РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

2010 ТРУДЫ ИНСТИТУТА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ им. А.М. ПРОХОРОВА Том 66

УДК 538.91, 538.975

Б.В. АНДРЮШЕЧКИН

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В АДСОРБИРОВАННЫХ СЛОЯХ

Ключевые слова: адсорбированные слои, двумерные фазовые переходы, реконструкция поверхности, переход из соразмерной в несоразмерную фазу, латеральное взаимодействие, дифракция медленных электронов, сканирующая туннельная микроскопия **Keywords:** adsorbate layers, 2D phase transitions, surface reconstruction, commensurateincommensurate phase transition, lateral interaction, low energy electron diffraction, scanning tunnelling microscopy

1. Введение

Атомы или молекулы, адсорбированные на монокристаллические грани металлов и полупроводников, формируют огромное количество упорядоченных двумерных структур. В общем случае структура адсорбата определяется латеральным взаимодействием между частицами (атомами, молекулами) на поверхности, взаимодействием с подложкой, а также температурой [1]. Каждой паре адсорбат–подложка соответствует уникальный набор поверхностных фаз, наблюдаемых при изменении степени покрытия θ и температуры *T*.

На раннем этапе структурных исследований адсорбированных слоев основное внимание уделялось изучению кристаллографии поверхности методом дифракции медленных электронов в сочетании с другими интегральными методами анализа поверхности. При этом в основном проводилось определение размера элементарной ячейки адсорбированных фаз и положений атомов адсорбата по отношению к решетке подложки, т.е. мест адсорбции. Позднее акценты исследований стали смещаться в сторону изучения структурных переходов между адсорбированными фазами [2–8]. Изучение механизма структурных фазовых переходов в адсорбированных слоях представляет большой интерес, так как при этом может быть получена новая информация о природе и величине взаимодействий адатом–адатом и адатом–подложка, лежащих в основе переходов [2–9]. Более того, фазовые переходы в адсорбированных

[©] Б.В. Андрюшечкин, 2010.

слоях можно рассматривать в качестве модельных систем для реализации и проверки теоретических моделей критических явлений в двух измерениях.

2. Природа взаимодействия между частицами на поверхности твердого тела

Подобно тому, как это наблюдается в объеме, взаимодействие на поверхности может иметь различную природу: ван-дер-ваальсову, ковалентную, металлическую, ионную [2, 7, 9]. Изучению латерального взаимодействия между адсорбированными частицами посвящено большое количество работ (см. обзоры [9, 10]). Особое внимание уделялось механизмам дальнодействия, которые обеспечивают формирование двумерных решеток с большими периодами. Один из механизмов дальнодействия — диполь-дипольный [9, 10] — проявляется в случае, когда адсорбционная связь имеет заметный дипольный момент, возникающий или за счет поляризации атома при адсорбции или за счет переноса заряда между адатомом и подложкой. Диполь-дипольное взаимодействие обусловливает отталкивание адсорбированных частиц, и его энергия с увеличением расстояния убывает относительно медленно (R^{-3}).

Еще один механизм непрямого взаимодействия между адатомами определяется обменом электронов через подложку [2, 9, 10]. Интерференция электронов, обладающих импульсами, близкими к фермиевскому (p_F), и рассеиваемых на адсорбированных частицах, приводит к фриделевским осцилляциям электронной плотности, что в итоге вызывает осцилляции энергии латерального взаимодействия адатомов от расстояния *R* между ними по закону: $U(R) \sim$ $~ \cos(2p_F R)/R^m$, где *m* — показатель, значение которого изменяется от 1 до 5 в зависимости от формы поверхности Ферми.

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

В любых системах, независимо от их химической природы, должны действовать силы притяжения Ван-дер-Ваальса. Однако обусловленная ими энергия связи, уменьшающаяся с увеличением расстояния как R^{-6} , мала по абсолютному значению, поэтому играет существенную роль лишь в системах, в которых другие механизмы взаимодействия оказываются неэффективными. Это, например, физсорбированные пленки благородных газов на поверхности графита [2].

