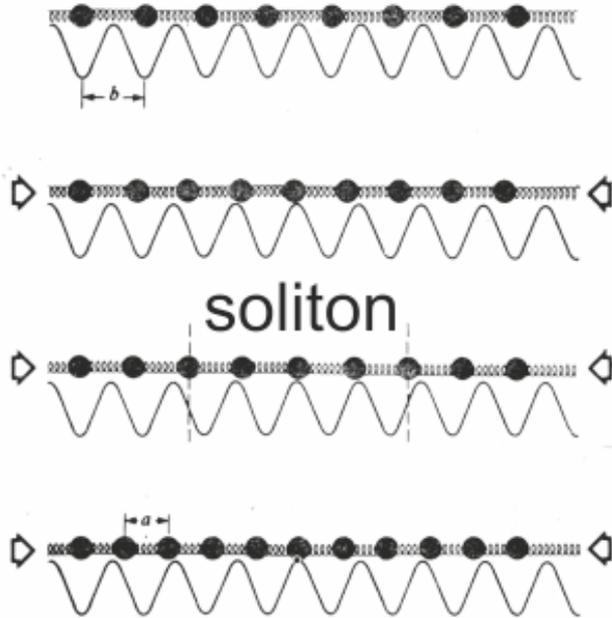
ДВУМЕРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

КИЕВ НАУКОВА ДУМКА 1988

Исследование фазовых переходов на поверхности

Фазовый переход из соразмерной (С) в несоизмеримую (Н) фазу происходит через образование доменных стенок (ДС). При этом области с соразмерной фазой оказываются разделенными полосами или гексагональной сеткой несоизмеримой фазы (<<доменными стенками>>) с плотностью атомов выше или ниже, чем в соразмерной области.

Одномерная модель



22

Первые экспериментальные свидетельства существования доменных стенок были получены для следующих систем:
Kr/Graphite, Xe/Pt(111), H₂/Graphite.

Дифракционных методов недостаточно для полного описания фазовых переходов на атомном уровне – нужен СТМ !

Конторова Т. А., Френкель Я. И.
К теории пластической деформации и двойникования. ЖЭТФ, 8 (1938) 89

Галогены на металлах – альтернативная модельная система для исследования фазовых переходов

Исследования галогенов на металлах были стимулированы возможными каталитическими приложениями.

Progress in Surface Science, Vol. 27(1/2), pp. 25-160, 1988
Printed in the U.S.A. All rights reserved.

0079-6816/88 \$0.00 + .50
Copyright © 1988 Pergamon Press plc

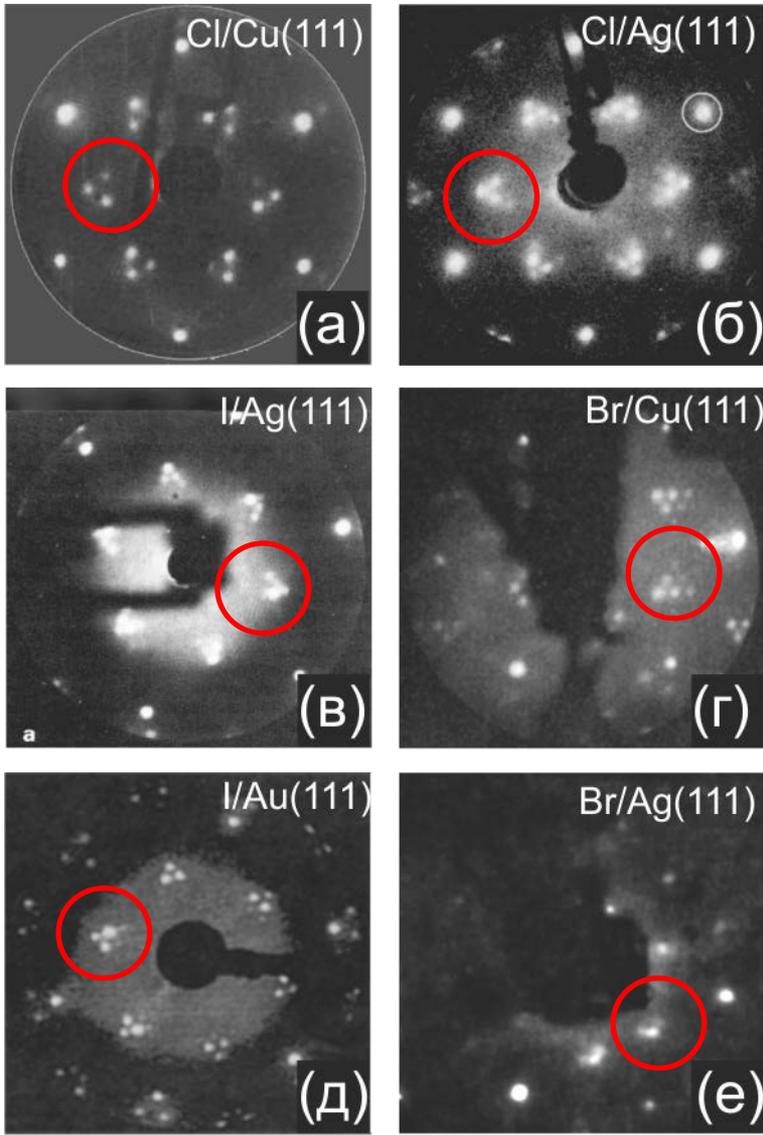
HALOGEN ADSORPTION ON SOLID SURFACES

ROBERT G. JONES

*Department of Chemistry, University of Nottingham
Nottingham NG7 2RD, U.K.*

Галогены формируют большое количество упорядоченных адсорбированных фаз в зависимости от степени покрытия и температуры.

Галогены на металлах – альтернативная модельная система для исследования фазовых переходов



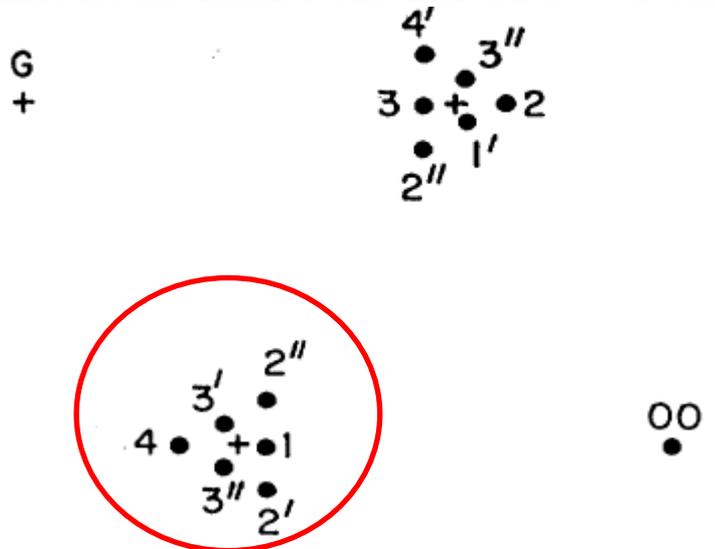
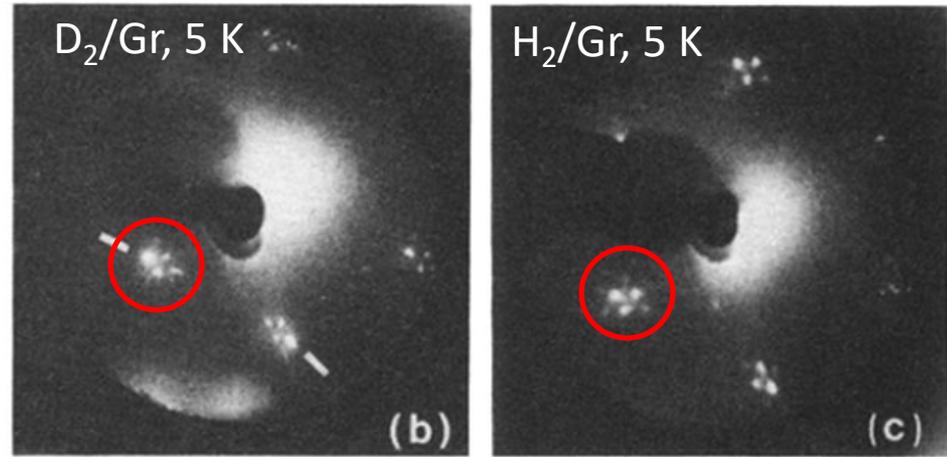
PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 39, NUMBER 12

15 APRIL 1989-II

Low-energy electron diffraction study of incommensurate H₂, HD, and D₂ monolayers physisorbed on graphite

Jinhe Cui* and Samuel C. Fain, Jr.
 Department of Physics (FM-15), University of Washington, Seattle, Washington 98195
 (Received 6 July 1988)



Галогены на металлах – альтернативная модельная система для исследования фазовых переходов

Достоинством систем выбора системы галогены на металлах является возможность наблюдать многие фазовые переходы при 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, 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.

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.
2. Установление особенностей фазовых переходов в адсорбированных слоях галогенов на поверхности металлов в зависимости от симметрии решетки подложки, ее размера, а также от размера адсорбированного атома галогена и температуры.
3. Установление природы взаимодействия между адсорбированными атомами галогенов.

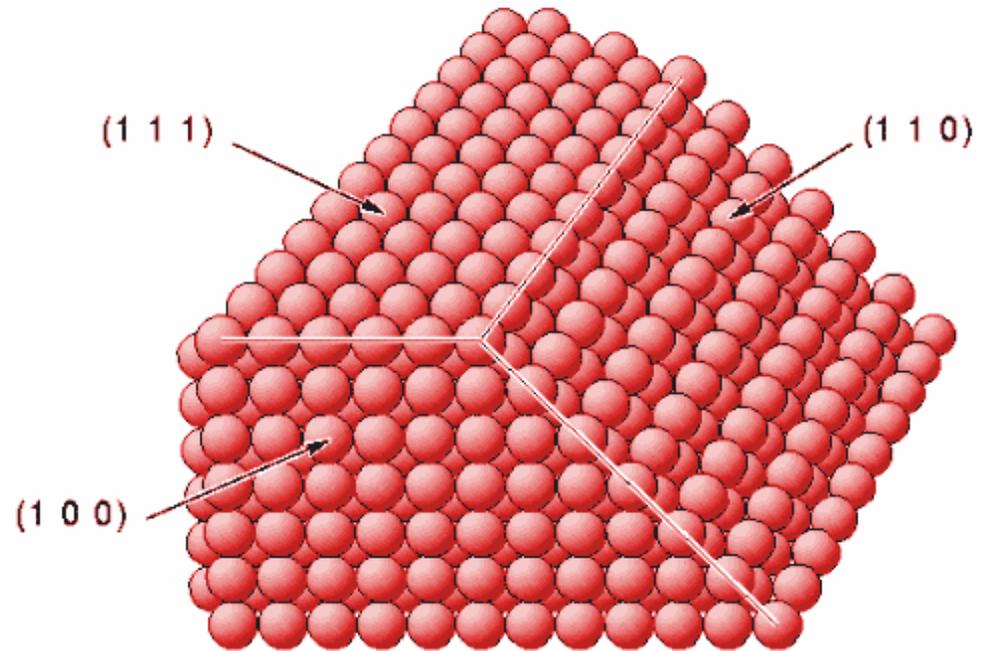
Объекты исследования

Г.ц.к. металлы

Cu, Ag, Au

Галогены:

Cl, I



Такой выбор объектов позволил варьировать рассогласование параметров решеток галогена и подложки в максимально широких пределах, так как постоянная решетки серебра (2.89 \AA) максимальна, а меди (2.56 \AA) 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 \AA и 4.1 \AA , соответственно.

Основные методы исследования

Экспериментальные исследования были проведены *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума ($<1.0 \times 10^{-10}$ Torr).

Экспериментальные методы:

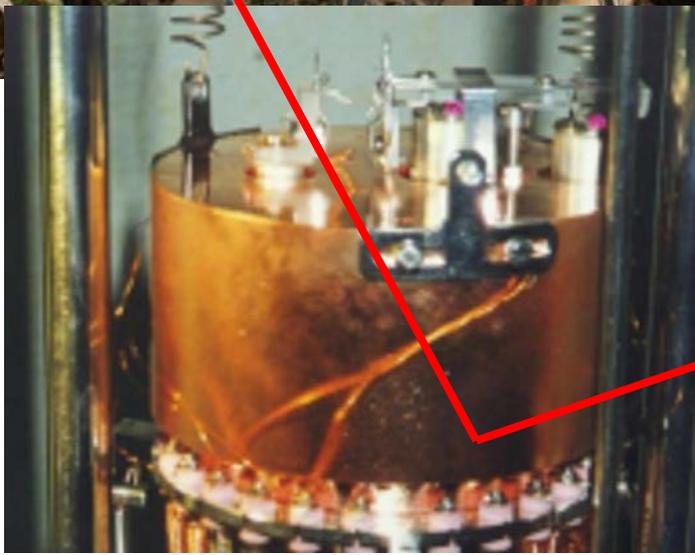
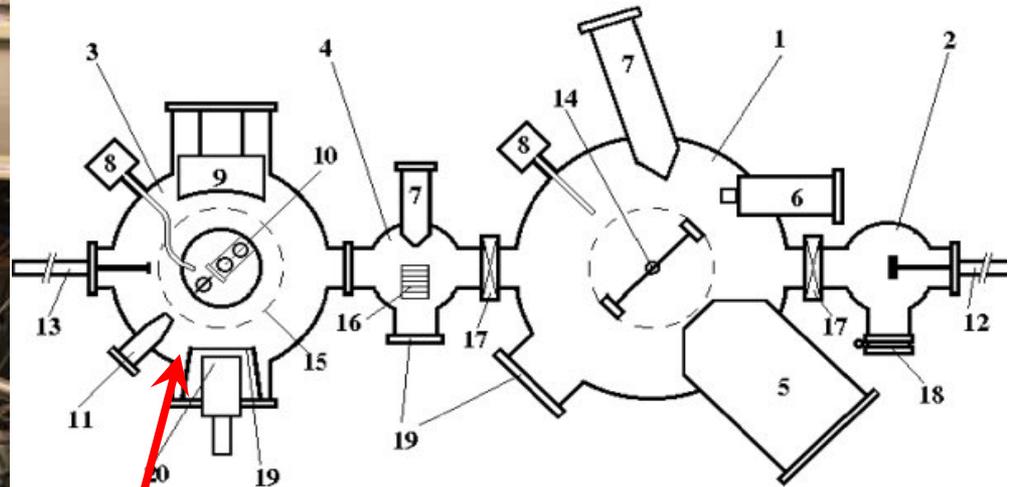
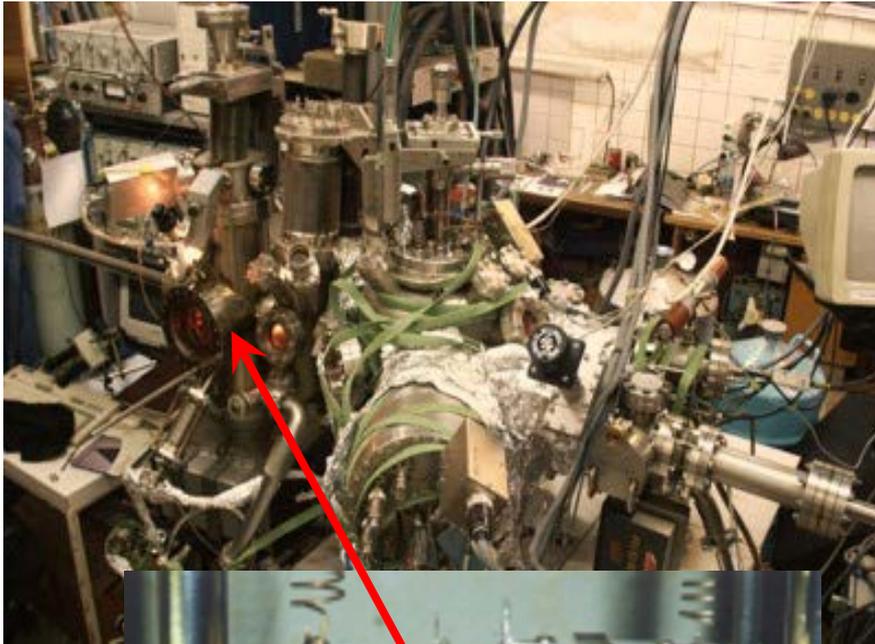
- сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) (5-300 К)
- электронная оже-спектроскопия (ЭОС)
- дифракция медленных электронов (ДМЭ)
- термодесорбционная масс-спектрометрия (ТДС)

Теоретические методы:

Расчеты методом функционала плотности были выполнены с использованием пакета VASP на базе вычислительных кластеров РАН, МФТИ, МГУ, ИОФ РАН.

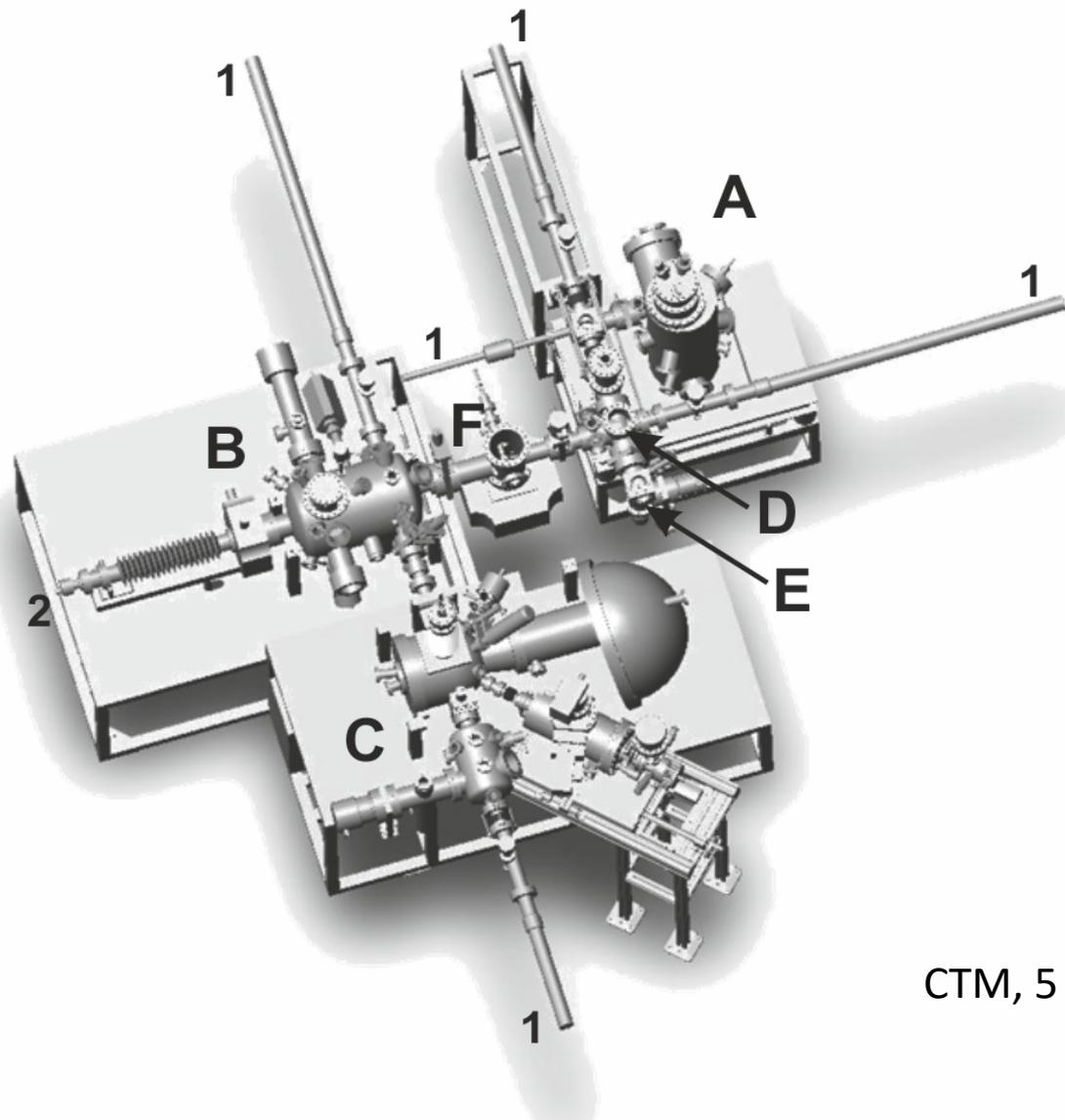
Экспериментальная установка 1

Все исследования проводились в условиях СВВ вакуума. Базовое давление 1×10^{-10} Торр. Основные методики исследования – СТМ и ДМЭ.



Вакуумный модуль комнатного СТМ
(300 К)

Экспериментальная установка 2



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

СТМ, 5 К

Результаты исследований

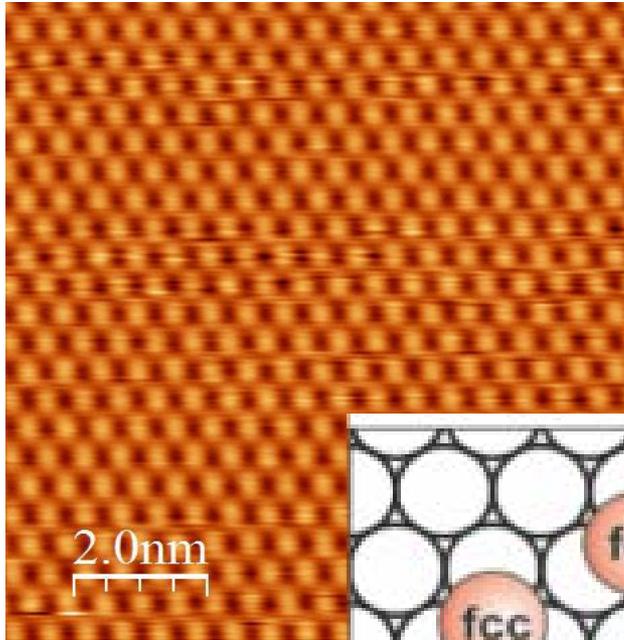
- I. Субмонослойные покрытия
- II. Переход из соразмерной в несоразмерную фазу
- III. Реконструкционные фазовые переходы
- IV. Формирование поверхностных галогенидных фаз

I. Субмонослойная стадия адсорбции галогенов на поверхность г.ц.к. металлов

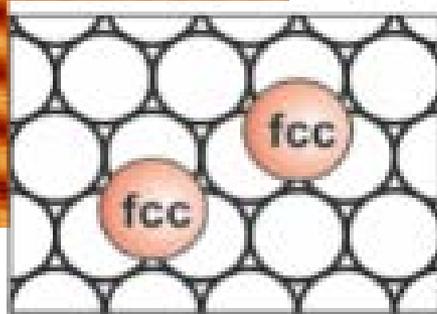
Вопросы:

- Как происходит формирование упорядоченной решетки из атомов галогенов на поверхности металлов ?
- Какие взаимодействия отвечают за формирование поверхностных структур ?