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

Существование разнообразных видов латерального взаимодействия, которые часто проявляются одновременно, в сочетании с потенциальным рельефом подложки приводят к сложной зависимости энергии взаимодействия адатомов от расстояния между ними (рис. 1) и многообразию двумерных решеток адатомов.



Рис. 1. Зависимость энергии взаимодействия адатомов от расстояния между ними (J_d — диполь-дипольное взаимодействие, J_i — непрямое взаимодействие, V — потенциальный рельеф подложки, a — период решетки, $J_{\Sigma} = J_d + J_i + V$) [2]

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

Набор двумерных решеток в случае латерального притяжения обычно относительно невелик. Примером таких сис-

тем являются пленки благородных газов на металлах и на графите [2]. Гораздо разнообразнее фазовые диаграммы систем с латеральным отталкиванием. При малых степенях покрытия в принципе возможно образование двумерных решеток с большими межатомными расстояниями. По мере роста концентрации адатомов формируются все более плотные решетки, причем их ряд может быть довольно длинным, прежде чем достигается максимальная упаковка первого атомного слоя.

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

3. Общая характеристика фазовых переходов на поверхности

Исследованию фазовых переходов и реконструкций на поверхности твердого тела посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ. Подобный интерес связан с тем, что критические явления, которые в общем случае зависят от общих свойств системы, таких как размерность и симметрия, в двумерных системах протекают по иному сценарию, чем в трехмерных. Движущей силой фазового перехода является стремление системы достичь состояния с минимальной свободной энергией F = U - TS, величина которой определяется при данной температуре балансом между внутренней энергией U и энтропией S [11, 12]. Конкурирующие фазы удобно характеризовать с помощью так называемого параметра порядка. По определению параметр порядка отличен от нуля в одной фазе (обычно соответствующей более низкой температуре или симметрии) и стремится к нулю в другой фазе (высокотемпературной или высоко-симметричной).

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

При непрерывном фазовом переходе (переходе второго рода), две конкурирующие фазы становятся неразличимыми при T_c . В этом случае параметр порядка при понижении температуры возрастает плавно. При непрерывном фазовом переходе изменение параметра порядка обычно описывается зависимостью $(T-T_c)^{\beta}$ для температур вблизи T_c [11].

В трехмерных системах каждый атом имеет большое количество соседей (например 12 в г.ц.к.-кристалле), поэтому энергетический член стабилизирует упорядоченное состояние, а локальные флуктуации оказываются не так важны. Напротив, в одномерных системах каждый атом имеет всего два соседа, при этом даже небольшие флуктуации разрушают порядок. В плотноупакованных двумерных системах число ближайших соседей равно шести, так что при определенной температуре влияние энергии и энтропии может сравняться. Данное обстоятельство привлекает внимание к фазовым переходам в двумерных системах (как правило, речь идет о переходах второго рода), в которых достаточно сильные флуктуации способны изменить характер фазового перехода. Традиционно двумерные структурные фазовые переходы изучались на модельных адсорбционных системах, образующиеся при физсорбции газов на поверхности графита [13] и металлов [14]. Пленки благородных газов представляют собой идеальную модельную систему, поскольку взаимодействие между адатомами можно с хорошей точностью описывать парным потенциалом Леннарда-Джонса. Было установлено, что в зависимости от температуры поверхности и/или степени покрытия на одной и той же поверхности могут наблюдаться 2D-газ, 2D-жидкость, а также ряд твердых упорядоченных фаз. По отношению к решетке подложки наблюдаемые фазы можно разделить

на соразмерные, несоразмерные и частично-соразмерные. Изменение температуры или степени покрытия может приводить к структурным переходам между этими фазами.

Общая картина переходов как первого, так и второго рода из фазы с дальним порядком в неупорядоченную фазу (переход порядок–беспорядок) в двумерной и трехмерной системах аналогична. Для описания такого перехода используется приближение решеточного газа, гамильтониан которого имеет вид [2]

$$H = \sum_{\mathbf{r},\mathbf{b}} J(\mathbf{b}) \,\sigma_{\mathbf{r}} \sigma_{\mathbf{r}+\mathbf{b}} - \zeta \Sigma \sigma_{\mathbf{r}},$$

здесь векторы **r** и **b** пробегают все узлы решетки подложки; σ_{r} принимает значение 1, если узел занят, и 0 — если он пуст; ζ — химический потенциал.