Хлор на гранях Au(111), Ag(111), Cu(111)



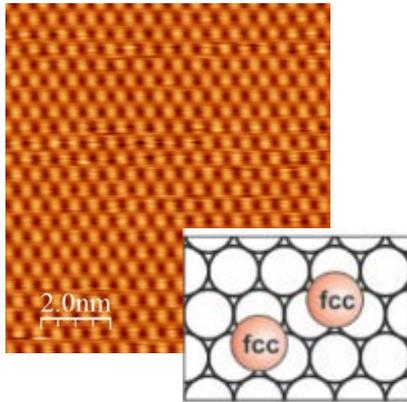
Cl/Au(111), $(\sqrt{3} \times 3)R 30^\circ$,
 $\theta = 0.33 \text{ ML}$



Me (111)	$R_{\text{Cl-Cl}}, \text{ \AA}$	
	$\theta=0.33 \text{ ML}$	$\theta<0.33 \text{ ML}$
Au	5.0	3.8
Ag	5.0	4.4
Cu	4.4	3.8

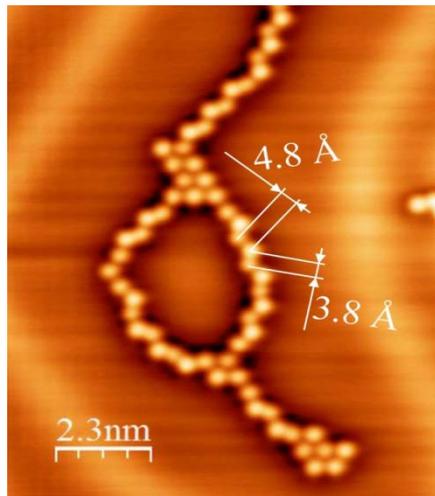
Хлор на гранях Au(111), Ag(111), Cu(111)

Cl/Au(111), $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$, $\theta = 0.33 \text{ ML}$

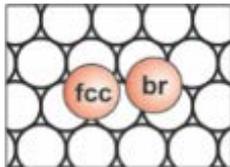


Cl/Au(111)

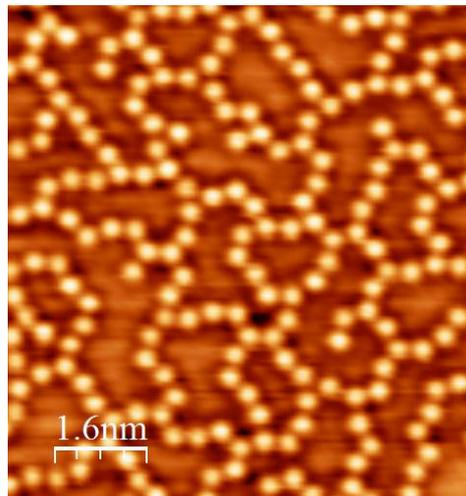
Me (111)	$R_{\text{Cl-Cl}}, \text{ \AA}$	
	$\theta=0.33 \text{ ML}$	$\theta<0.33 \text{ ML}$
Au	5.0	3.8
Ag	5.0	4.4
Cu	4.4	3.8



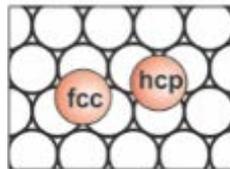
fcc-bridge $\rightarrow 3.8 \text{ \AA}$



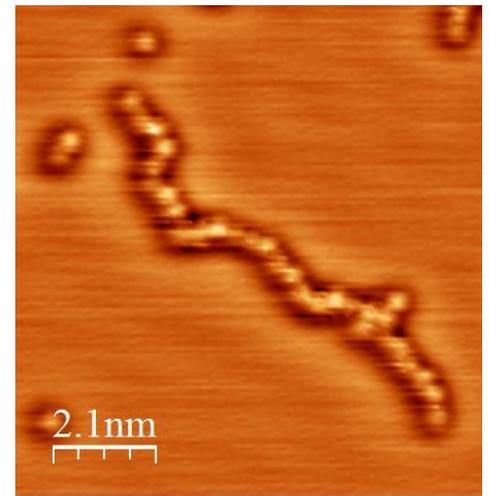
Cl/Ag(111)



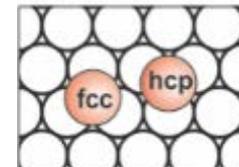
fcc-hcp $\rightarrow 4.4 \text{ \AA}$



Cl/Cu(111)

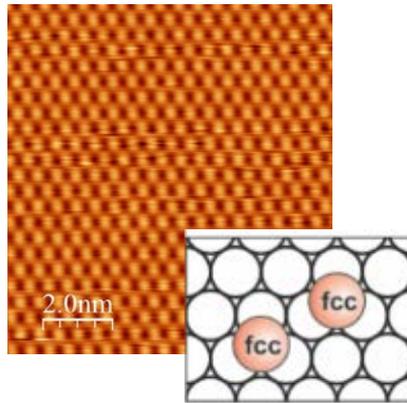


fcc-hcp $\rightarrow 3.8 \text{ \AA}$



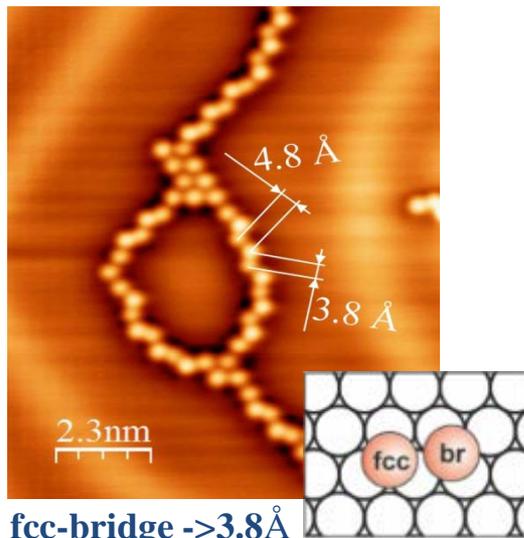
Хлор на гранях Au(111), Ag(111), Cu(111)

Cl/Au(111), $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$, $\theta = 0.33 \text{ ML}$



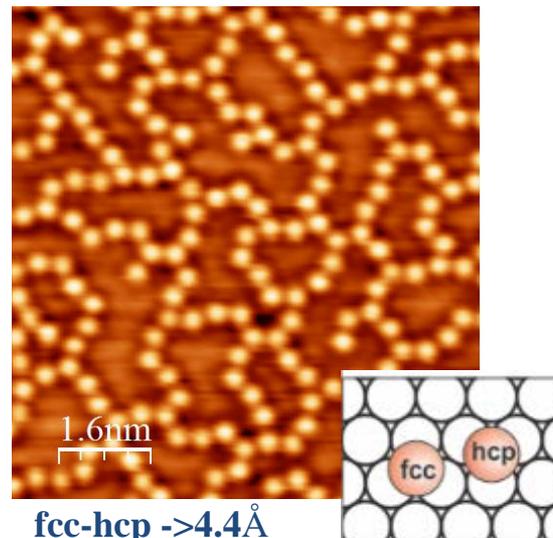
Cl/Au(111)

Me (111)	$R_{\text{Cl-Cl}}, \text{ \AA}$	
	$\theta=0.33 \text{ ML}$	$\theta<0.33 \text{ ML}$
Au	5.0	3.8
Ag	5.0	4.4
Cu	4.4	3.8



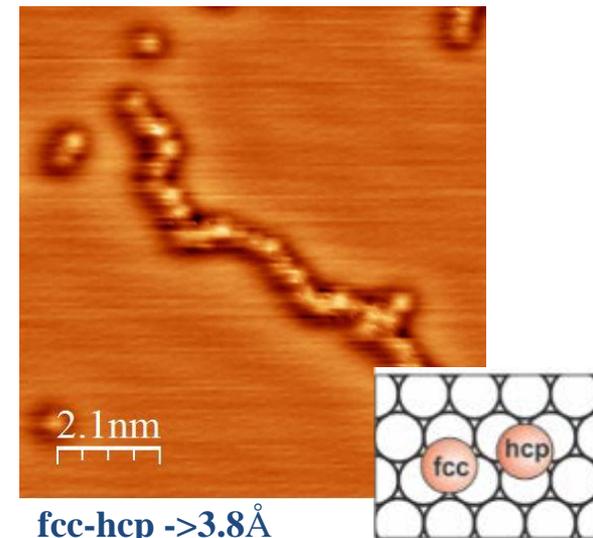
fcc-bridge $\rightarrow 3.8 \text{ \AA}$

Cl/Ag(111)



fcc-hcp $\rightarrow 4.4 \text{ \AA}$

Cl/Cu(111)

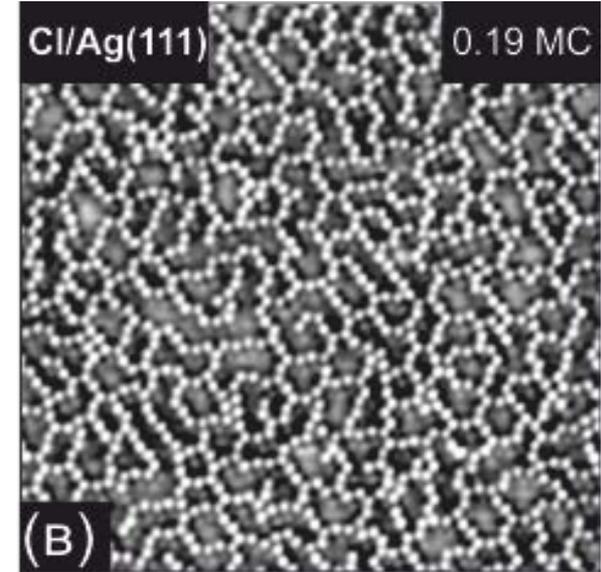
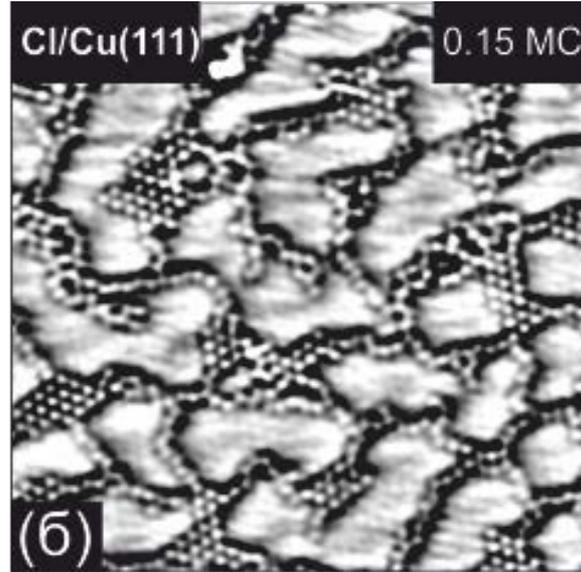
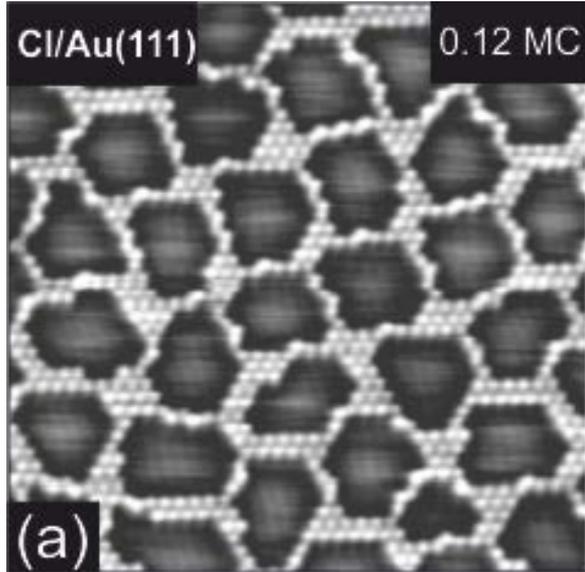


fcc-hcp $\rightarrow 3.8 \text{ \AA}$



-Аномально малые расстояния Cl-Cl
-Формирование атомных цепочек

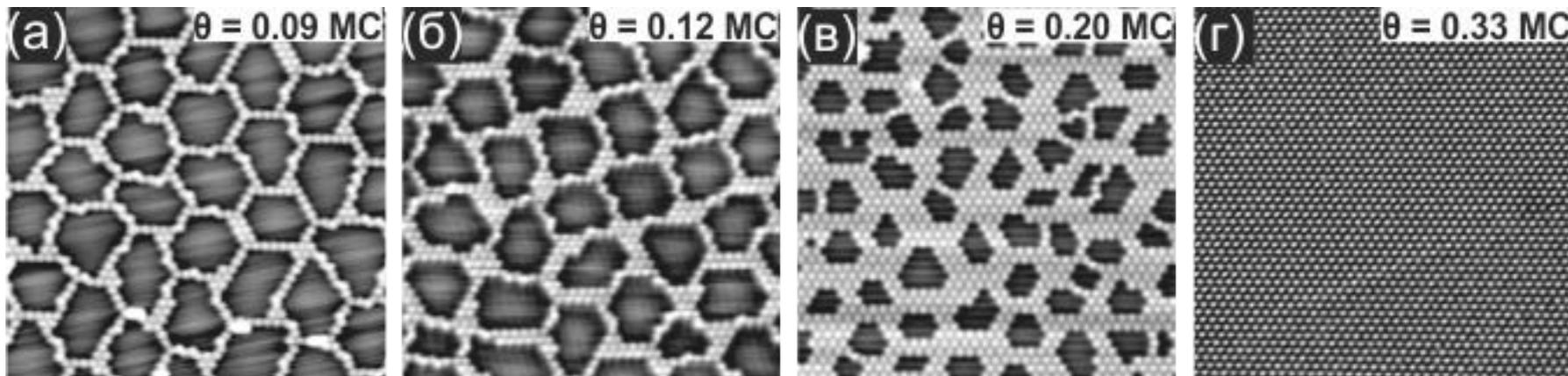
Нанопористые структуры в системах Cl/Au(111), Cl/Ag(111), Cl/Cu(111)



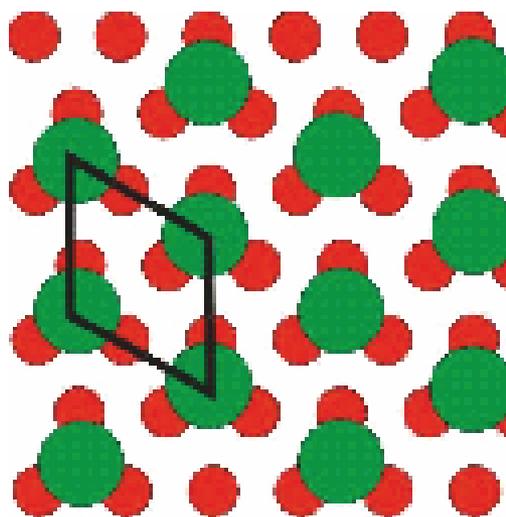
Для всех систем в цепочечных структурах наблюдаются аномально малые расстояния Cl-Cl !

Упорядочение монослоя

Формирование соразмерной структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$



$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$

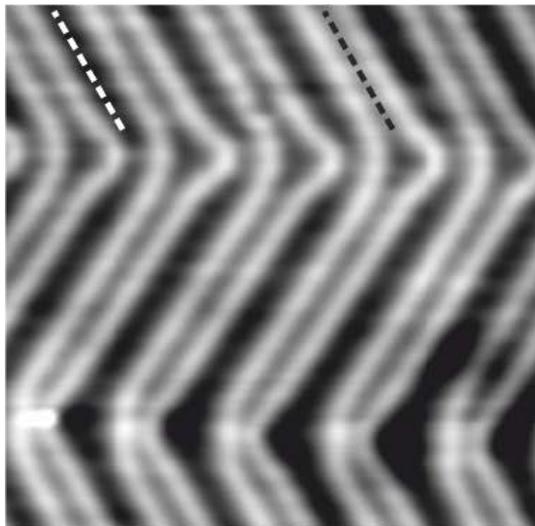


Cl/Au(111)
Cl/Ag(111)
Cl/Cu(111)

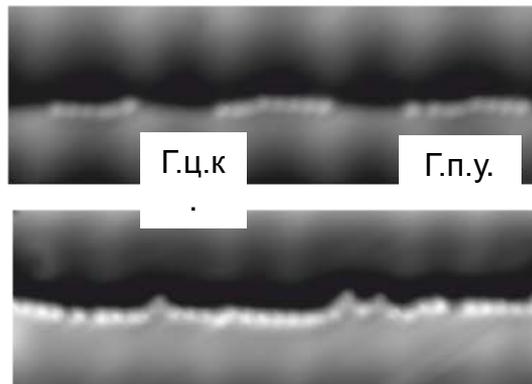
Система Cl/Au(111)

Г.ц.к.

Г.п.у.

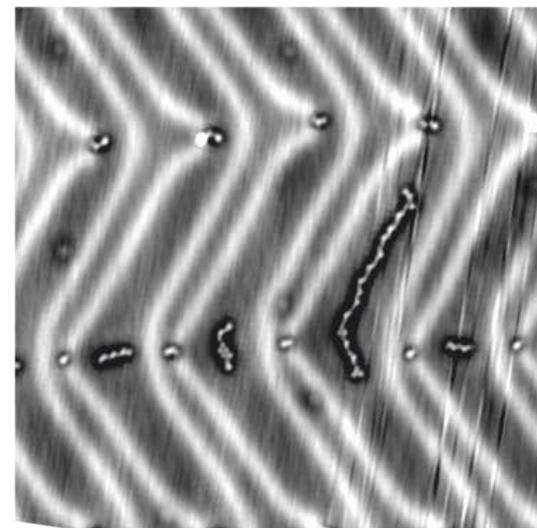


Чистая поверхность
 $\text{Au}(111)-(22 \times \sqrt{3})$



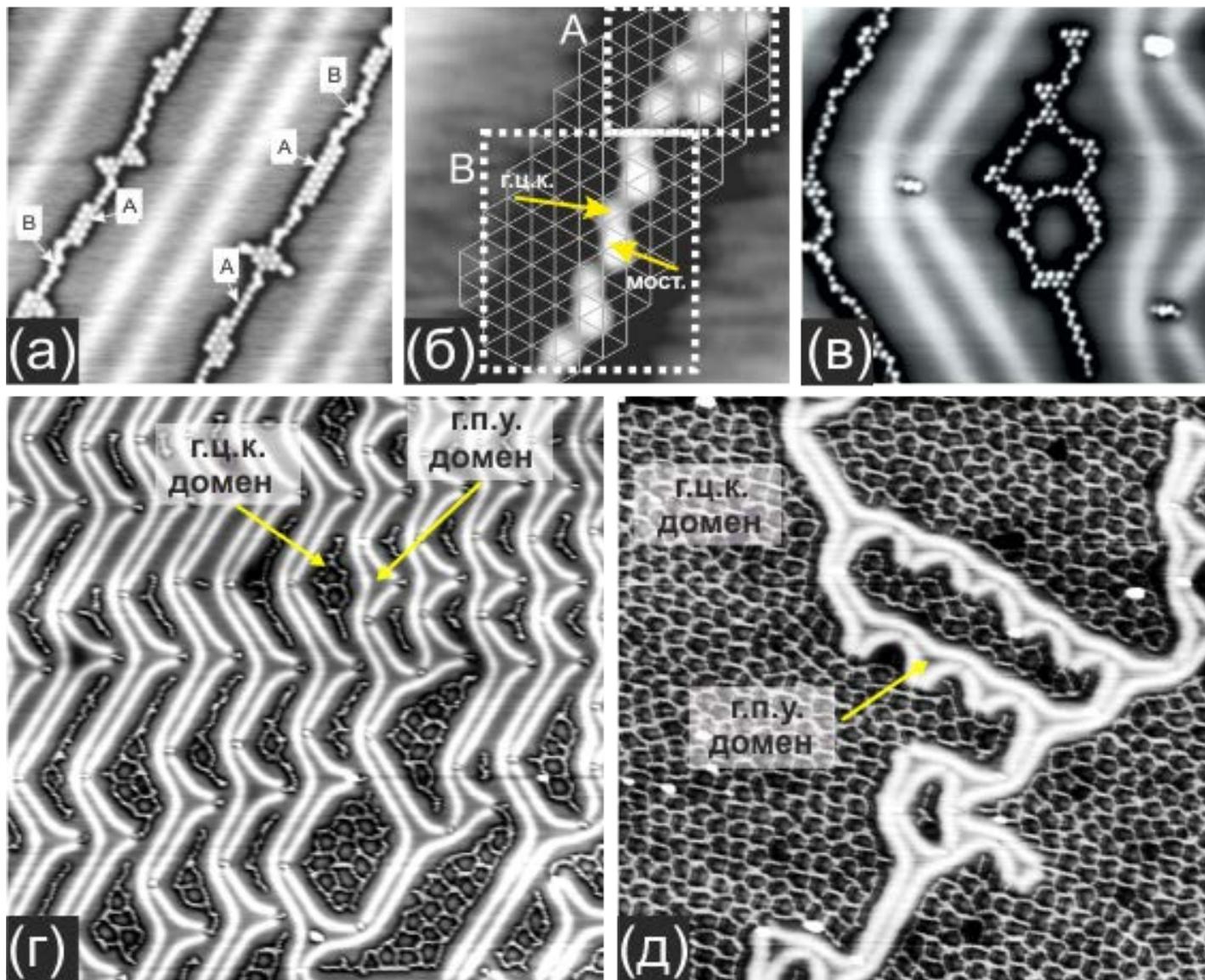
Атомы хлора на краях
Атомных ступеней

СТМ, 5 К



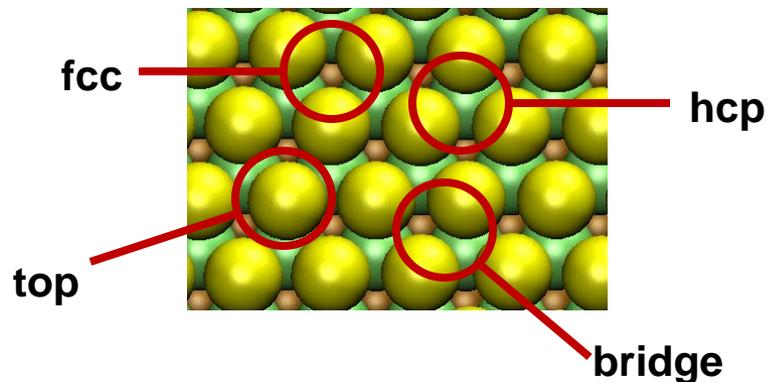
Атомы хлора в г.ц.к. доменах

Система Si/Au(111)



Одиночный атом хлора на грани Au(111)

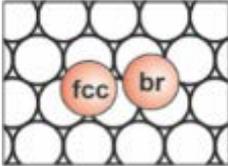
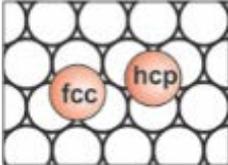
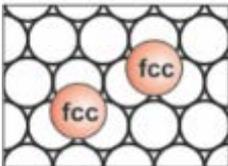
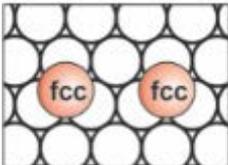
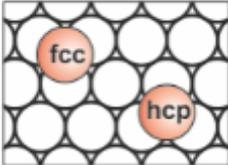
Места адсорбции на грани Au(111)



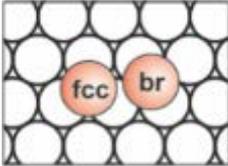
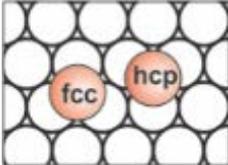
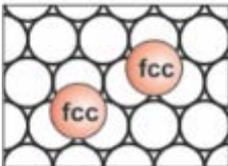
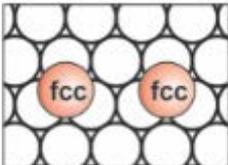
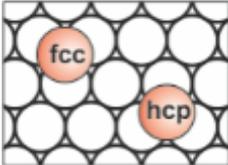
DFT

$E_{\text{ads}}, \text{ eV/atom}$			
fcc	hcp	bridge	top
-1.075	-1.014	-1.035	-0.853

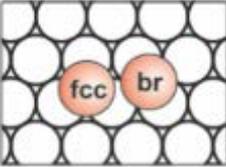
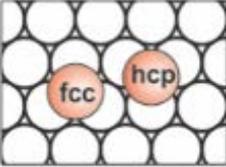
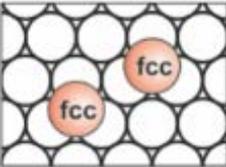
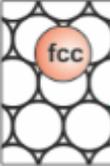
Два атома хлора на грани Au(111)

Configuration	$R_{\text{Cl-Cl}}, \text{\AA}$ (DFT)	Adsorption energy, eV/atom
fcc-bridge 	3.83	-1.091
fcc-hcp 	4.50	No local minimum
fcc-fcc 	5.02	-1.079
fcc – fcc 	5.92	-1.027
fcc-hcp 	6.79	-1.030

Два атома хлора на грани Au(111)

Configuration	$R_{\text{Cl-Cl}}$, Å (DFT)	Adsorption energy, eV/atom
fcc-bridge 	3.83	-1.091
fcc-hcp 	4.50	No local minimum
fcc-fcc 	5.02	-1.079
fcc – fcc 	5.92	-1.027
fcc-hcp 	6.79	-1.030

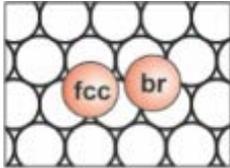
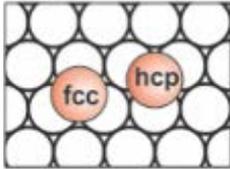
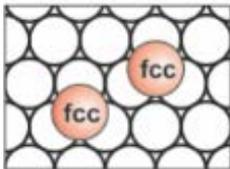
Два атома хлора на грани Au(111)

Configuration	R_{Cl-Cl} , Å (DFT)	Adsorption energy, eV/atom		
fcc-bridge 	3.83	-1.091		
fcc-hcp 	4.50	No local minimum		
fcc-fcc 	5.02	-1.079		
fcc – fcc 	E_{ads} , eV/atom			
	fcc	hcp	bridge	top
fcc-hcp 	-1.075	-1.014	-1.035	-0.853

Объяснение аномальных расстояний Cl-Cl на грани Au(111)

Энергия парного взаимодействия Cl-Cl : $\Delta E = E_{S+a+b} - E_{S+a} - E_{S+b} + E_S$

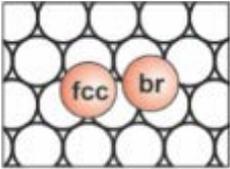
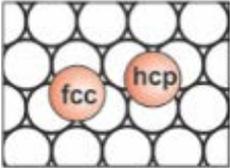
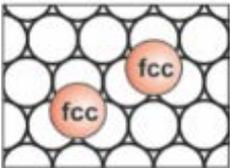
E_{S+a+b} – полная энергия слаба с двумя адатомами, E_{S+a} , E_{S+b} – полные энергии слаба с одним адатомом, E_S – полная энергия слаба без адсорбата

Cl-Cl distance		ΔE , meV
		relaxed substrate
$R_{\text{fcc-bridge}}$		-72 Strong attraction !
$R_{\text{fcc-hcp}}$		no local minimum
$R_{\text{fcc-fcc}}$		-9

Объяснение аномальных расстояний Cl-Cl на грани Au(111)

Энергия парного взаимодействия Cl-Cl : $\Delta E = E_{S+a+b} - E_{S+a} - E_{S+b} + E_S$

E_{S+a+b} – полная энергия слаба с двумя адатомами, E_{S+a} , E_{S+b} – полные энергии слаба с одним адатомом, E_S – полная энергия слаба без адсорбата

Cl-Cl distance	ΔE , meV	
	relaxed substrate	frozen substrate
$R_{\text{fcc-bridge}}$ 	-72	no local minimum
$R_{\text{fcc-hcp}}$ 	no local minimum	-16
$R_{\text{fcc-fcc}}$ 	-9	-8

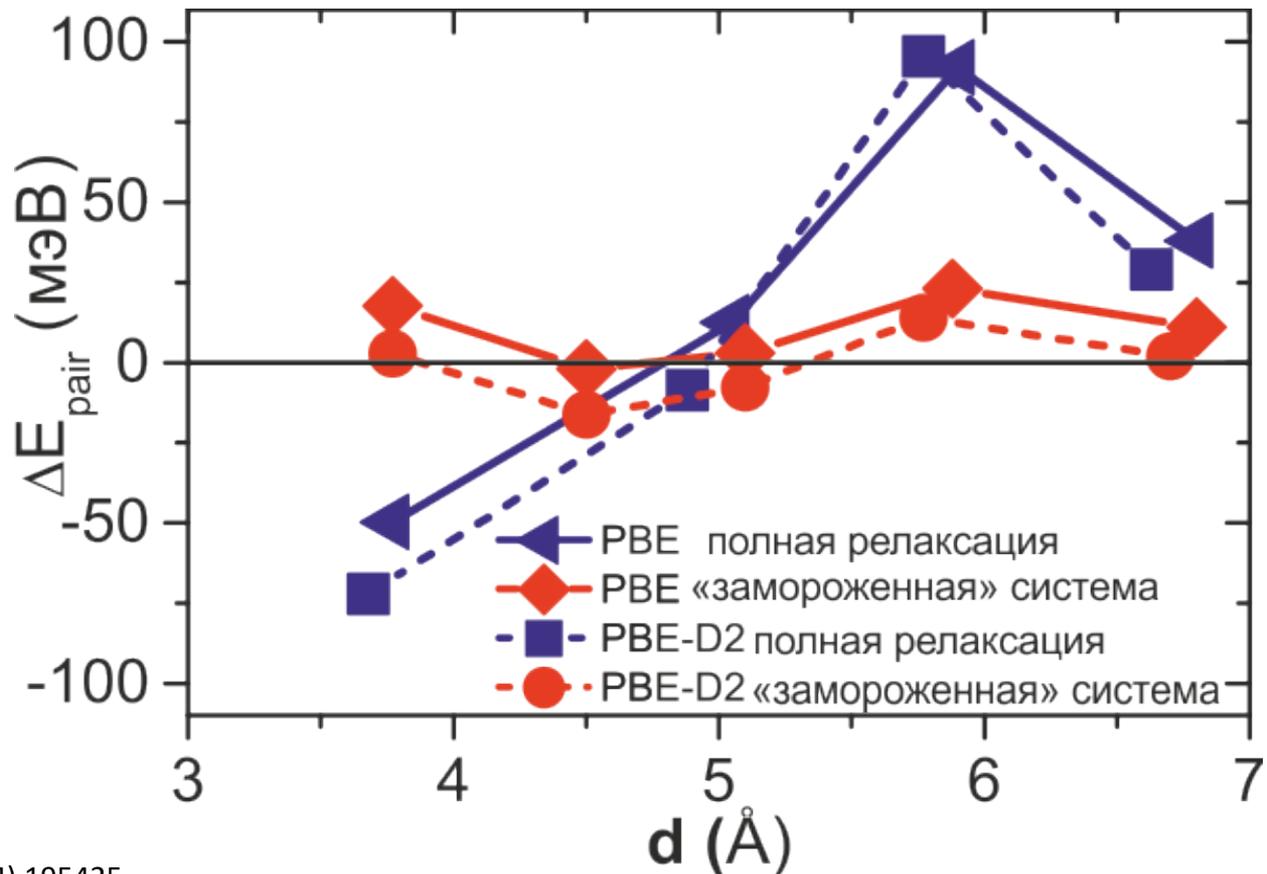
Взаимодействие через упругую деформацию подложки

Объяснение аномальных расстояний Cl-Cl на грани Au(111)

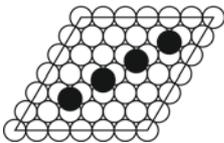
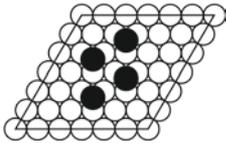
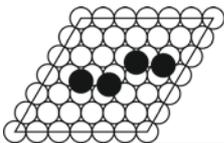
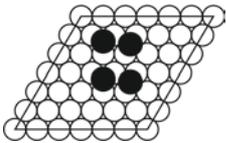
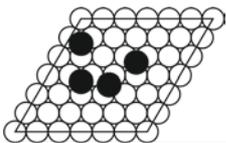
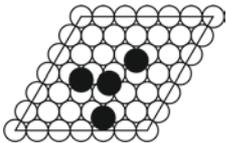
Энергия парного взаимодействия Cl-Cl : $\Delta E = E_{S+a+b} - E_{S+a} - E_{S+b} + E_S$

E_{S+a+b} – полная энергия слаба с двумя адатомами, E_{S+a}, E_{S+b} – полные энергии слаба с одним адатомом, E_S – полная энергия слаба без адсорбата

Взаимодействие через упругую деформацию подложки

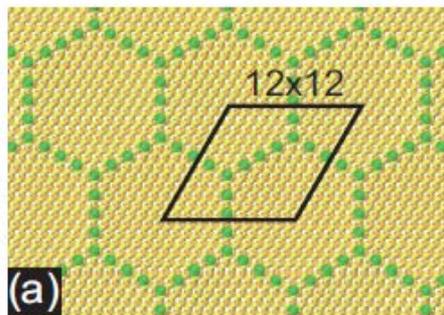


Объяснение формирования цепочек в системе Cl/Au(111)

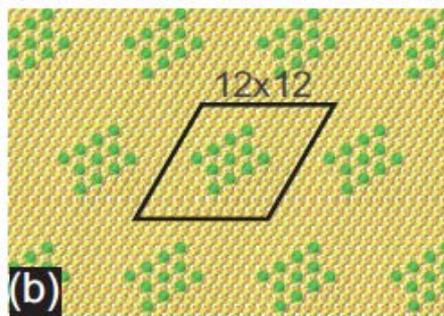
Chain configuration	Adsorption energy, eV/atom	
	Full relaxation	Frozen substrate
	-1.052	-0.907
	-1.058	-0.909
 	-1.071	-0.905
	-1.042	-0.900
	-1.045	-0.904
	-1.045	-0.904

Природа формирования нанопористой структуры

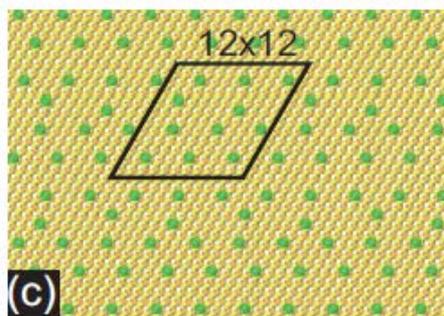
E_{ads} , eV/atom
relaxed fixed



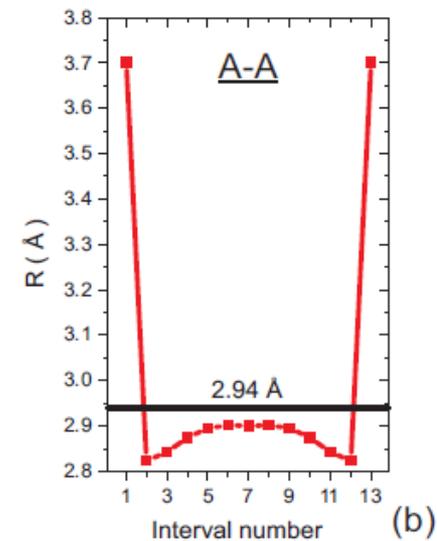
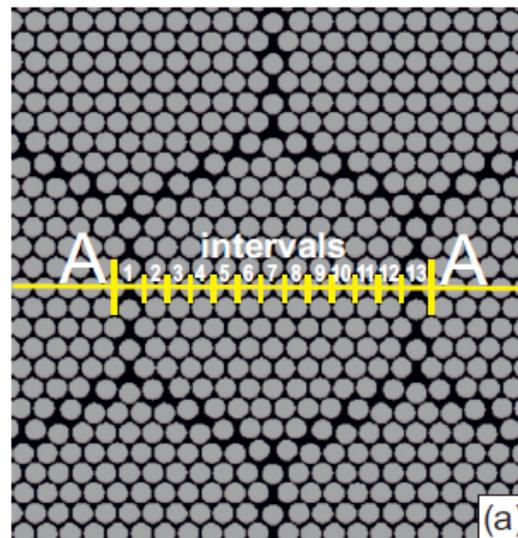
-0.91 **-0.69**



-0.86 **-0.70**

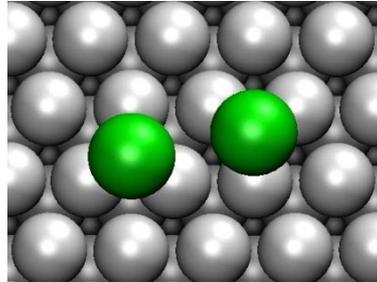


-0.81 **-0.68**



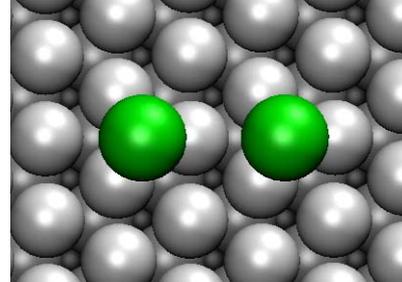
Cl/Cu(111)

$$R_{\text{fcc-hcp}} = 3.94 \text{ \AA}$$



$$E_{\text{ads}} = -1.893 \text{ eV}$$

$$R_{\text{fcc-fcc}} = 4.43 \text{ \AA}$$



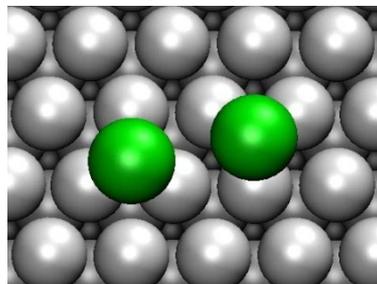
$$E_{\text{ads}} = -1.888 \text{ eV}$$

Cl-Cl interaction energy : $\Delta E = E_{S+a+b} - E_{S+a} - E_{S+b} + E_S$

Cl-Cl distance	ΔE , meV	
	relaxed substrate	frozen substrate
$R_{\text{fcc-hcp}}$	-17	-30
$R_{\text{fcc-fcc}}$	6	-15

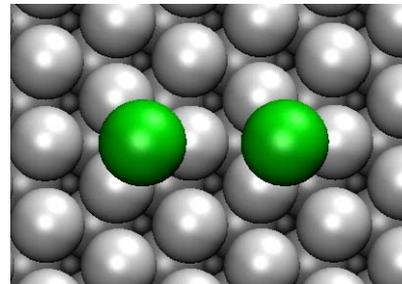
Cl/Ag(111)

$$R_{\text{fcc-hcp}} = 4.47 \text{ \AA}$$



$$E_{\text{ads}} = -1.579 \text{ eV}$$

$$R_{\text{fcc-fcc}} = 5.10 \text{ \AA}$$



$$E_{\text{ads}} = -1.579 \text{ eV}$$

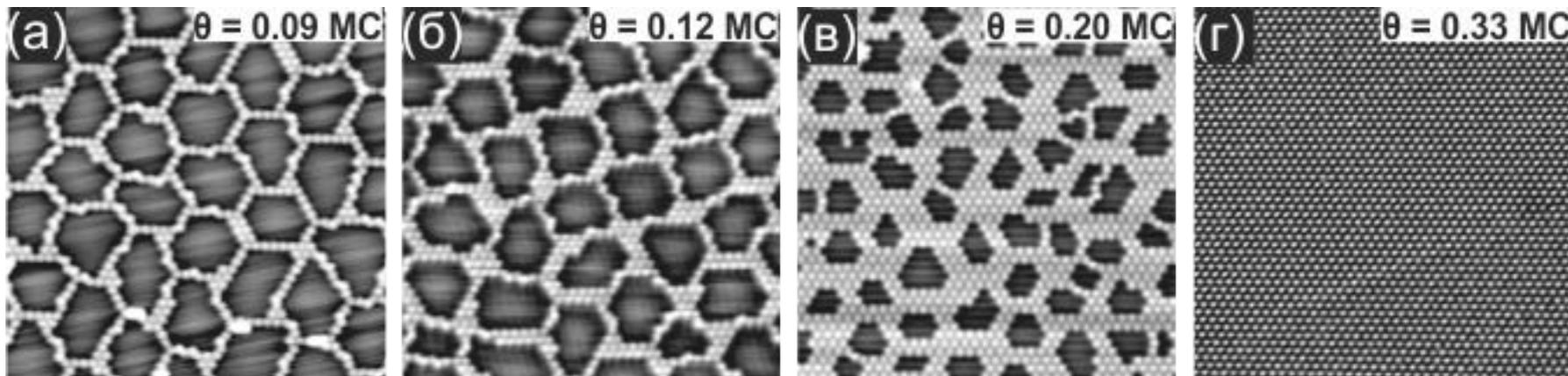
Cl-Cl interaction energy : $\Delta E = E_{S+a+b} - E_{S+a} - E_{S+b} + E_S$

Cl-Cl distance	ΔE , meV	
	relaxed substrate	frozen substrate
$R_{\text{fcc-hcp}}$	-7	-8
$R_{\text{fcc-fcc}}$	4	-2

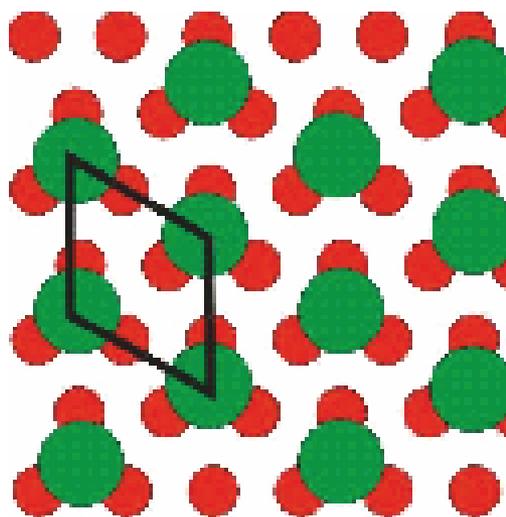
?

Упорядочение монослоя

Формирование соразмерной структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$



$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$



Cl/Au(111)
Cl/Ag(111)
Cl/Cu(111)

Таким образом,
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.

II. Фазовый переход типа «соразмерная-несоразмерная фаза» в слоях галогенов на различных монокристаллических гранях г.ц.к. металлов

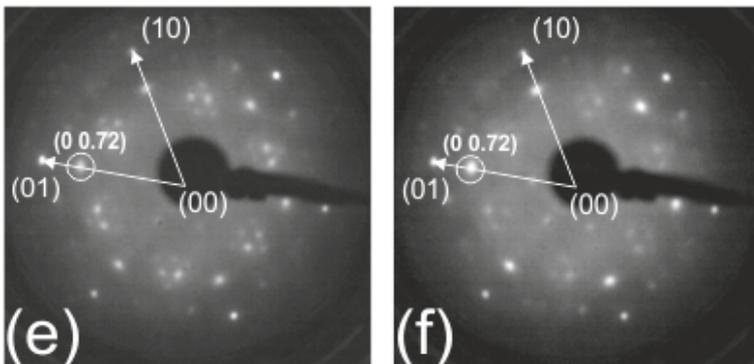
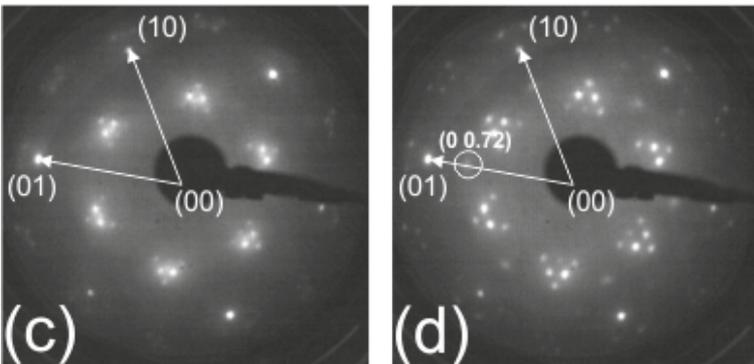
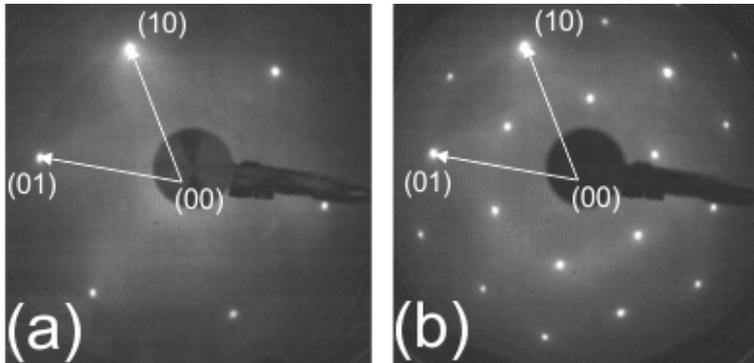
Вопросы:

- Как происходит сжатие соразмерной решетки?
- Является ли сжатие изотропным и однородным?
- Как зависит характер перехода от симметрии решетки подложки?

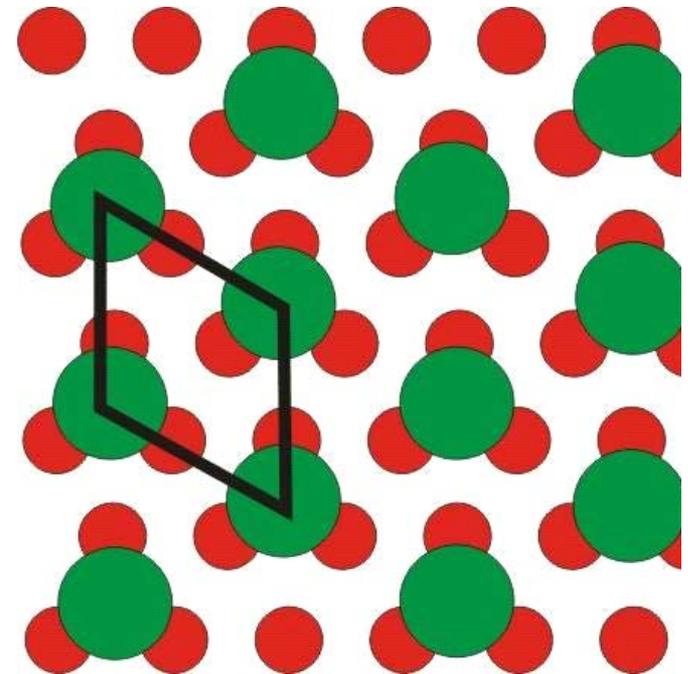
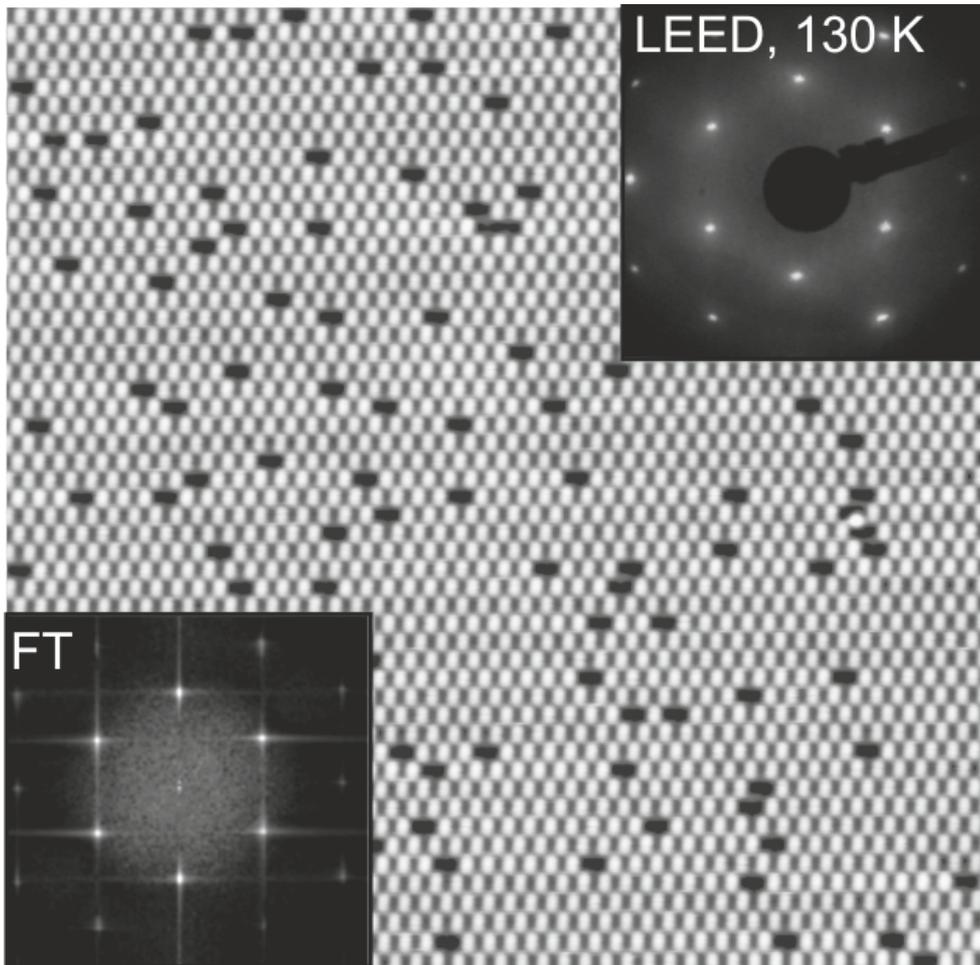
Грани (111) г.ц.к. металлов