В эксперименте наблюдаются два типа систем. Для одного из них найдены длиннопериодические структуры, для другого они отсутствуют. Естественно думать, что в последнем случае константы взаимодействия $J(\mathbf{b})$ отличны от нуля только для нескольких ближайших соседей. В рамках модели короткодействующих отталкивающих сил основное состояние системы при малой степени покрытия является неупорядоченным, так как имеется множество конфигураций, в которых частицы вообще не взаимодействуют друг с другом. Кристаллические структуры в этих системах возникают только при достаточно большой степени покрытия. Как правило, их легко найти перебором. В случае короткодействующего притяжения атомы конденсируются. Структура конденсированной фазы может быть также найдена путем перебора. Если силы взаимодействия достаточно медленно спадают с увеличением расстояния, то задача определения структур может оказаться сложной. Анализ общей картины возможных структур в этом случае был проведен только для взаимодействий, монотонно спадающих с увеличением расстояния.

Теория и эксперимент показывают, что при переходе второго рода порядок-беспорядок некоторые физические величины имеют особенности степенного характера. Соответствующие показатели степени носят названия критических индексов [2, 11]. В частности, индексом α описывают расходимость теплоемкости $C \propto |t|^{-\alpha}$. Индекс β определяет поведение параметра порядка при $T < T_c$: $\rho \propto |t|^{\beta}$. Индекс η определяет поведение корреляционной функции $G(r) \propto |r|^{-\eta}$, а v — определяет расхождение корреляционного радиуса $r_c \propto |t|^{-\nu}$. Индексом восприимчивости γ описывают поведение фурье-компоненты корреляционной функции (здесь везде $t \equiv (T - T_c)/T_c$).

Согласно [11], критические значения индексов не зависят от деталей взаимодействия в области малых расстояний и определяются общими характеристиками системы — размерностью пространства и симметрией параметра порядка. Это утверждение составляет так называемую концепцию универсальности. Таким образом, всю совокупность переходов второго рода можно разбить на классы универсальности из соображений симметрии. Опираясь только на симметрию решетки кристалла, можно определить симметрию параметра порядка, написать разложение Ландау и предсказать соответствующие критические индексы на основе точно решаемых математических моделей решеточного газа [15].

Переход из соразмерной в несоразмерную фазу (С-Н), происходящий при увеличении плотности адсорбата, является одним из наиболее активно исследовавшихся типов переходов на поверхности. Впервые основной физический механизм данного перехода был представлен в работе Френкеля и Конторовой [16], в которой была рассмотрена линейная цепочка атомов с полностью упругими связями между ними, лежащая поверх периодического потенциального рельефа. Такая модель характерна тем, что в ней присутствуют два конкурирующих взаимодействия. Межатомные упругие связи стремятся придать поверхностному слою структуру с постоянной решетки а, в то время как подложка



Рис. 2. Модель Френкеля–Конторовой для перехода С–Н. (*a*) соразмерная фаза при низком давлении; (δ) конфигурация с высокой энергией при промежуточном давлении; (*в*) конфигурация основного состояния при промежуточном давлении, содержащая одну доменную стенку (солитон); (*г*) несоразмерная фаза при высоком давлении [7]

благоприятствует установлению расстояния *b* между адсорбированными атомами. Обратимся к случаю относительно слабых связей, причем таких, что *a* лишь немногим меньше *b*. Задача заключается в том, чтобы определить положение атомов относительно подложки как функцию внешнего давления, которое в данном случае имитируется приложением к концам цепочки растягивающего или сжимающего усилия.