Система Cl/Ag(111)

Картины ДМЭ



Формирование упорядоченной структуры Ag(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Cl

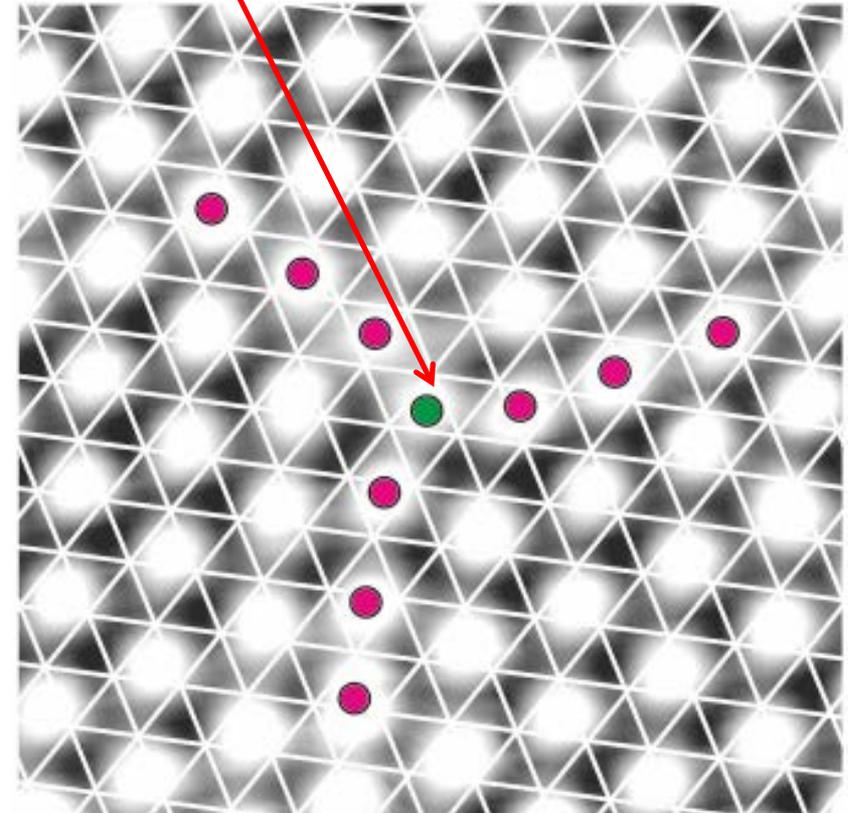
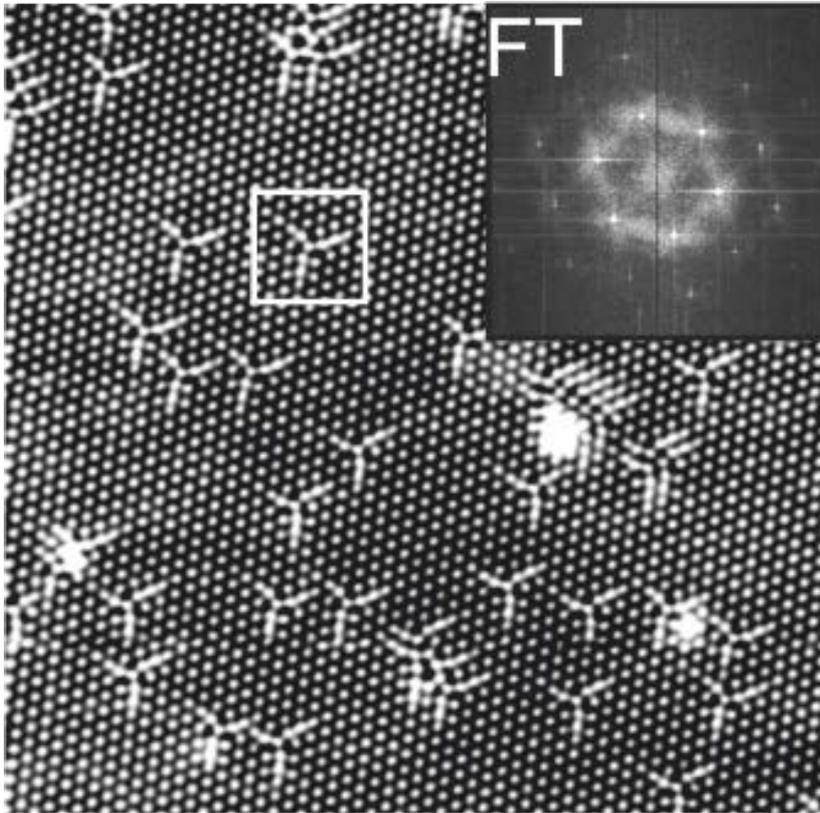


STM @5 K

Фундаментальный вопрос: как происходит сжатие соразмерной решетки на атомном уровне ?

Локальное сжатие решетки ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° $\theta=0.34$ МС

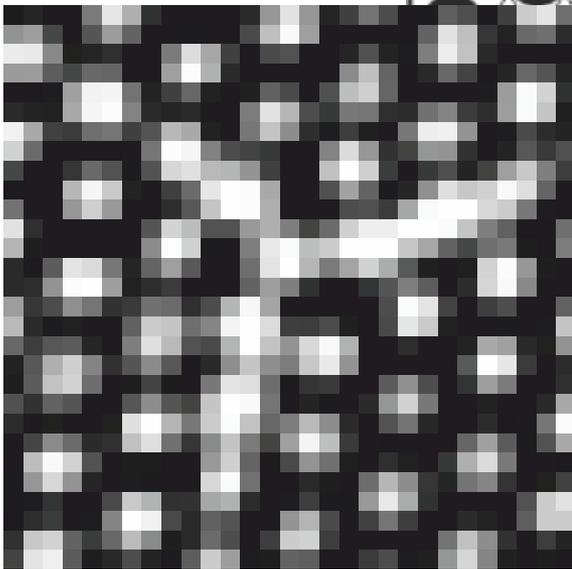
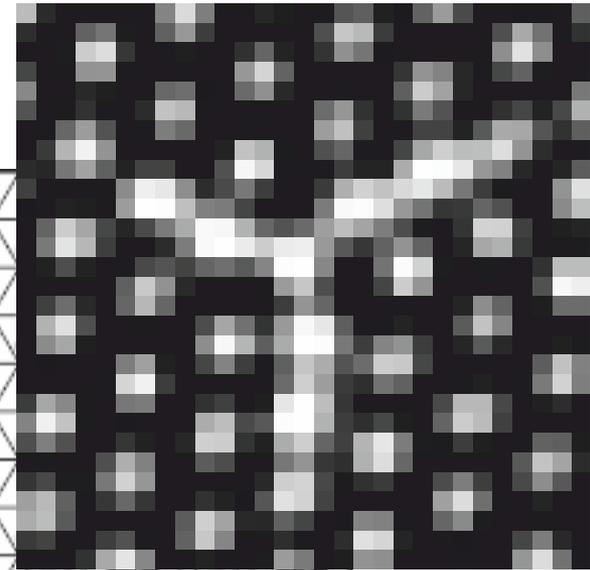
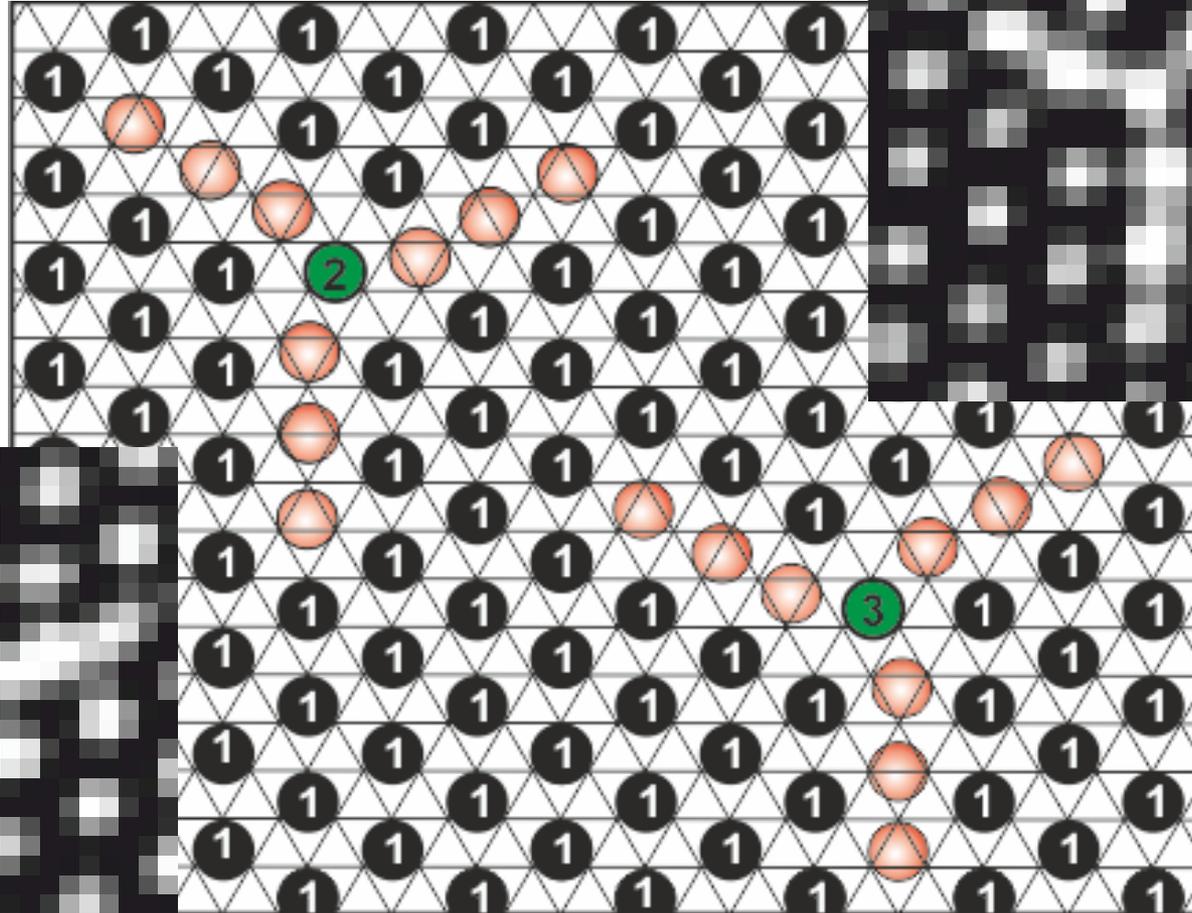
Дополнительный атом



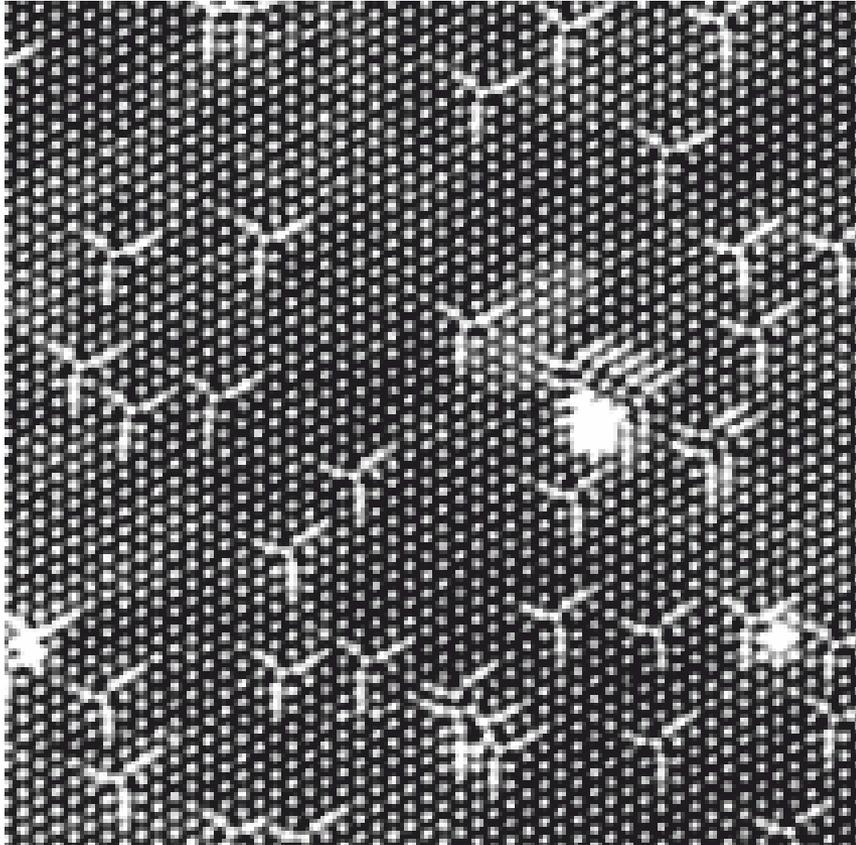
250x250 Å², @ 5K

2D газ дефектов
внедрения – краудионов

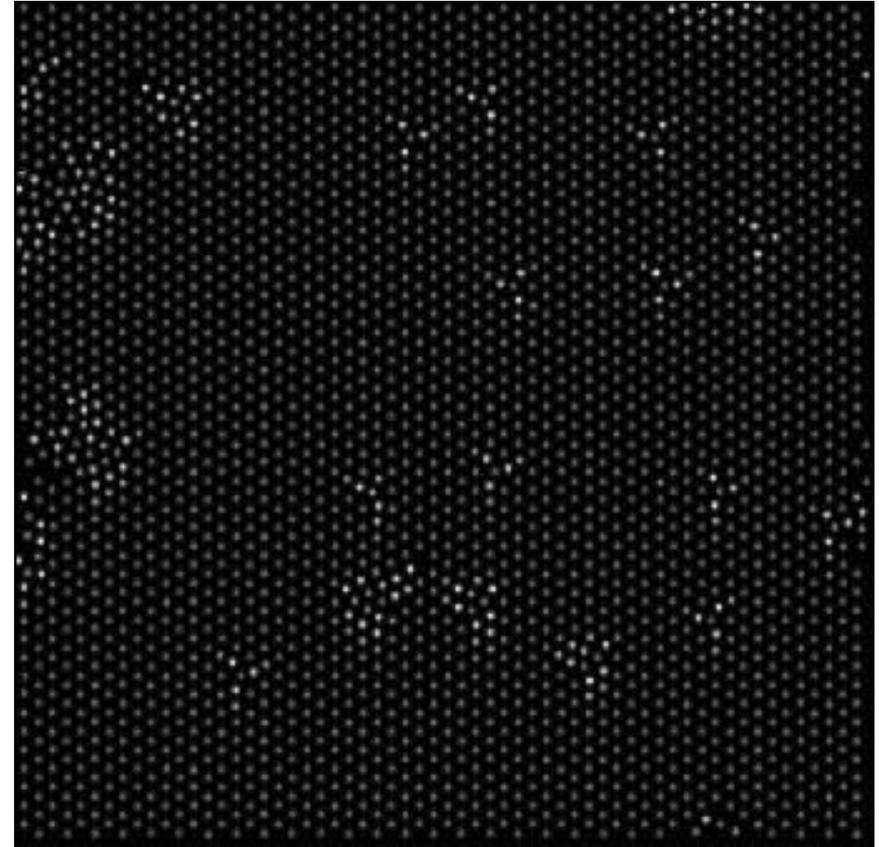
Хиральность краудионов



Локальное сжатие решетки ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° $\theta=0.34$ МС



200x200 Å², @ 5K



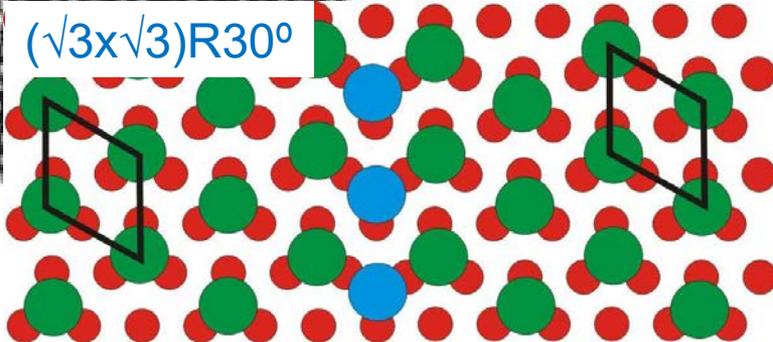
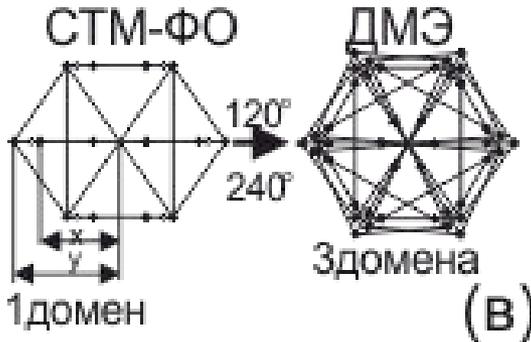
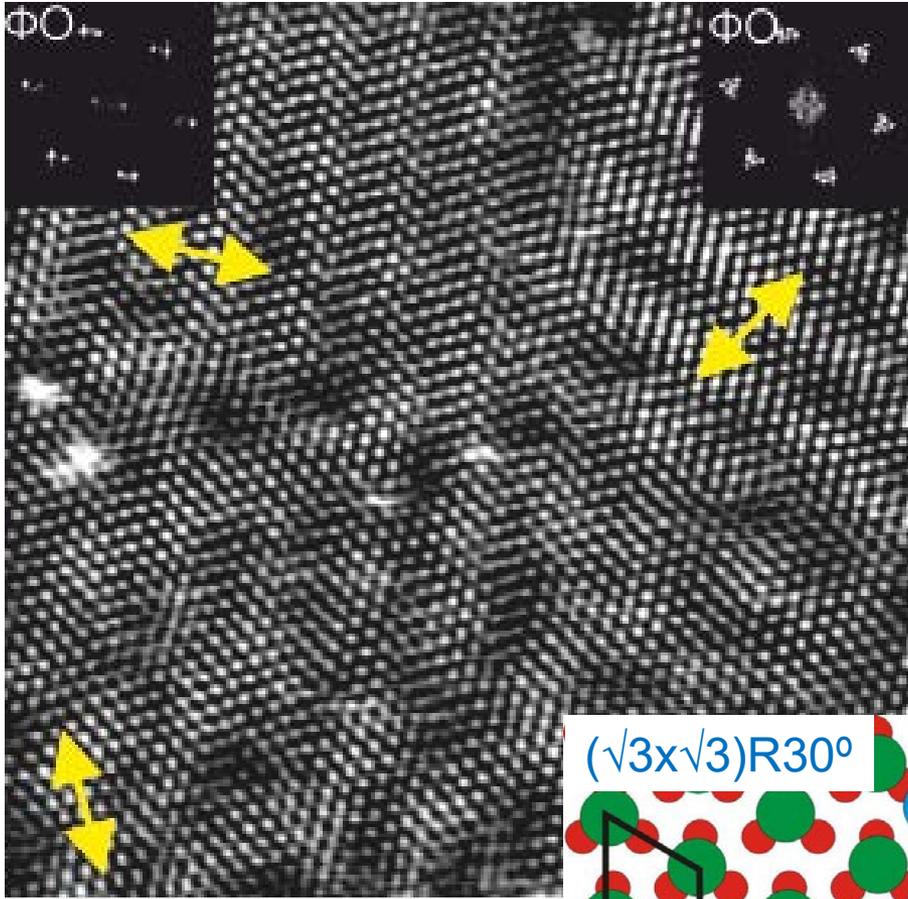
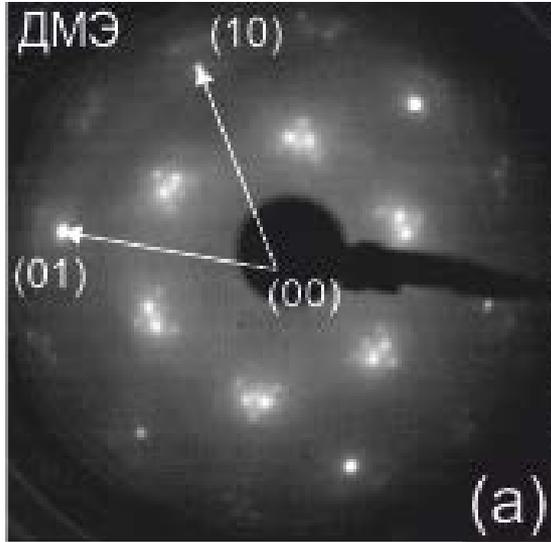
МД – моделирование

При 77 К краудионы невидны в СТМ

Формирование линейных доменных стенок

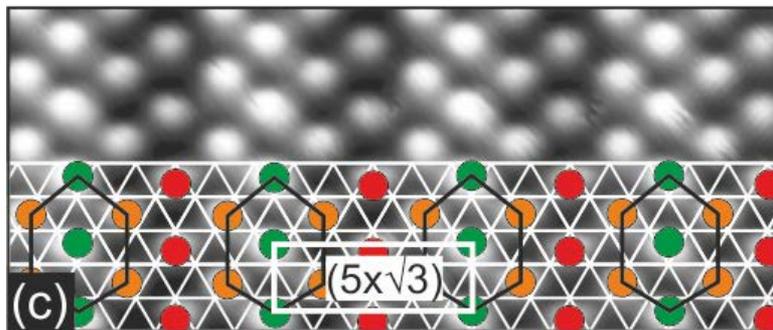
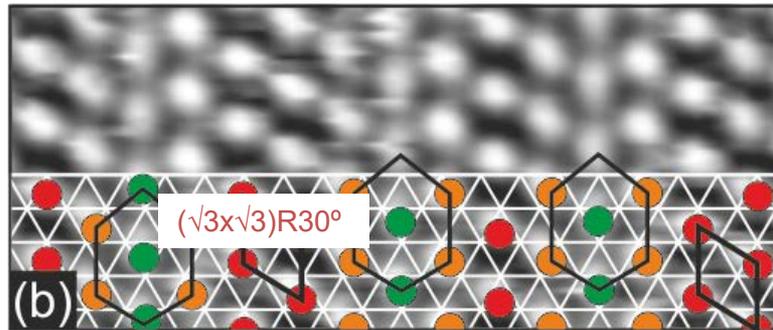
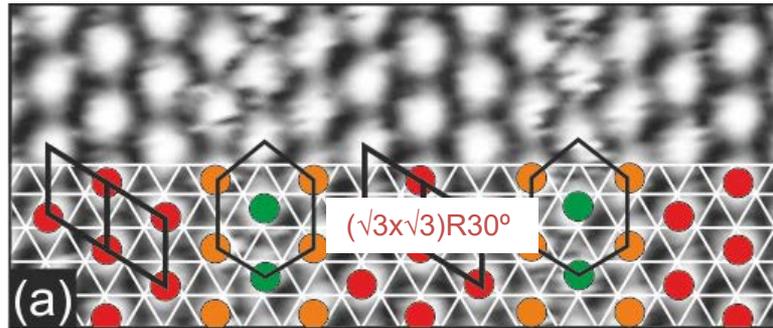
$\theta \approx 0.35$ MC

Cl/Ag(111), 5 K, $\theta \approx 0.37$ MC

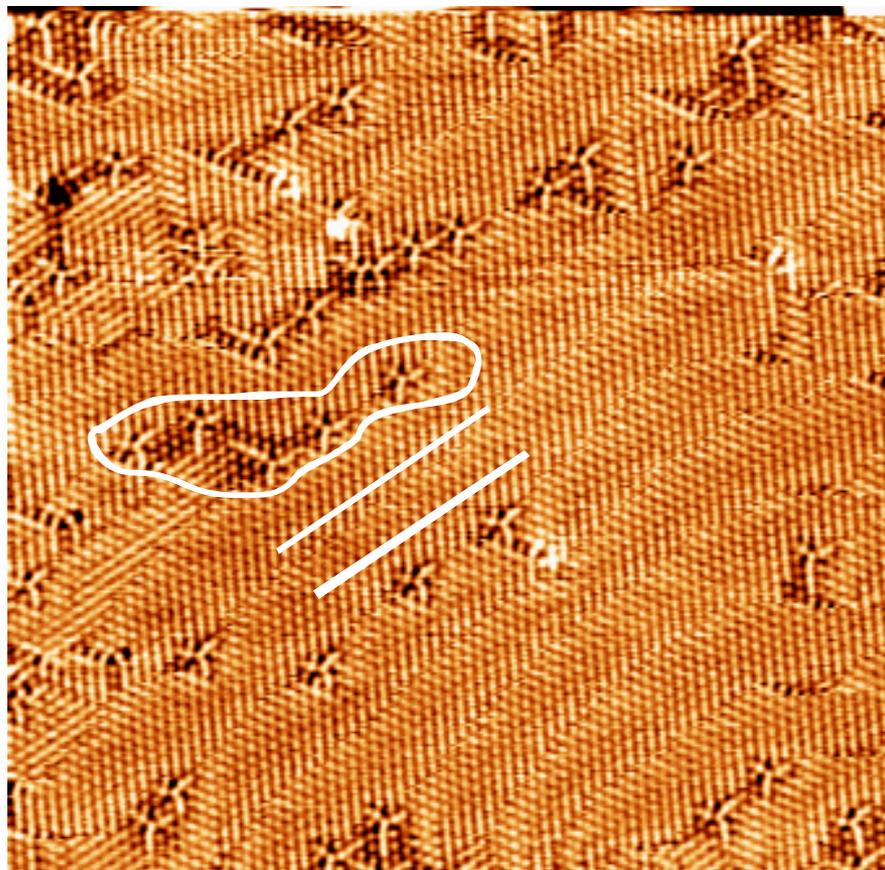


330x330 Å²

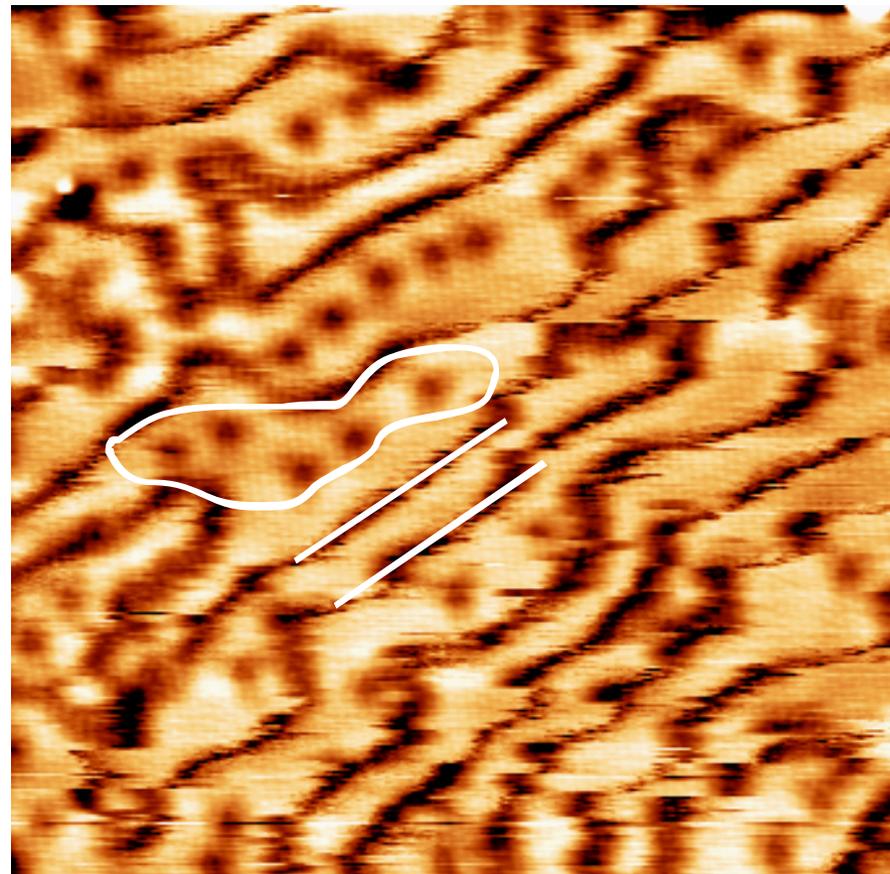
Линейные доменные стенки



Визуализация краудионов и доменных стенок в СТМ



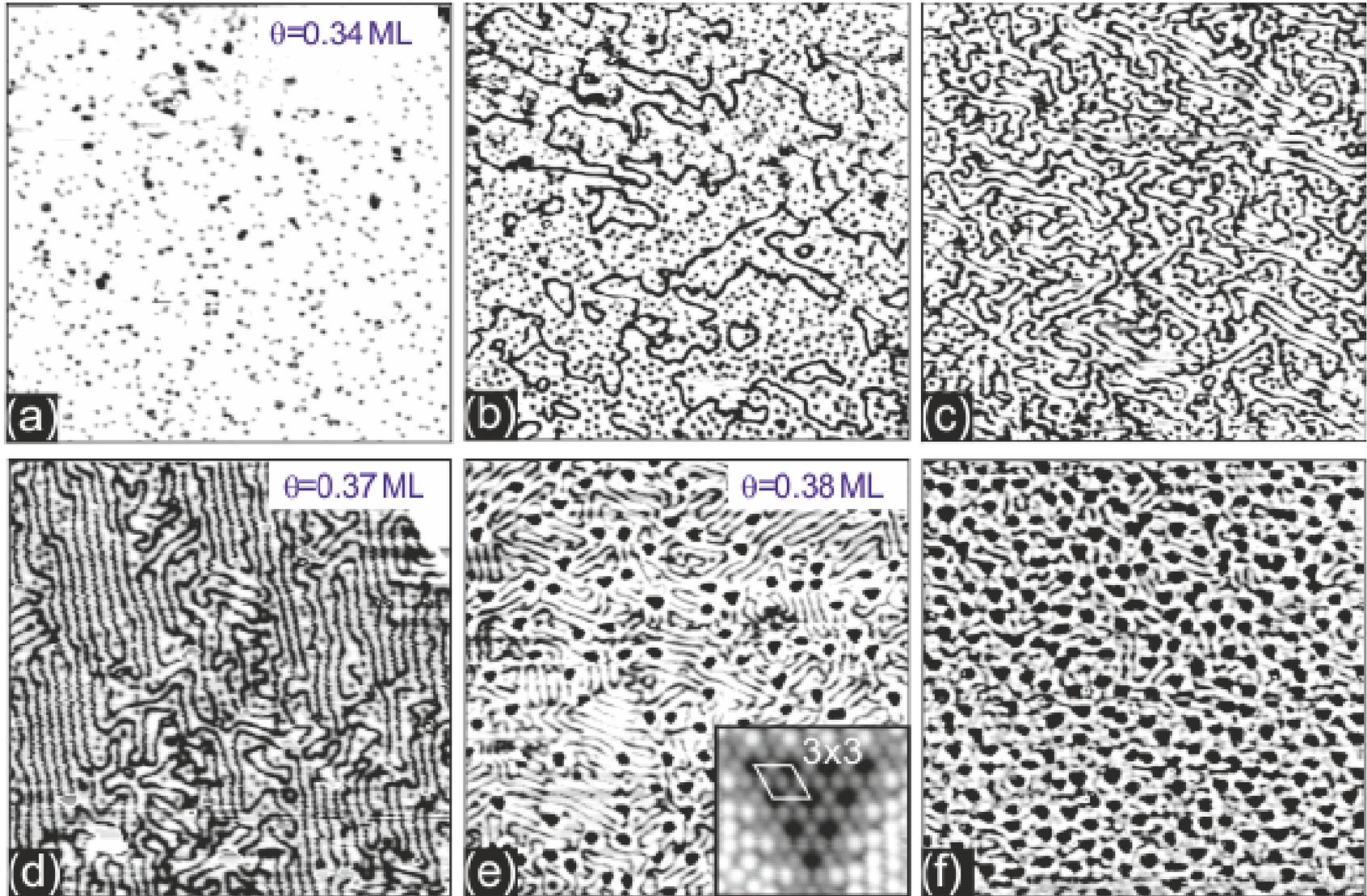
2.9 nA, -48 mV



2.9 nA, +1930 mV

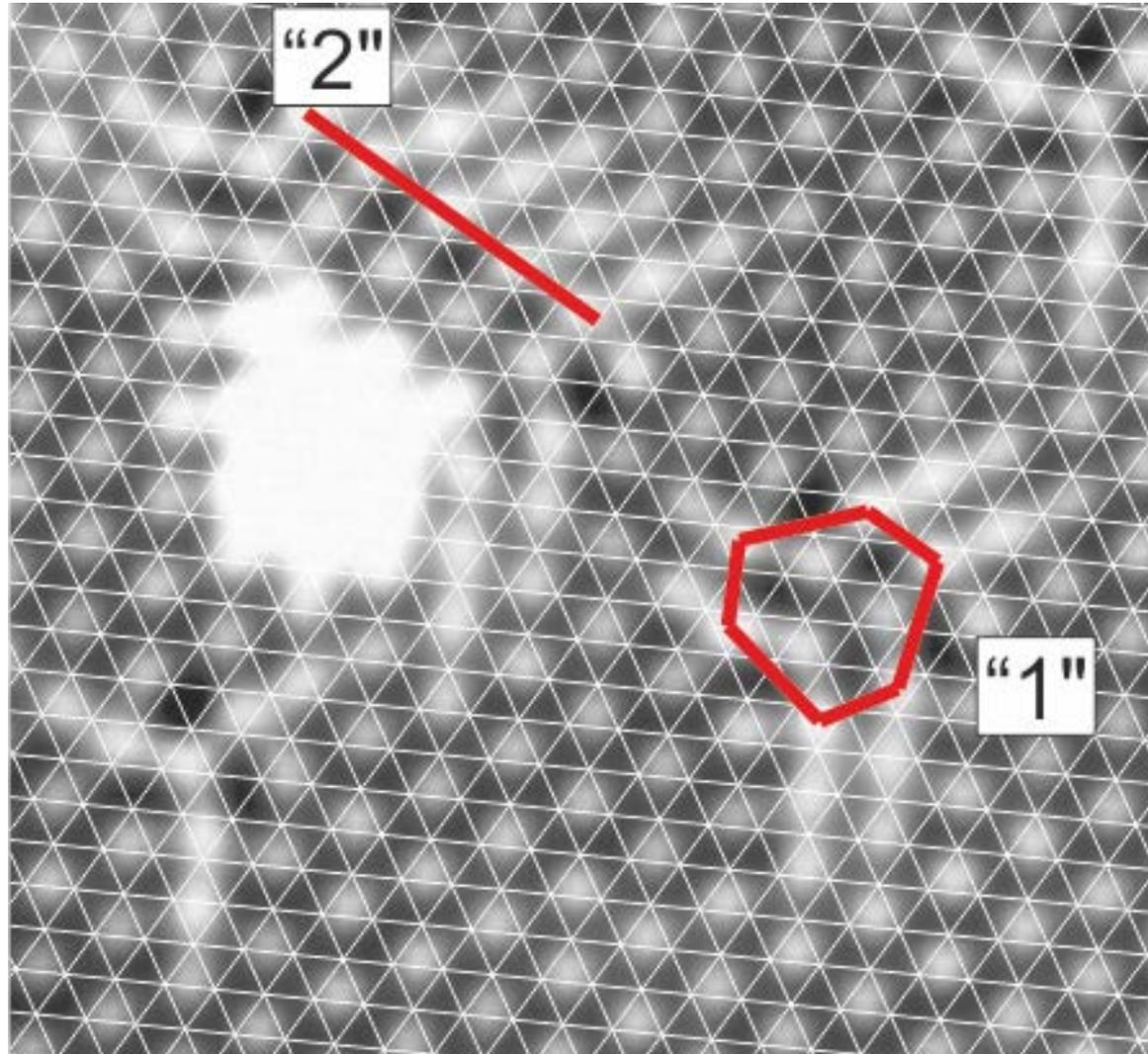
330x330 Å²

Переход из соразмерной в несоразмерную фазу, Cl/Ag(111)



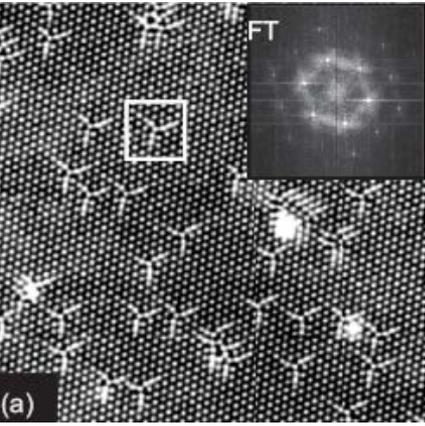
1000x1000 Å², @5K

Как происходит зародышеобразование доменных стенок ?



66x62 Å², @5K

Эксперимент

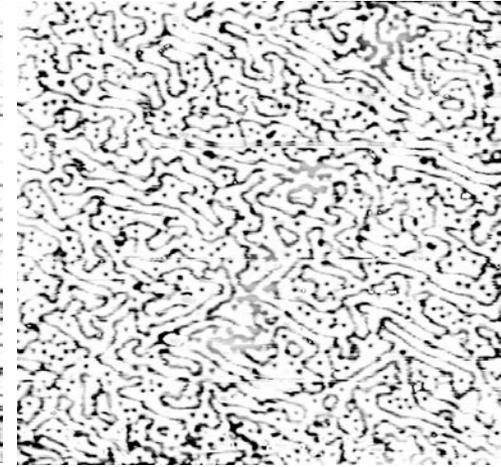
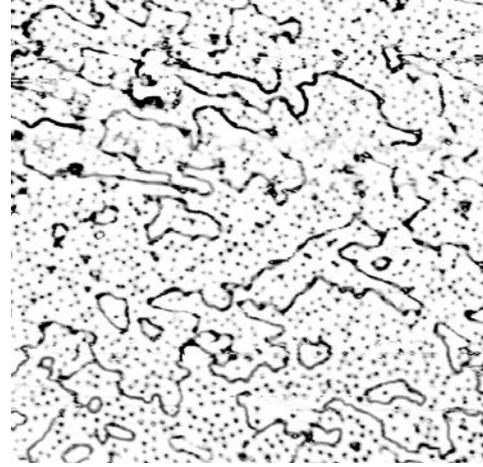
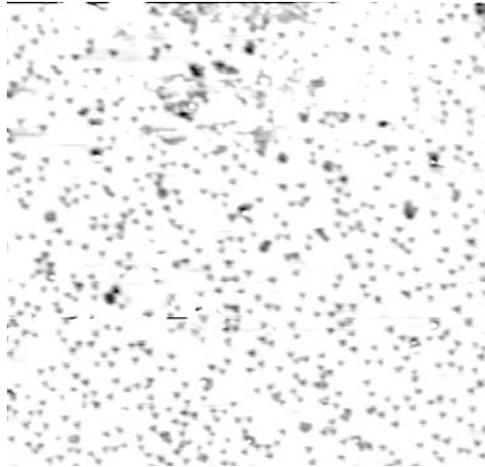


Формирование кольцевых доменных стенок из газа краудионов

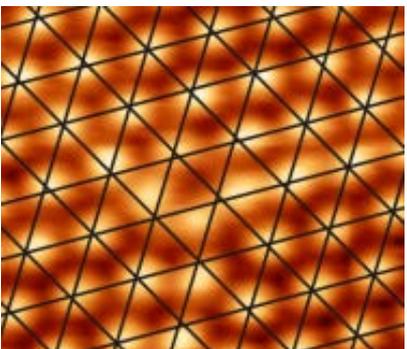
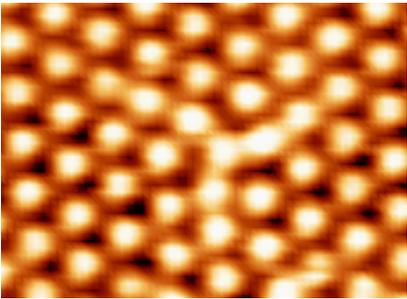
$\theta = 0.34$ МС

0.35 МС

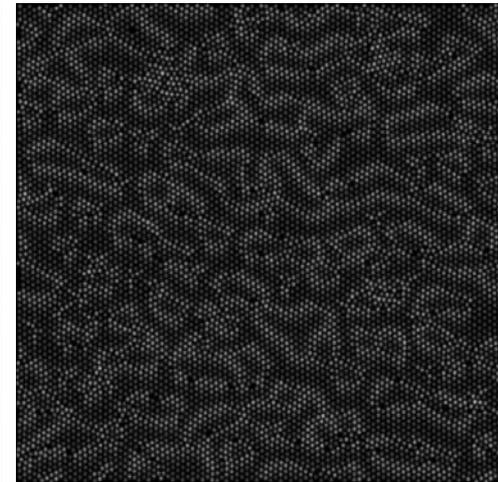
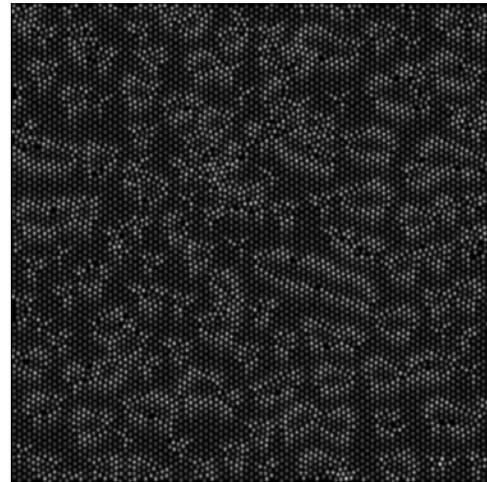
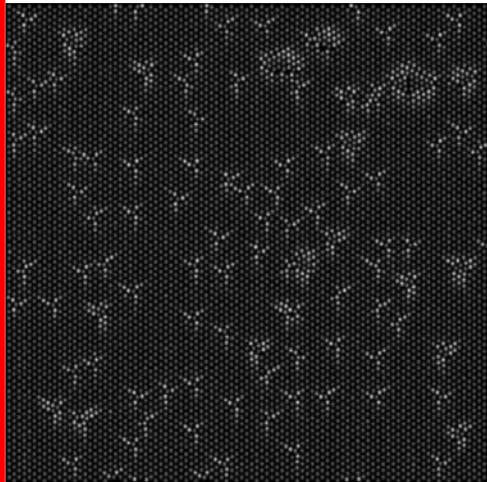
0.36 МС



краудион

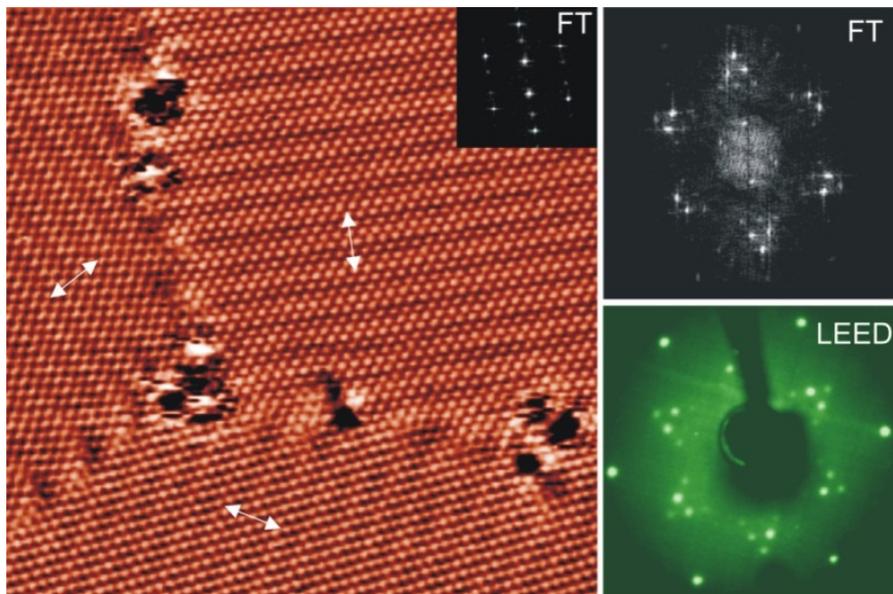


МД-Моделирование



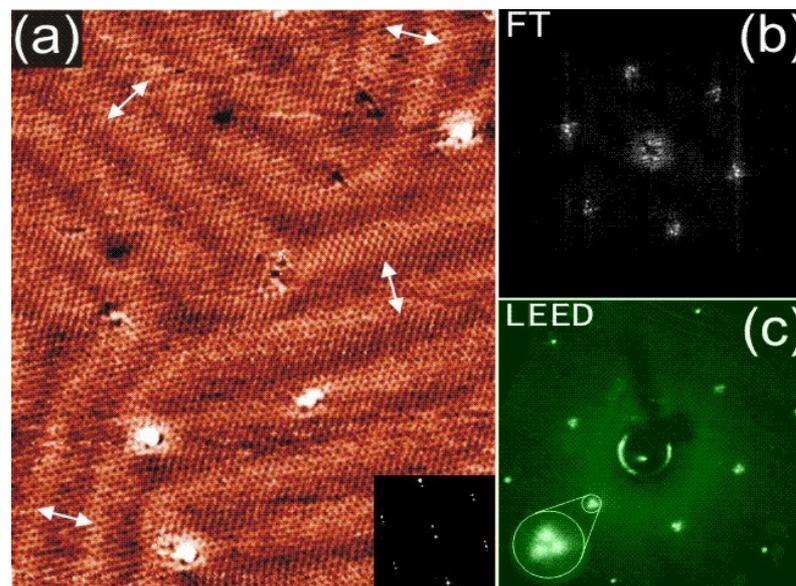
Другие системы - NaI/Me(111)

Cl/Cu(111)



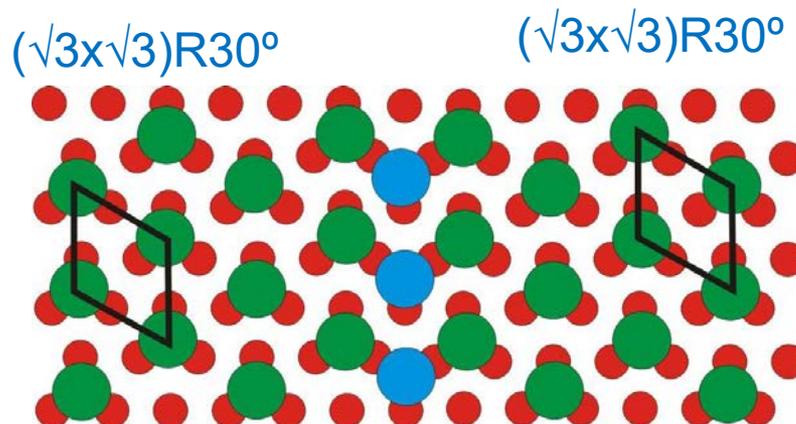
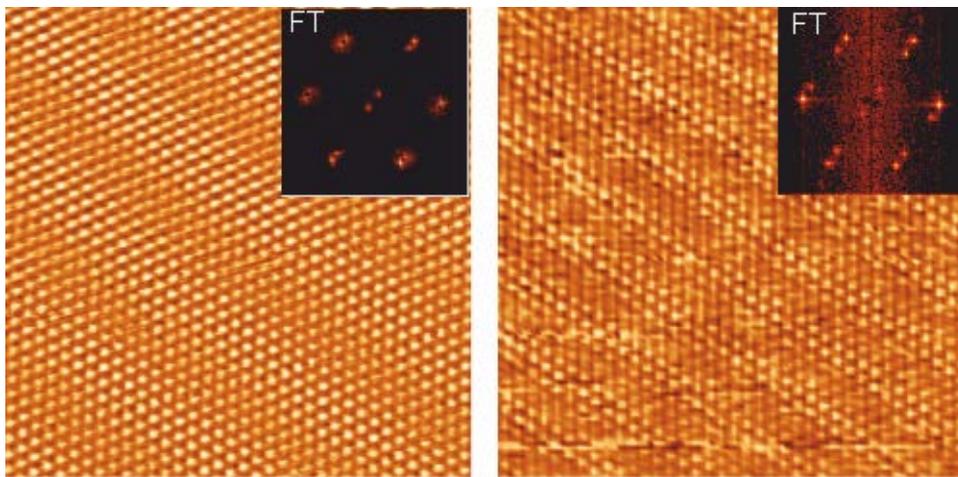
Andryushechkin et al., Surf. Sci. 470 (2000) L63.

I/Cu(111)

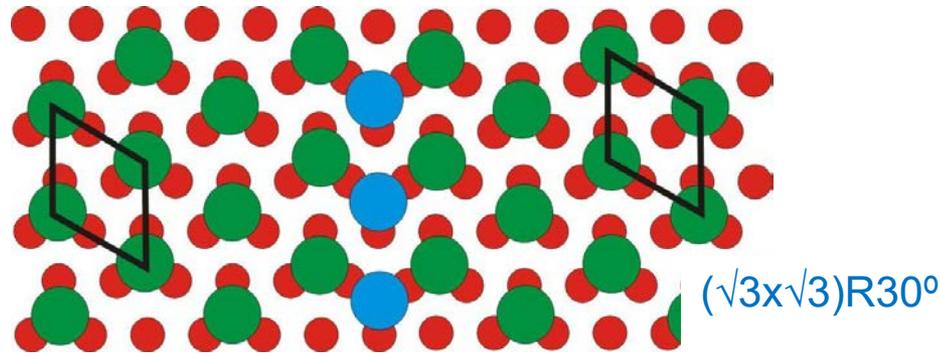


Andryushechkin et al., Surf. Sci. 472 (2001) 80.

I/Ag(111)



NaI/Me(111)



В данной работе доменные стенки наблюдались для систем Cl/Ag(111), Cl/Cu(111), I/Cu(111), I/Ag(111)

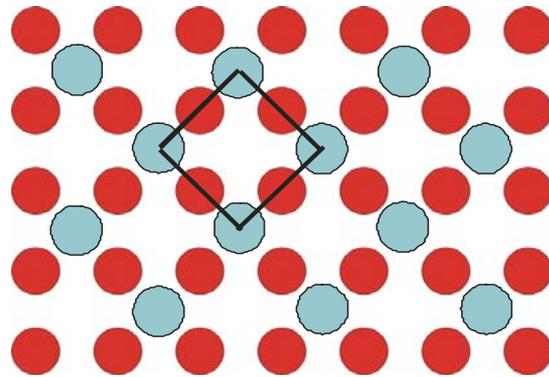
Таким образом,

механизм сжатия соразмерной решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (переход соразмерная-несоразмерная фаза), включающий в себя формирование краудионов и их конденсацию в сверхплотные линейные доменные стенки, является общим и определяет фазовые переходы в слое галогенов на гранях (111) г.ц.к. металлов.

Грани (100) г.ц.к. металлов

Грани (100) г.ц.к. металлов

Галогены на грани (100) г.ц.к. металлов предпочитают места адсорбции между четырьмя атомами металла.



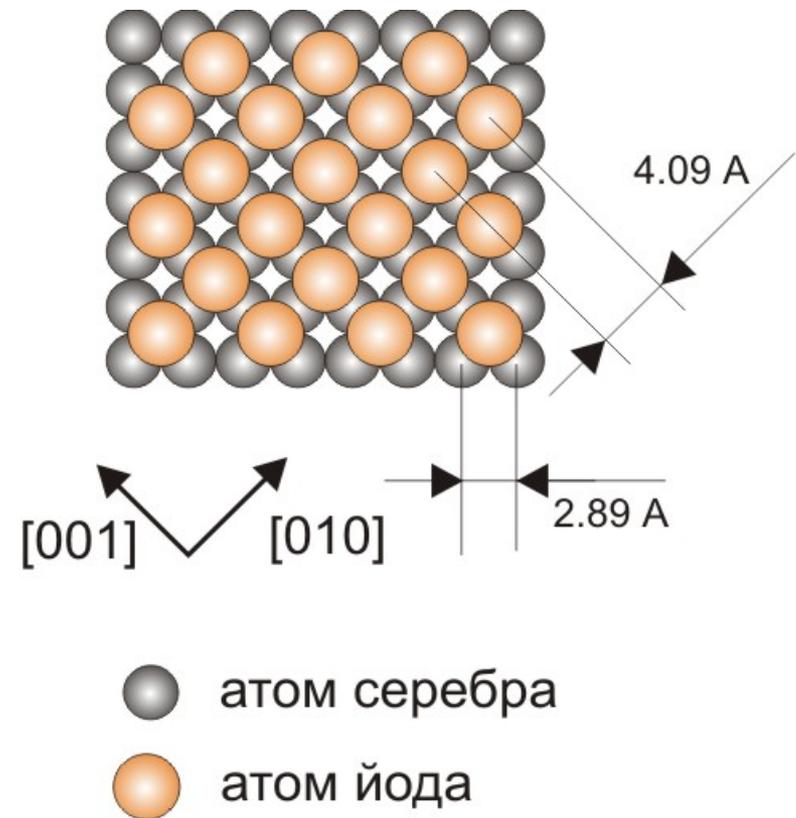
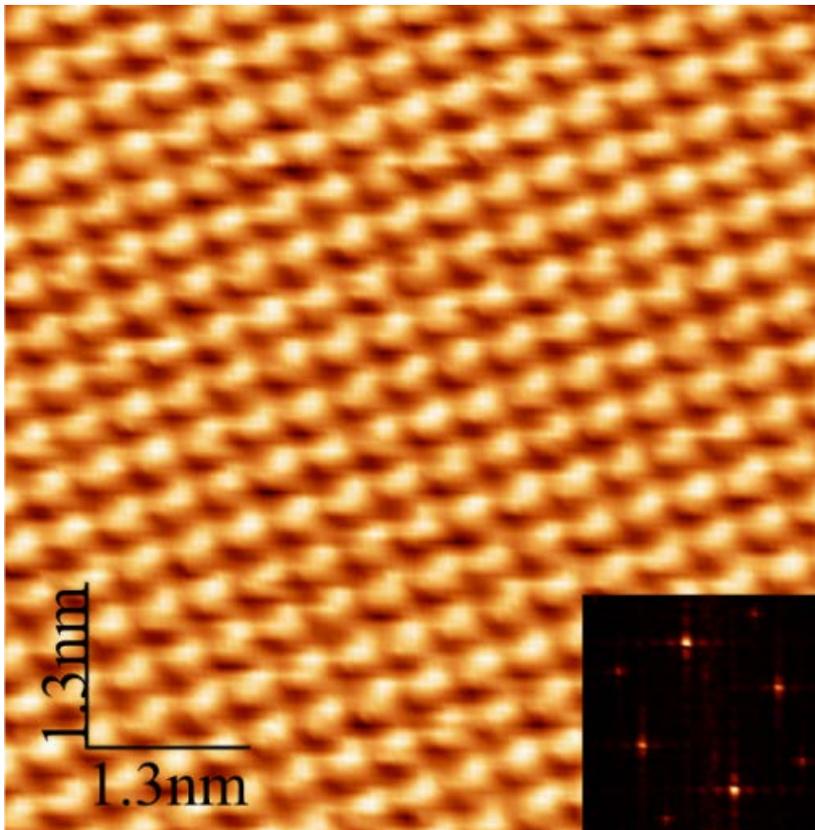
При степени покрытия 0.5 МС для многих систем (Cl,Br/Cu(100); Cl,Br,I/Ag(100); Cl,Br/Ni(100); Cl,I/Pd(100)) формируется простая соразмерная решетка с(2×2).

Для большинства систем дальнейшего сжатия монослоя не наблюдается, т.е. фазового перехода в несоразмерную фазу не происходит !

Галогены на грани (100) г.ц.к. металлов

Простейший случай когда межатомное расстояние в соразмерной структуре $c(2 \times 2)$ примерно соответствует размеру атома – $\text{Cl}/\text{Cu}(100)$, $\text{I}/\text{Ag}(100)$.

$\text{I}/\text{Ag}(100)$



Грани (100) г.ц.к. металлов

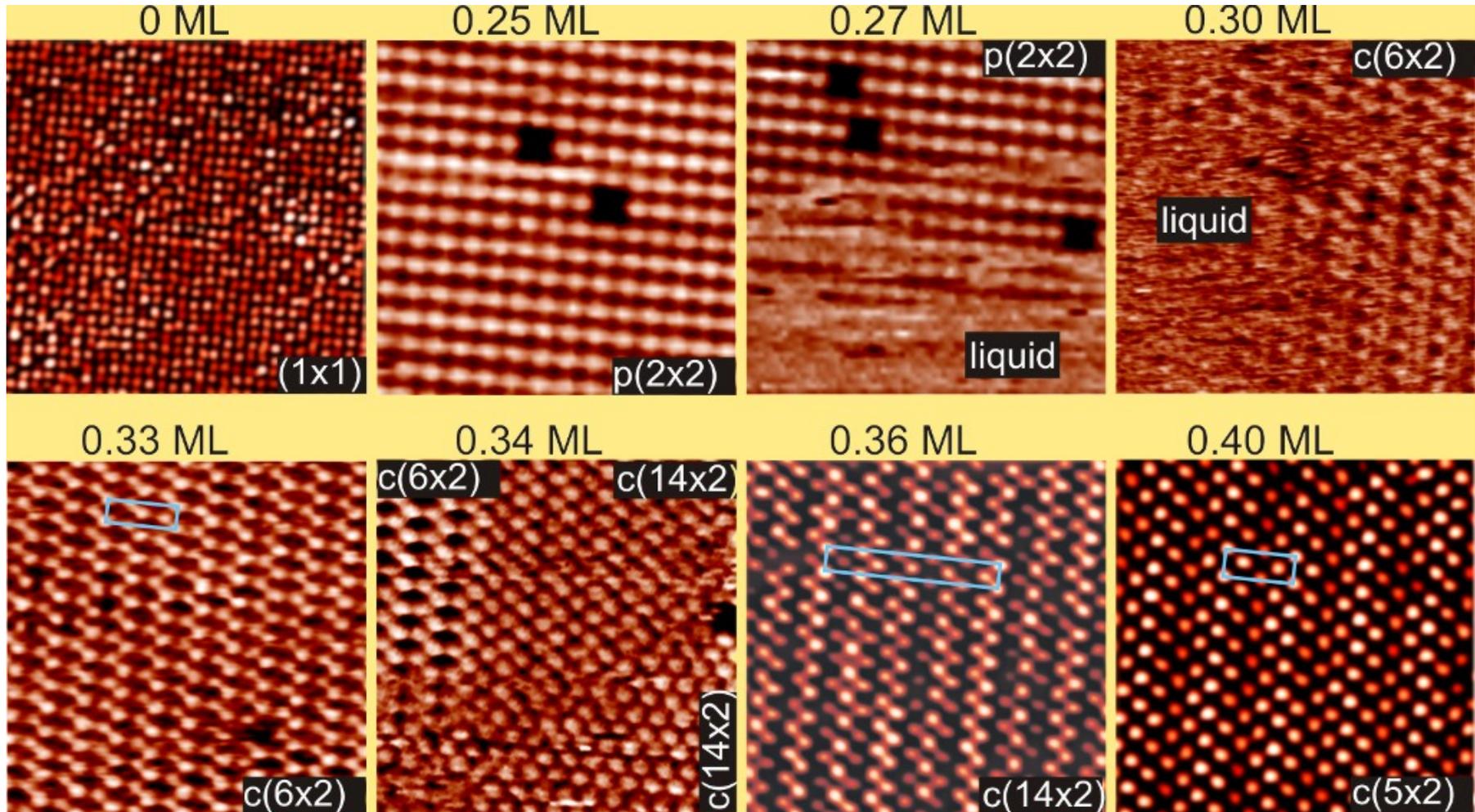
Особый случай реализуется в системе I/Cu(100), для которой межатомное расстояние I-I в соразмерной структуре с(2x2) $R=3.61 \text{ \AA}$ оказывается меньше диаметра Ван-дер-Ваальса для йода (4.3 \AA).

Следовательно формирование стабильной соразмерной решетки йода с(2x2) на поверхности Cu(100) затруднено.

В этой связи, можно ожидать формирование сложных несоразмерных структур в системе I/Cu(100).

I/Cu(100)

Атомные превращения в монослое йода на поверхности Cu(100) (CTM, 300 K)



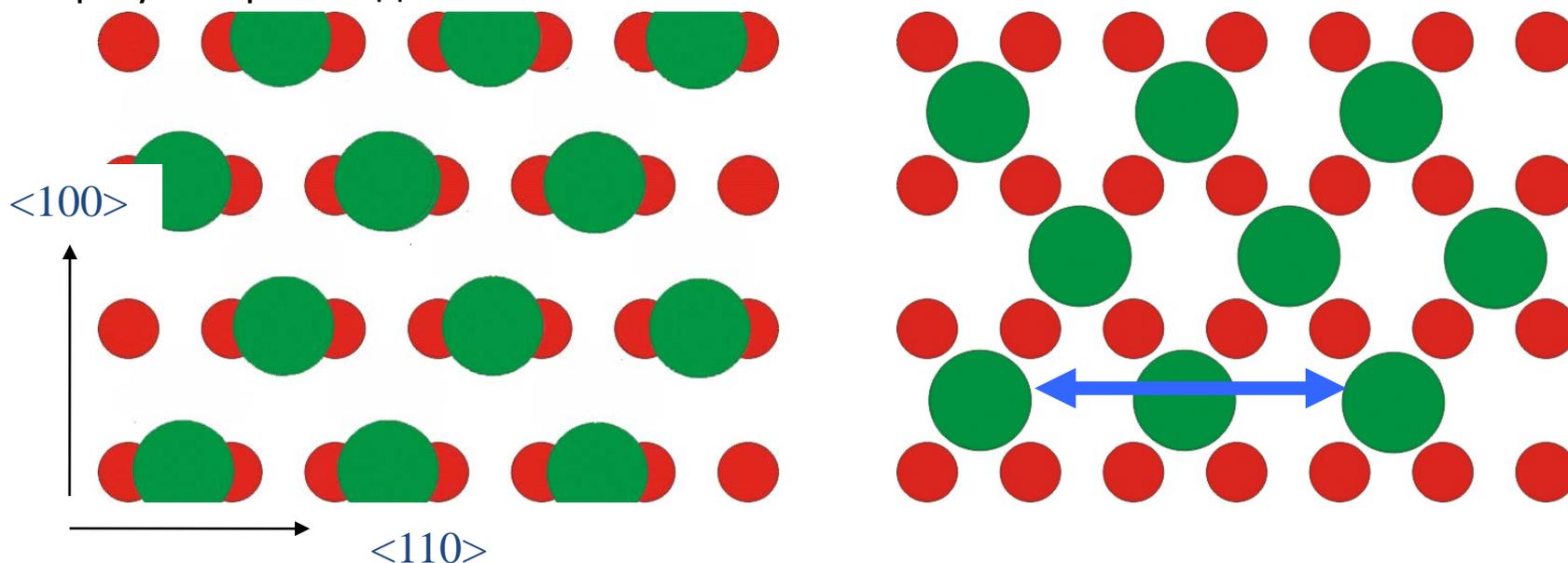
Грани (100) г.ц.к. металлов

Таким образом,
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. Установлено, что в этом случае сжатие происходит за счет серии фазовых переходов первого и второго рода, включая 2D плавление.

Грани (110) г.ц.к. металлов

Грани (110) г.ц.к. металлов

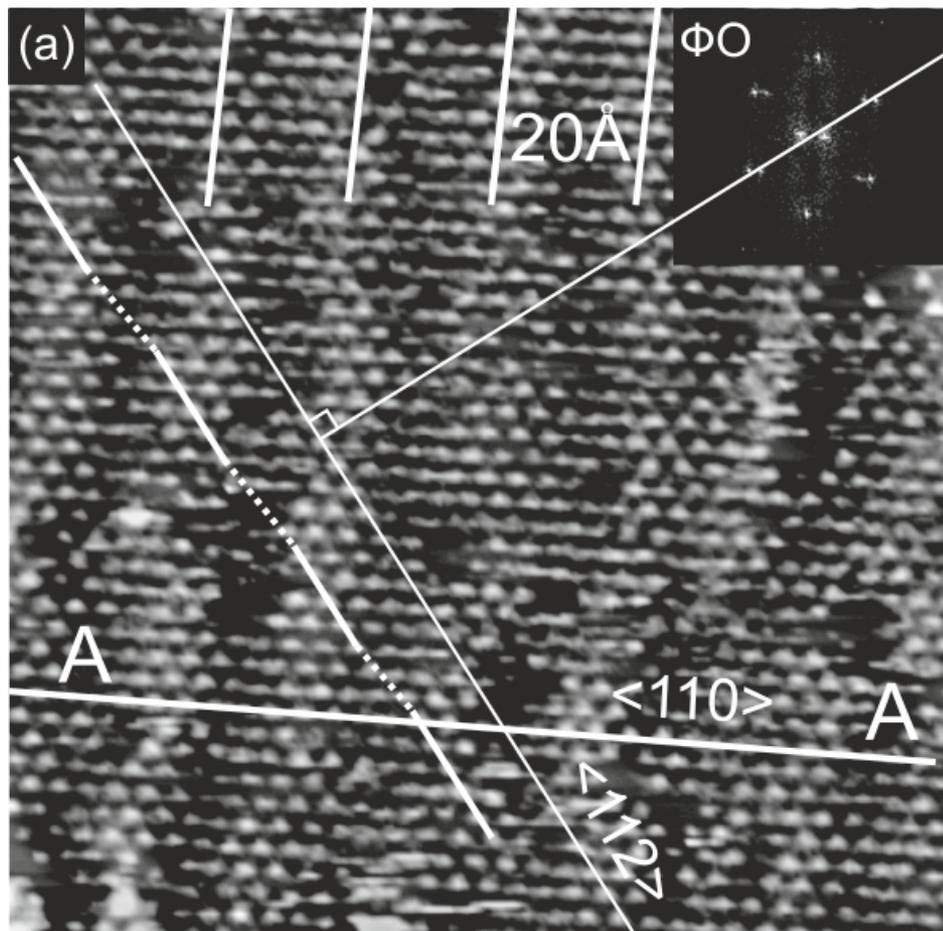
Для грани (110) существует два предпочтительных места адсорбции галогенов. Для большинства систем таким местом адсорбции является положение «короткого мостика». В таких случаях сжатие решетки адсорбата вдоль направления $\langle 110 \rangle$ затруднительно и непрерывных фазовых переходов из соразмерной в несоразмерную фазу не происходит.



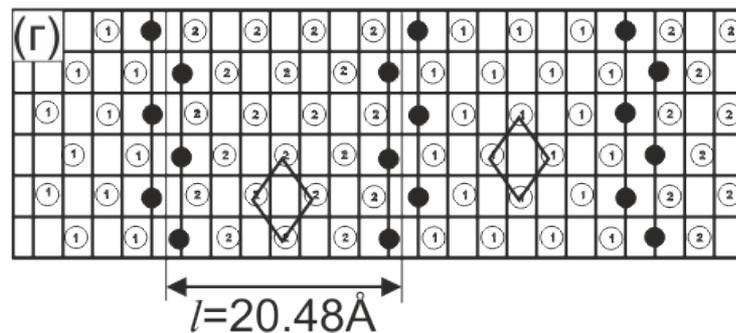
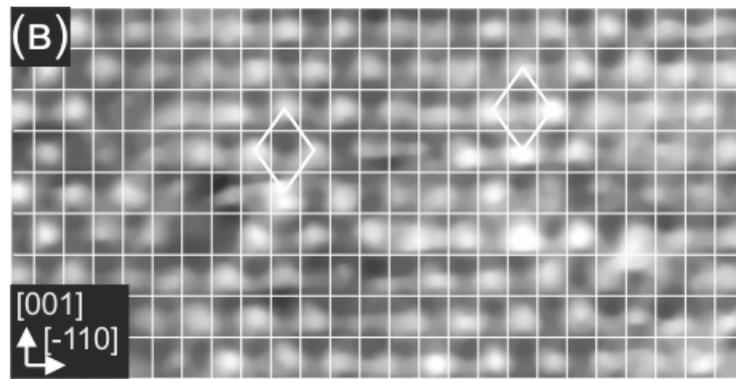
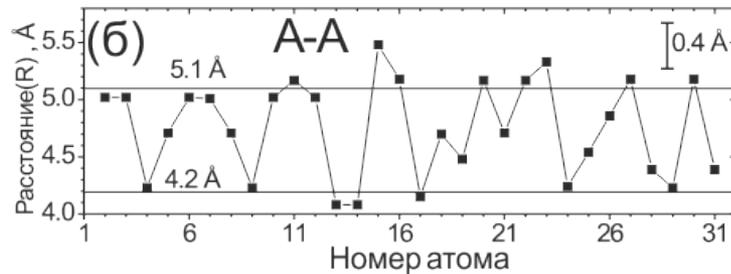
Для систем I/Cu(110) и I/Ag(110) предпочтительным местом адсорбции йода является положение между четырьмя атомами подложки. В этом случае адсорбированные атомы могут легко перемещаться в направлении $\langle 110 \rangle$ вдоль рвов, образованных атомами подложки.

I/Cu(110)

I/Cu(110), 300 K - - формирование линейных доменных стенок



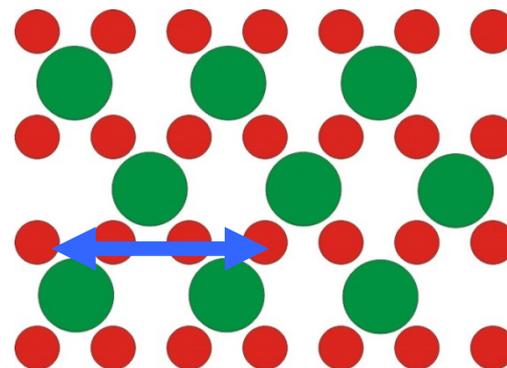
149x149 Å²



Грани (110) г.ц.к. металлов

В данной работе доменные стенки были также обнаружены в системе I/Ag(110)

Таким образом,



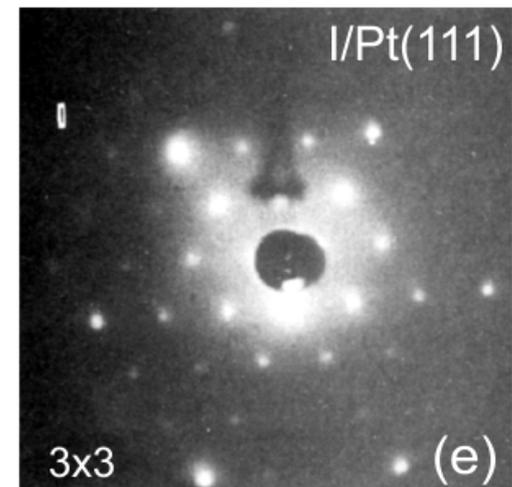
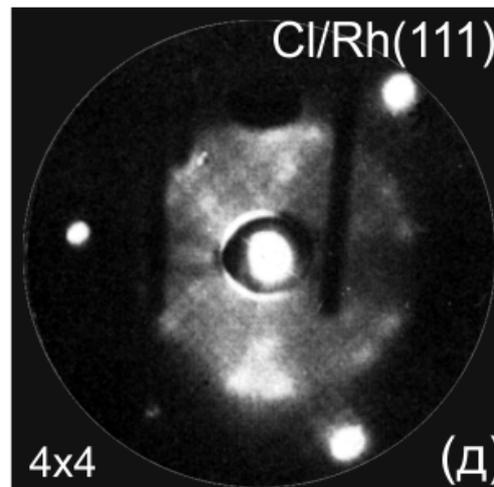
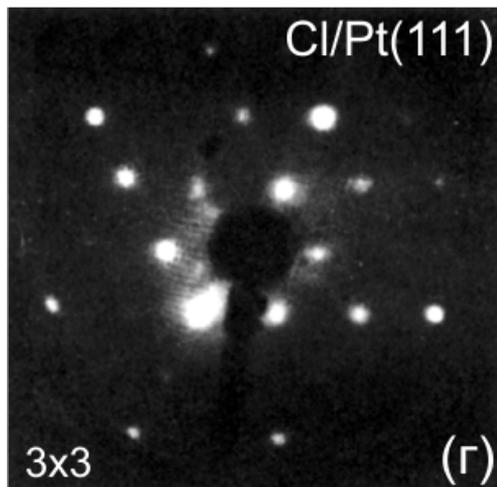
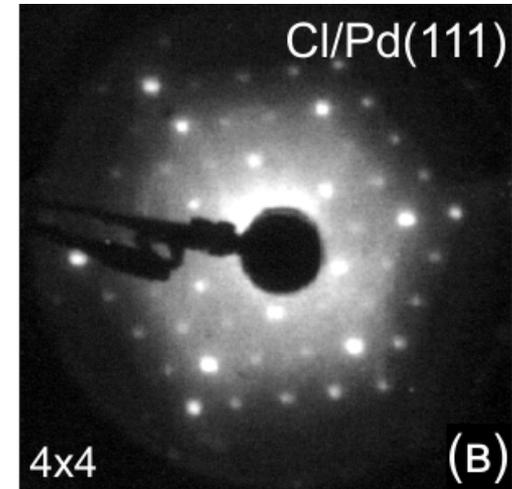
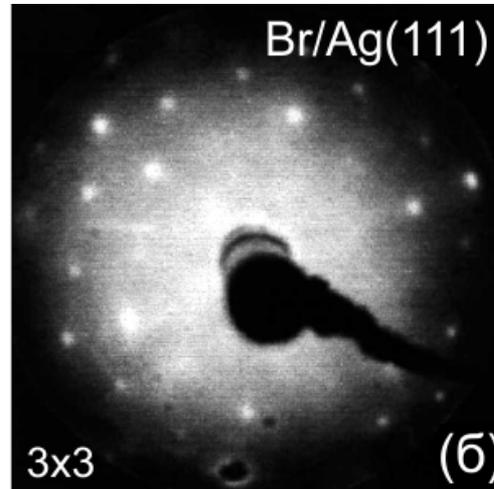
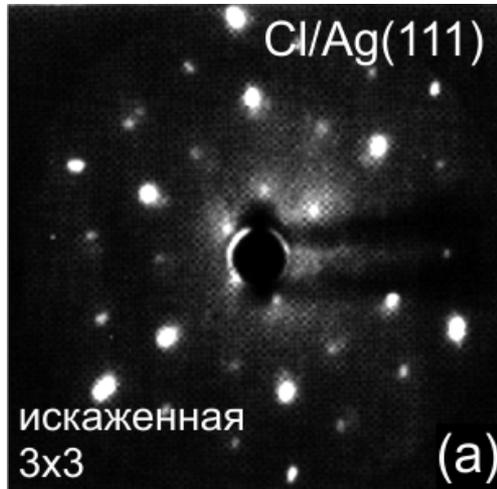
если предпочтительным местом адсорбции галогена является положение между четырьмя атомами подложки, то процесс сжатия решетки галогенов на грани (110) г.ц.к. металлов описывается моделью линейных доменных стенок.

III. Реконструкционные фазовые переходы, индуцированные адсорбцией галогенов

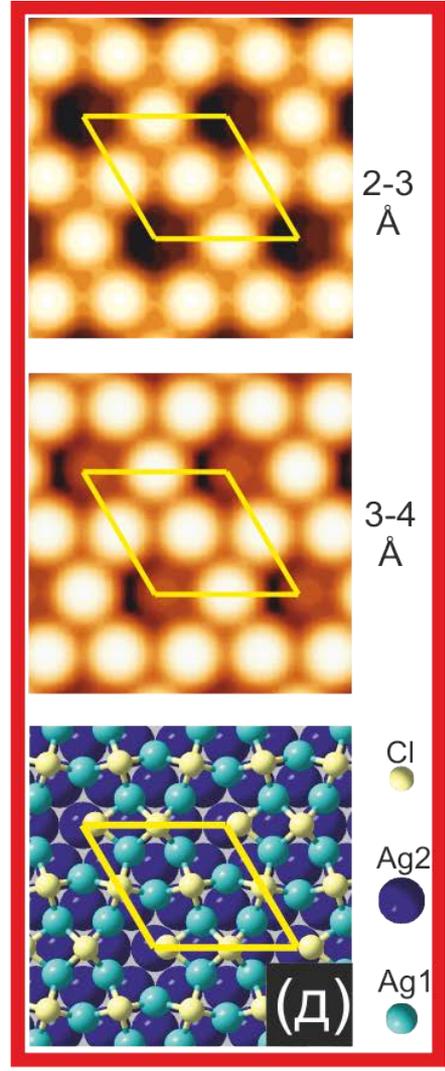
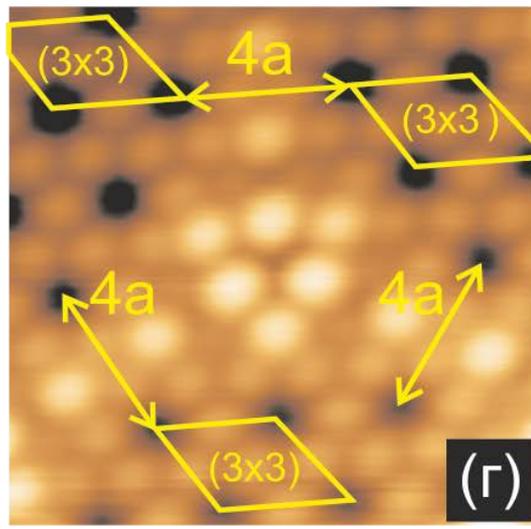
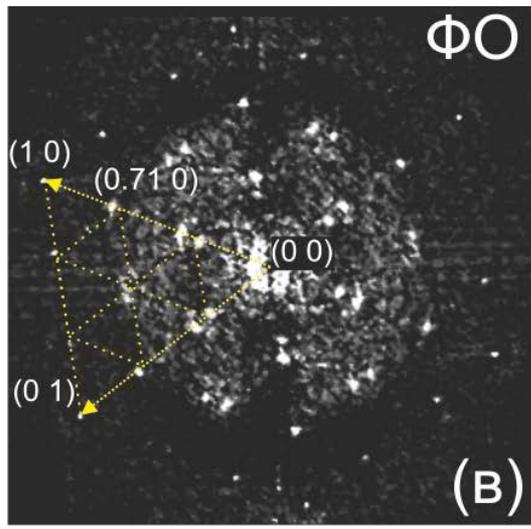
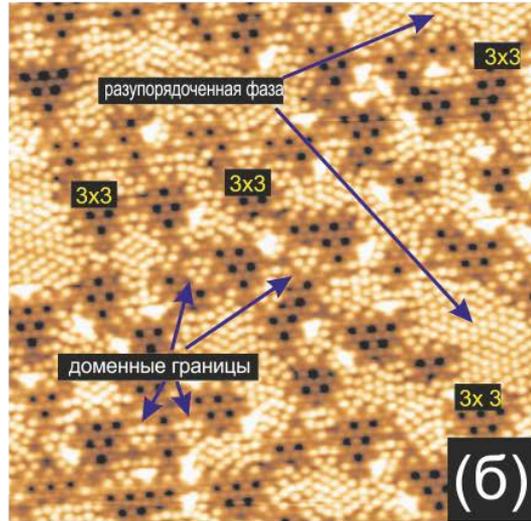
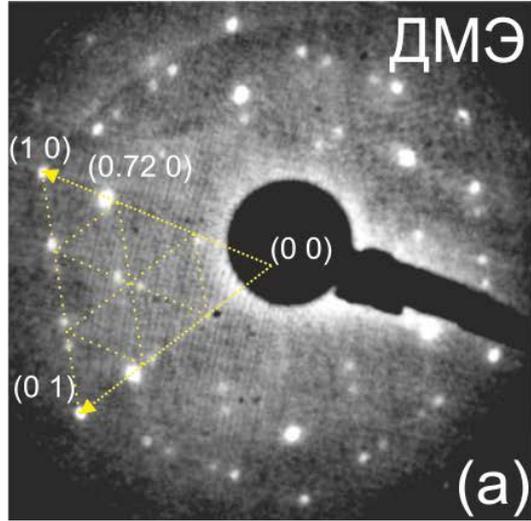
Вопросы:

- Расшифровка детальной атомной структуры реконструкционных фаз
- Установление условий формирования реконструкций

Галогены на металлах: структуры (pхп)

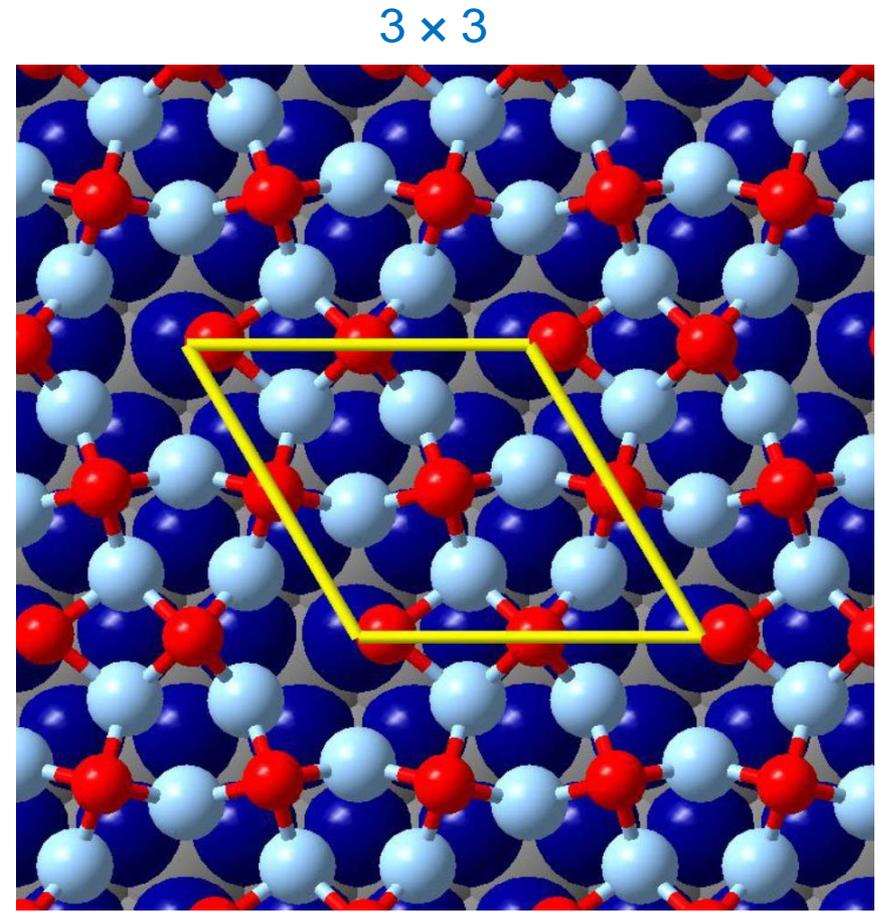


Реконструкция типа «n x n» на грани Ag(111)



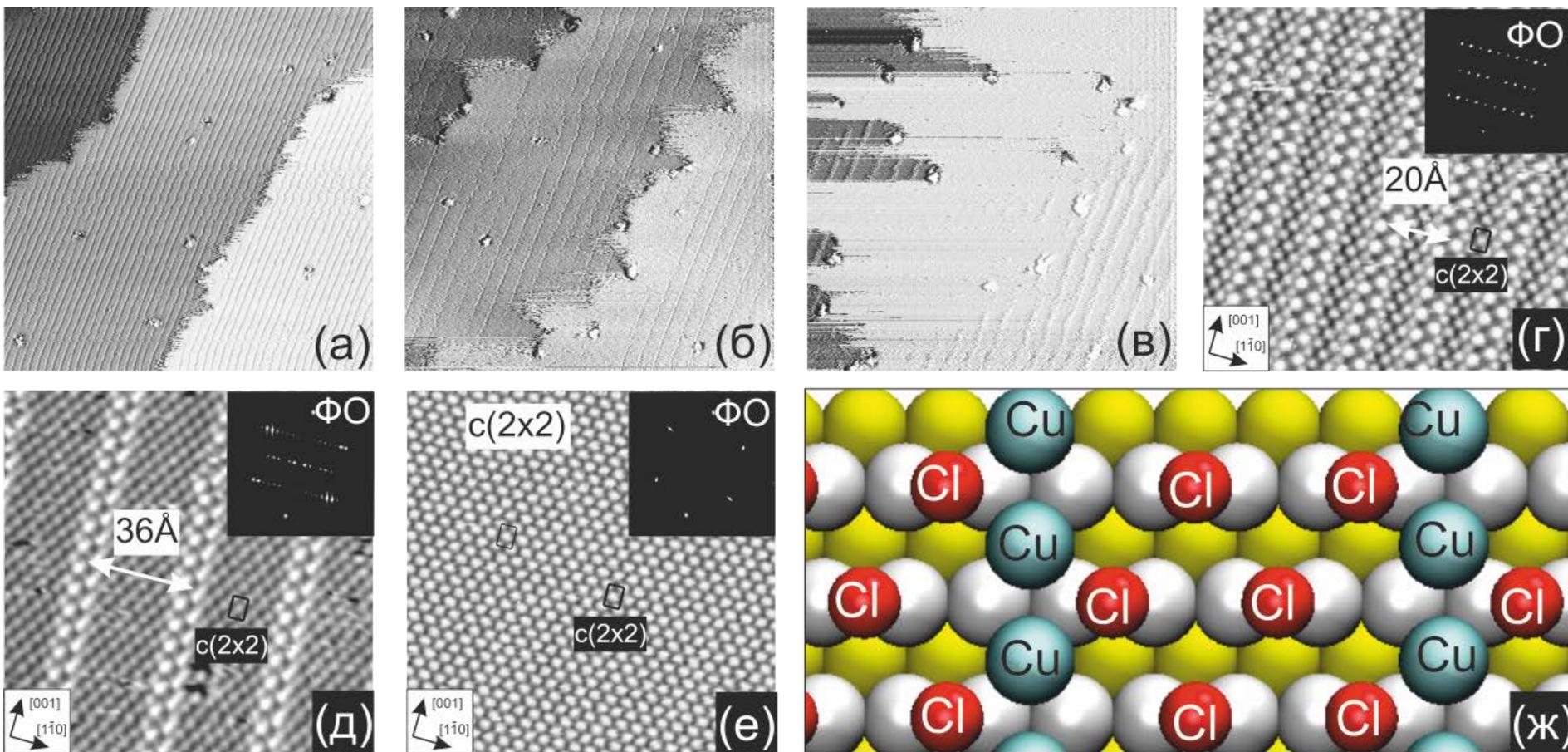
Реконструкция типа «3 × 3» на грани Ag(111)

Таким образом, наблюдаемые на (111) гранях г.ц.к. металлов адсорбированные фазы галогенов со структурой типа (n×n) обусловлены реконструкцией поверхности, а не однородным сжатием слоя галогена.

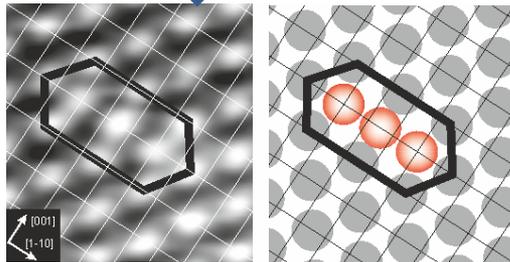
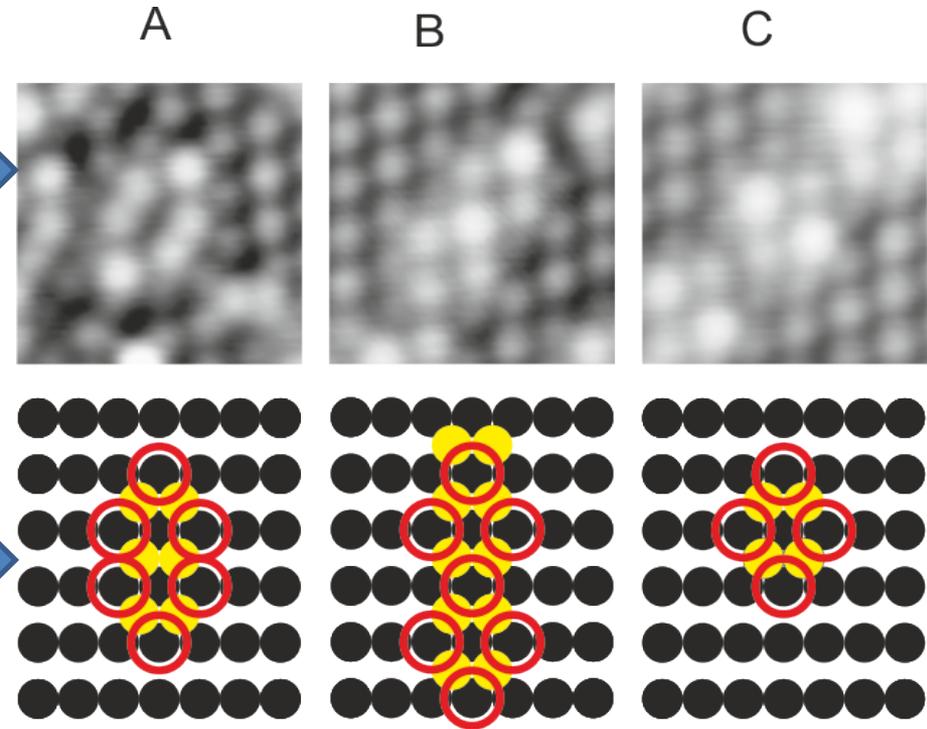
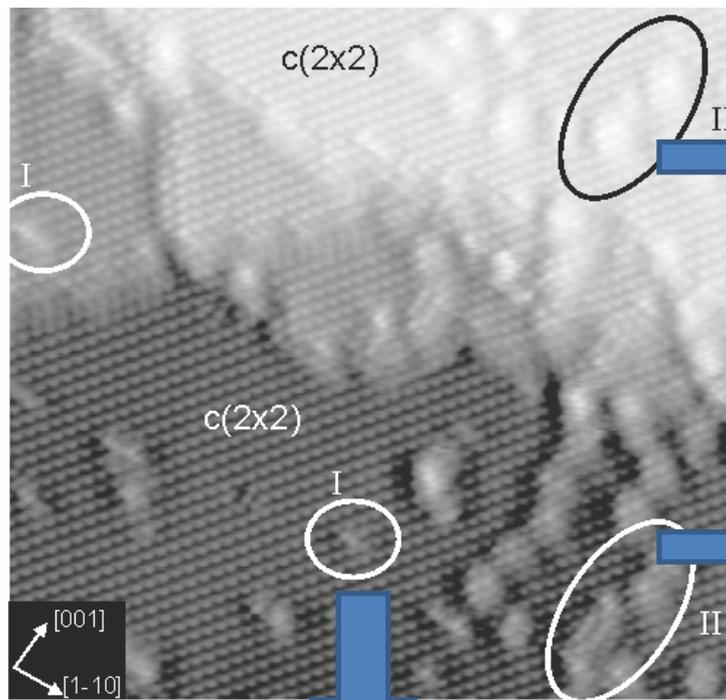


Серия реконструкционных фазовых переходов в системе Cl/Cu(110)

Формирование структуры $c(2 \times 2)$, СТМ 300 К



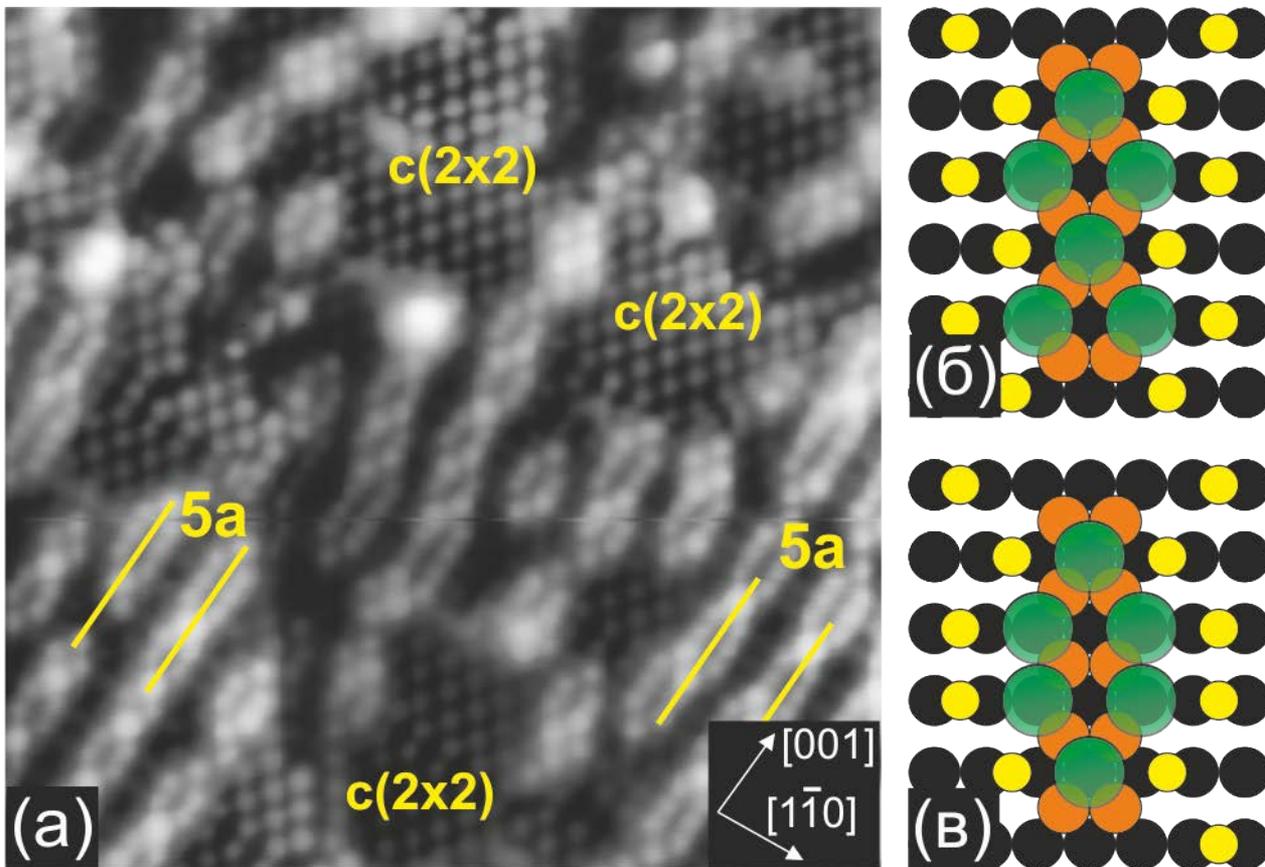
Серия реконструкционных фазовых переходов в системе Cl/Cu(110)



Model is supported by DFT calculations

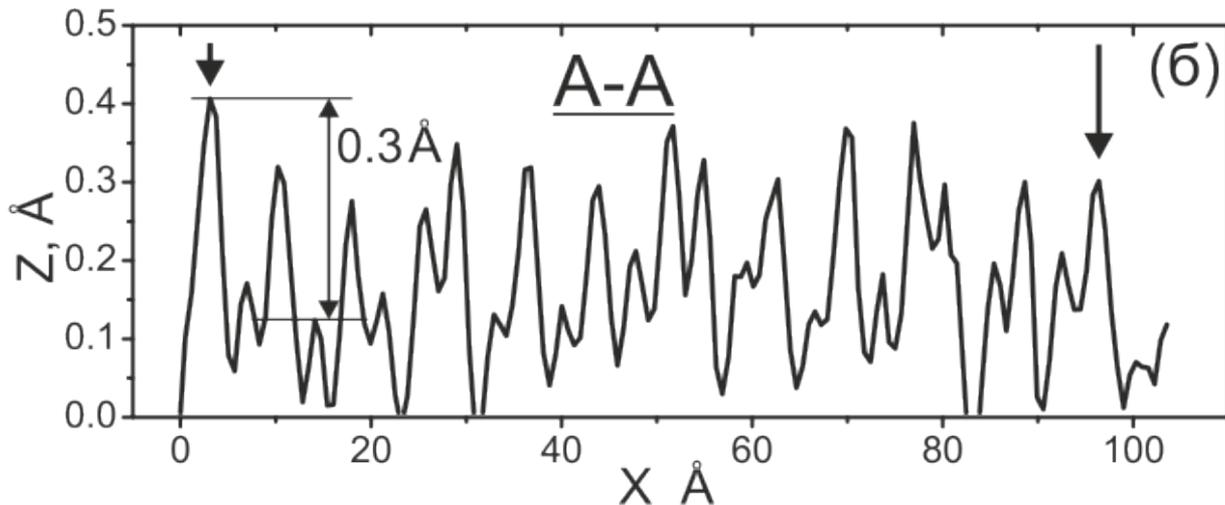
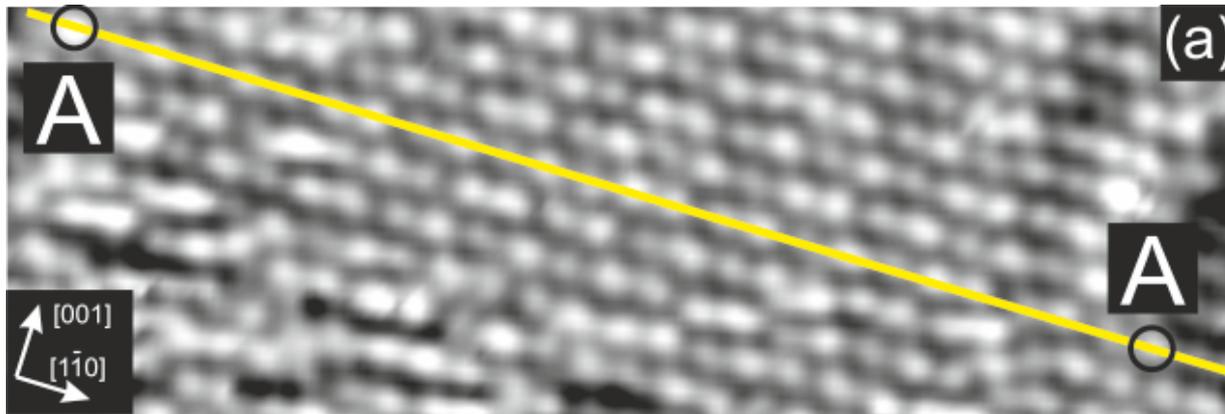
Серия реконструкционных фазовых переходов в системе $\text{Cl}/\text{Cu}(110)$

Сжатие структуры $c(2 \times 2)$ через реконструкцию подложки



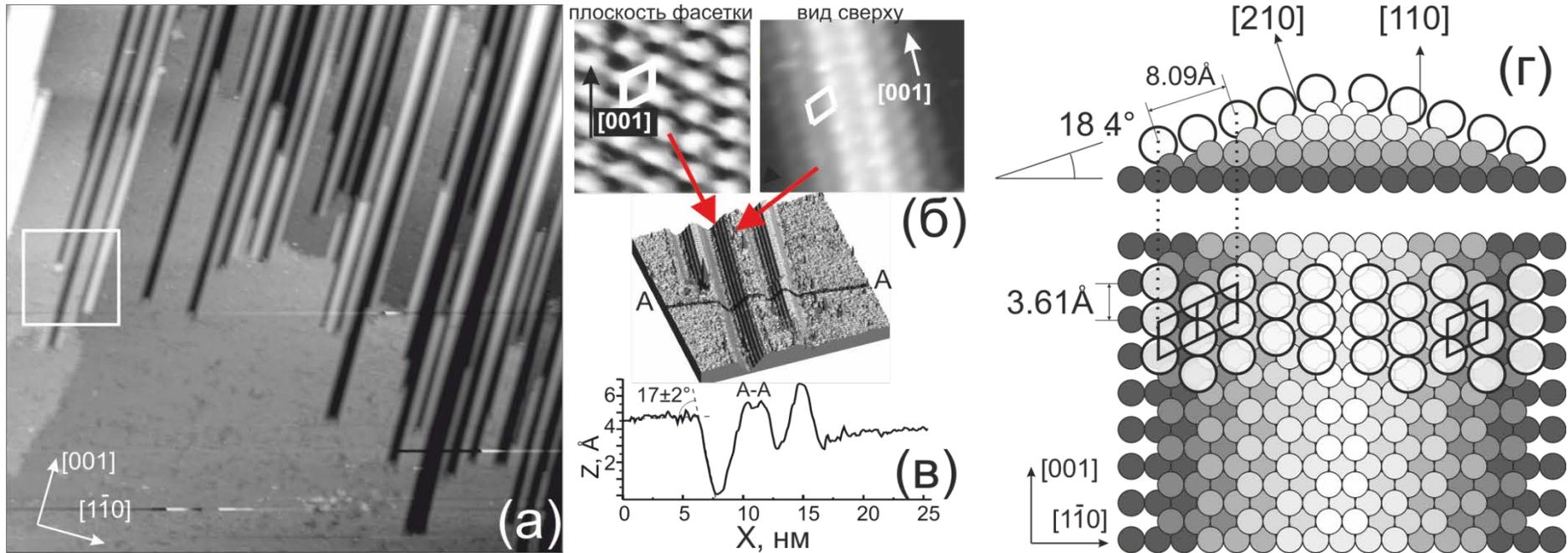
Серия реконструкционных фазовых переходов в системе $\text{Si}/\text{Cu}(110)$

Формирование частично-соразмерной решетки



Серия реконструкционных фазовых переходов в системе Si/Cu(110)

Фасетирование поверхности



Серия реконструкционных фазовых переходов в системе Cl/Cu(110)

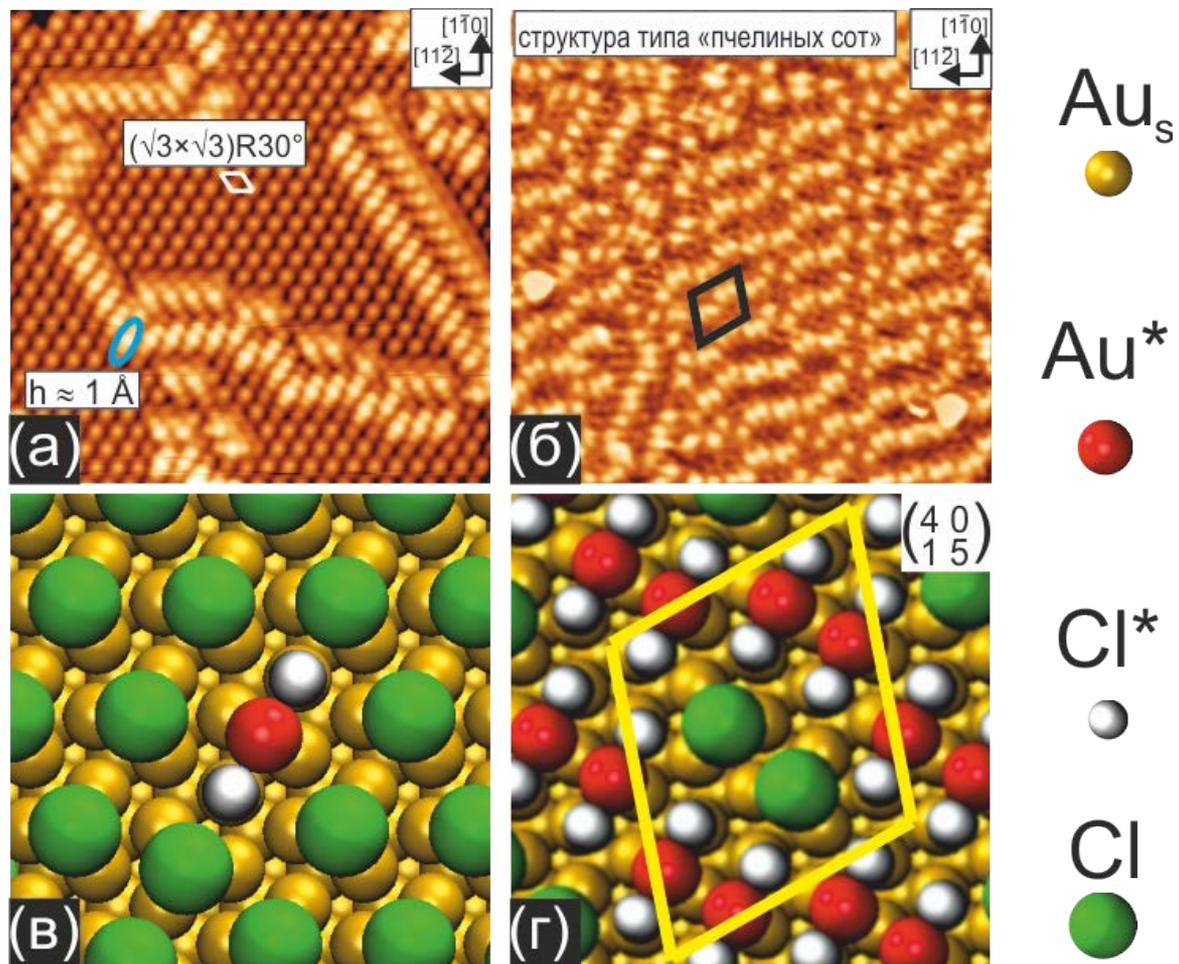
Таким образом,
на примере системы Cl/Cu(100) было установлено,
что если наиболее выгодным местом адсорбции
галогена является короткое мостиковое положение,
то сжатие решетки галогена происходит в результате
реконструкционных переходов.

IV. Поверхностные галогенидные фазы, структура и свойства которых отличаются от свойств объемных кристаллов

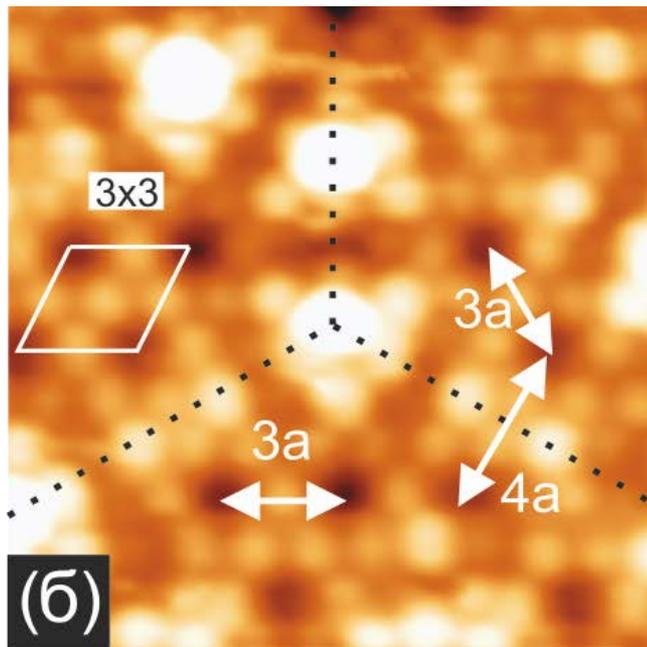
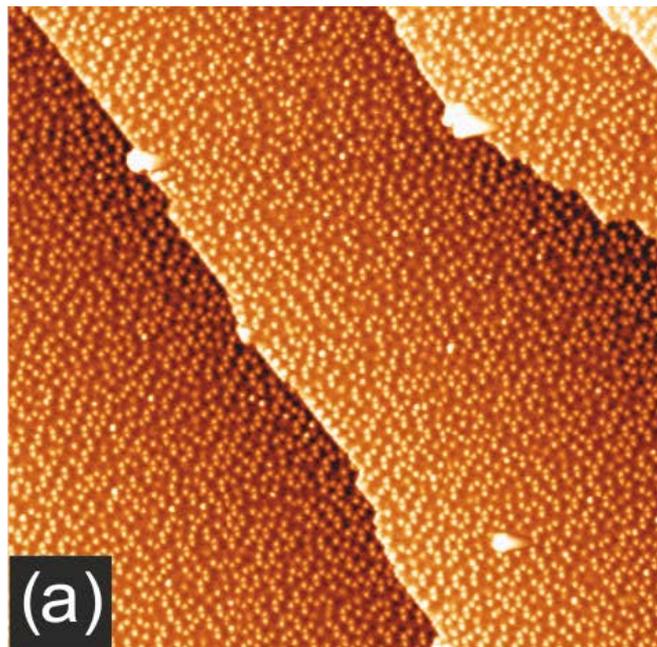
Вопросы:

- Расшифровка детальной атомной структуры

Квазимолекулы AuCl₂ на грани Au(111)

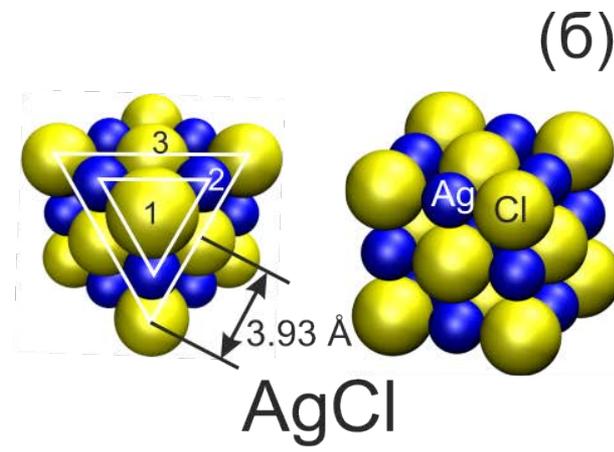
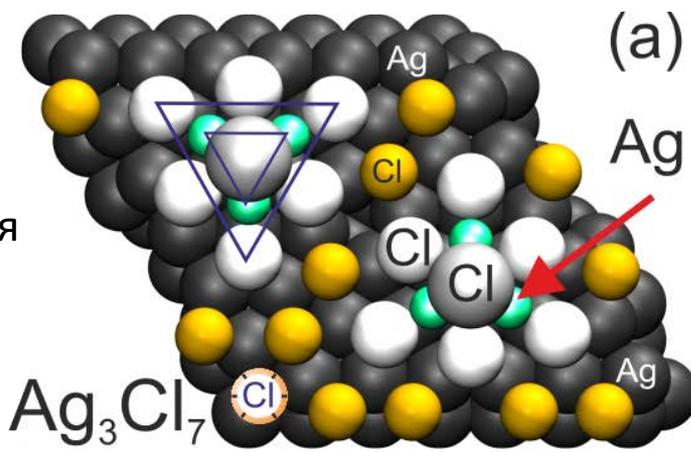


Кластеры поверхностного хлорида Ag_3Cl_7 на грани $\text{Ag}(111)$

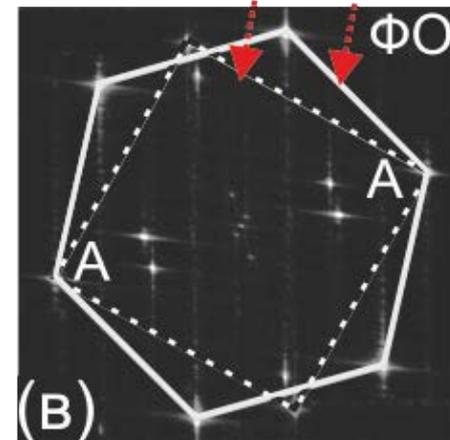
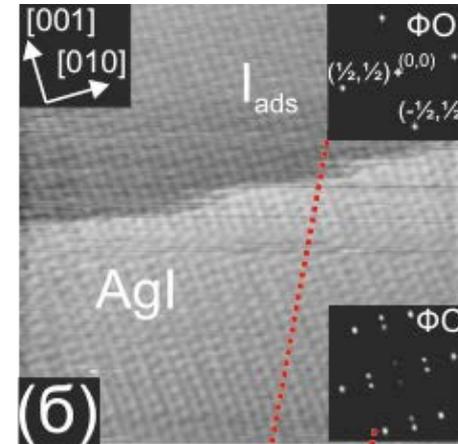
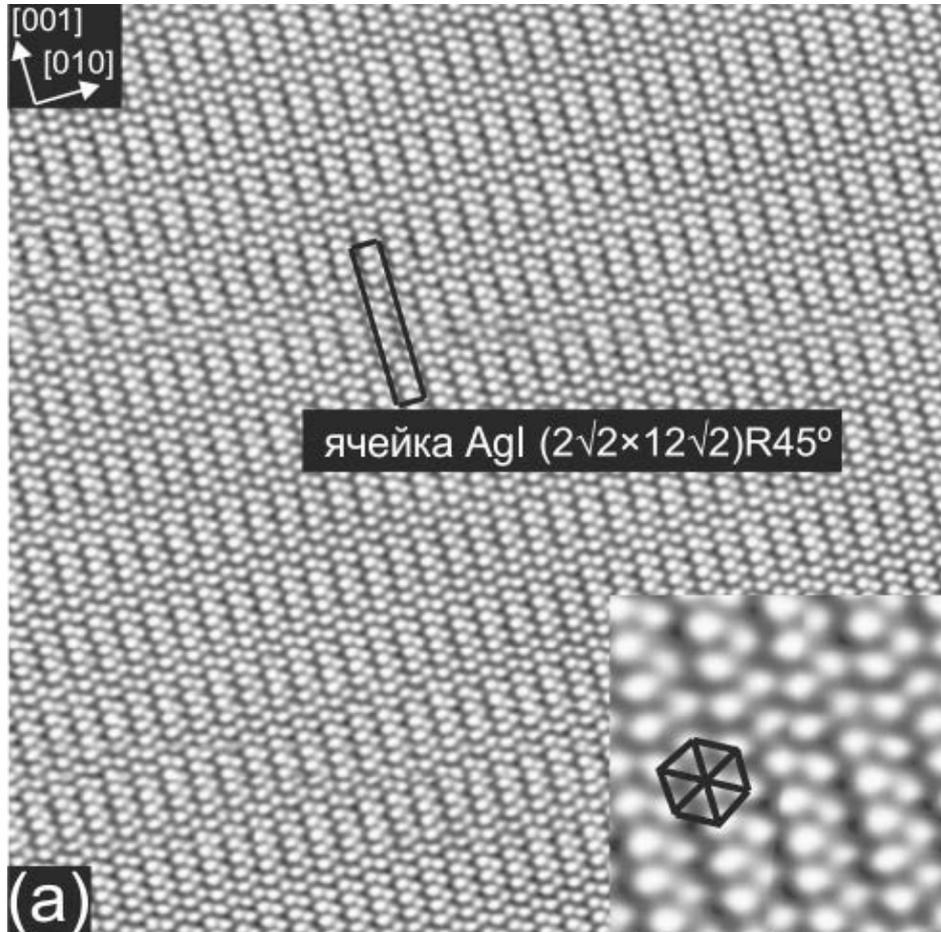


СТМ, 5 К

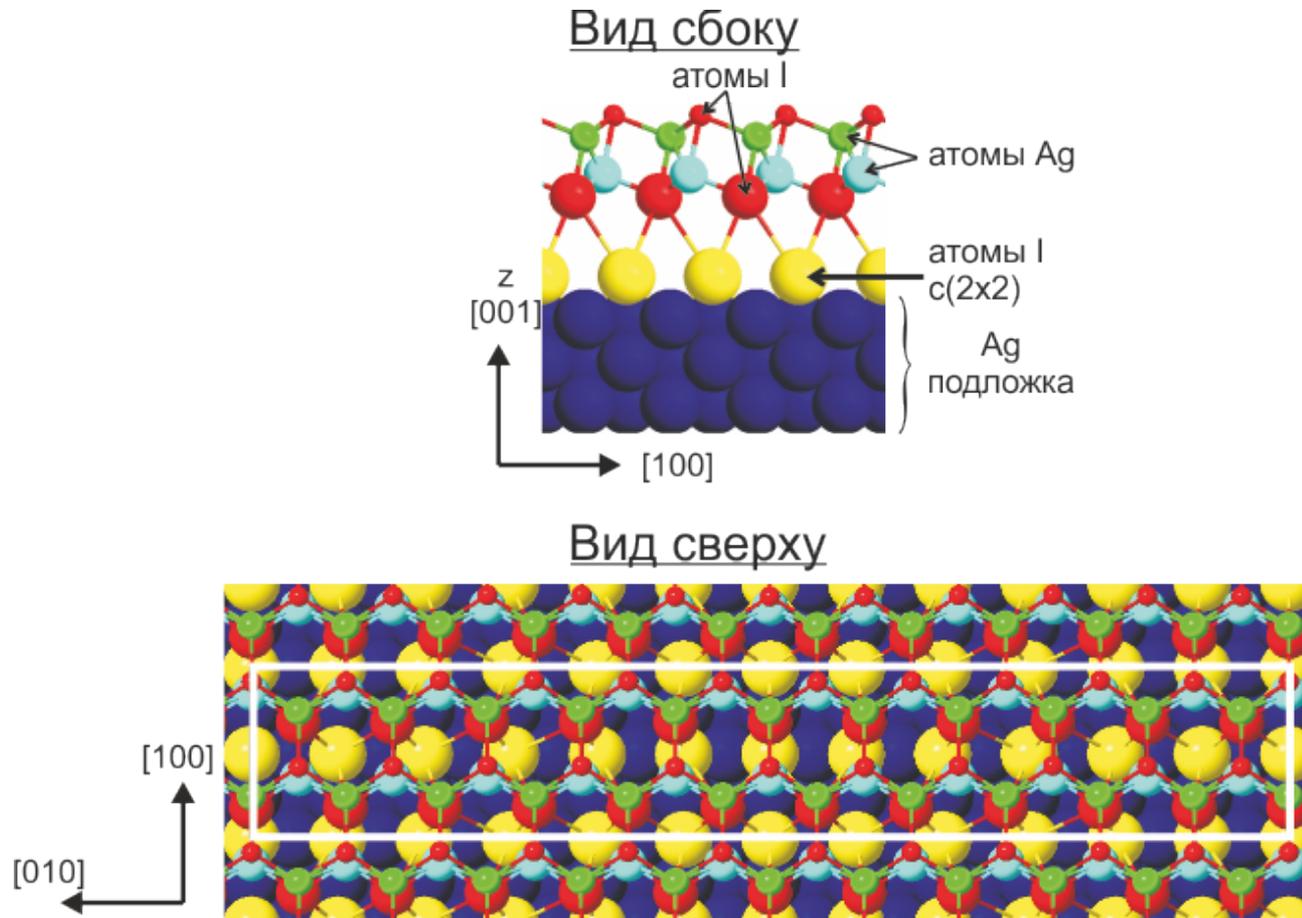
Andryushechkin et al.,
PRB 84 (2011) 075452.



2D поверхностный галогенид – пленка AgI на грани Ag(100)



2D поверхностный галогенид – пленка AgI на грани Ag(100)



Поверхностные галогениды

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

Выводы

1. На примере адсорбции хлора на поверхность $\text{Ag}(111)$ установлено, что механизм сжатия соразмерной решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (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 ($\text{I}/\text{Cu}(110)$, $\text{I}/\text{Ag}(110)$). Если наиболее выгодным местом адсорбции является короткое мостиковое положение, то сжатие решетки галогена происходит в результате реконструкционных переходов ($\text{Cl}/\text{Cu}(110)$).

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 $\text{I}/\text{Cu}(100)$). Установлено, что в этом случае сжатие происходит за счет серии фазовых переходов первого и второго рода, включая 2D плавление.

Выводы

4. Установлено, что на грани Ag(111) после насыщения простого хемосорбированного слоя хлора происходит реконструкция и формирование фазы (3x3) в виде массива антифазных доменов размером 15-30 Å. Предложена и теоретически обоснована модель реконструкции (3x3).

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 непрямыми взаимодействиями между атомами галогенов через подложку. В частности, на начальной стадии адсорбции хлора на гранях (111) г.ц.к. металлов (Ag, Cu, Au) происходит формирование квазиодномерных цепочечных структур с расстояниями между атомами хлора меньшими, чем в двумерной структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ имеющей большую плотность.

Итогом исследований являлся выход двух обзоров:

Surface Science Reports 73 (2018) 83–115



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Surface Science Reports

journal homepage: www.elsevier.com/locate/surfrep



Adsorption of halogens on metal surfaces

B.V. Andryushechkin ^{a, b, *}, T.V. Pavlova ^a, K.N. Eltsov ^a

^a Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov str., 119991 Moscow, Russia

^b Faculty of Physics, National Research University Higher School of Economics, 20 Myasnitskaya str., 101000 Moscow, Russia



Edited by Klaus Wandelt

Surface and Interface Science

Volume 5: Solid-Gas Interfaces I

© 2015 Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA,
Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany

35

Halogen Adsorption on Metals

Boris V. Andryushechkin

Спасибо за внимание

Положения, выносимые на защиту:

1. Механизм сжатия соразмерной решетки ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° (переход соразмерная-несоразмерная фаза), включающий в себя формирование краудионов и их конденсацию в сверхплотные линейные доменные стенки, является общим и определяет 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. 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 расстояния галоген-галоген в исходной соразмерной структуре над диаметром Ван-дер-Ваальса галогена. Установлено, что в этом случае сжатие происходит за счет серии фазовых переходов первого и второго рода, включая 2D плавление.
4. Наблюдаемые на (111) гранях 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.