Разумно предположить, что при низком давлении атомы располагаются в минимумах потенциальной энергии, а связи между ними слегка растянуты. Это случай соразмерной фазы (рис. 2a). При увеличении давления такая конфигурация до определенного момента сохраняет свою устойчивость. Однако в конце концов среднее расстояние между адсорбированными атомами должно уменьшиться до некоторого значения, промежуточного между a и b. Одна из возможностей заключается в однородном распределении атомов именно на таком расстоянии друг от друга (рис. 26). Но подобная конфигурация строится ценой повышения как энергии связи, так и потенциальной энергии взаимодействия с подложкой для каждого атома цепочки. Вместе с тем энергия системы повышается в гораздо меньшей степени (при том же среднем расстоянии между атомами адсорбата), если большинство атомов остается на дне потенциальных ям, а некоторое их число уплотняется (рис. 2a). Локальная область высокой плотности называется доменной стенкой или солитоном. По мере дальнейшего роста давления образуются все новые стенки, и, поскольку стенки отталкиваются друг от друга [2], они выстраиваются в цепочку с равными промежутками. Такое состояние обычно называется слабонесоразмерной фазой. В конце концов, по мере того как среднее расстояние между частицами приближается к a, вся цепочка начинает состоять из доменных стенок. При этом структура становится полностью несоразмерной (рис. 2c).

На основе модели Френкеля–Контровой были созданы более строгие теории переходов из соразмерной в несоразмерную фазу для двумерных решеток [2, 3, 17]. Согласно теории, в зависимости от симметрии сети доменных стенок по отношению к симметрии решетки подложки, данные фазовые переходы могут быть как 1, так и 2 рода [2, 3]. Более того, соразмерная и несоразмерная фазы могут быть разделены областью с жидкой фазой. Было показано [18], что если количество независимых подрешеток в соразмерной решетке равно p, то при $p^2 < 8$ упорядочение доменных стенок разрушается за счет спонтанной генерации дислокаций.

Наиболее ярким примером особенностей фазовых переходов в двух измерениях является теоретически установленная возможность плавления путем перехода второго рода [1–4], тогда как в трехмерном кристалле плавление всегда переход первого рода. Было показано, что основную роль в таком процессе играет дислокационный механизм, предложенный Костерлицом и Таулессом [20]. Наиболее часто обсуждаемая в литературе теория двумерного плавления была предложена в [21], в которой рассматривалось плавление изотропного двумерного кристалла в отсутствие потенциального рельефа. Авторы установили, что истинно разупорядоченной жидкой фазе предшествует некая жидкоподобная фаза (hexatic phase), в некоторой степени сохраняющая свойственную твердому телу упорядоченность в ориентации связей.

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

4. Экспериментальные методы для исследования структурных переходов на поверхности

В идеале экспериментальное исследование фазовых переходов должно привести к построению фазовой диаграммы, например в координатах $T-\theta$. Кроме того, в рамках изучения переходов необходимо подробнее изучить поведение системы в критических областях. Традиционно для исследования фазовых переходов на поверхности использовались дифракционные методы [2, 22] (дифракция медленных электронов, рентгеновская дифракция, рассеяние атомов гелия и нейтронов). На основе данных дифракции удавалось построить фазовые диаграммы адсорбированных слоев в зависимости от температуры и количества частиц на поверхности. Дифракционные методы позволяют не только получать информацию об изменениях симметрии и параметрах решетки в системе, но и измерять критические индексы. Действительно, в кинематическом приближении интенсивность рефлексов дифракции описывается степенной зависимостью с показателем 2β [2, 5, 6]:

$$I = I_0 |t|^{2\beta}, \quad t \equiv (T - T_c)/T_c.$$

При некоторых условиях температурная зависимость интегральной интенсивности позволяет найти критический индекс изменения теплоемкости α [23]. Измеряя не только интегральную интенсивность рефлексов, но и ее угловой профиль при различных температурах можно найти индексы γ и ν [24].

Проблемы использования дифракционных методов для изучения фазовых переходов связаны с неоднозначностью определения геометрии адсорбированных структур. Поэтому структурные модели, которые были предложены только на основании данных дифракции, строго говоря, нельзя назвать доказанными. На точность определения таких параметров, как критические индексы, в дифракции медленных электронов влияет длина когерентности, которая определяется диаметром, полушириной, расходимостью первичного электронного пучка и геометрией детектора [5, 6].

Хотя ранние исследования поверхности с использованием дифракционных методик внесли значительный вклад в понимание 2D-фаз и фазовых переходов на идеальной поверхности, они не позволяли полностью ответить на вопросы, касающиеся локальной атомной структуры и роли поверхностных дефектов и примесей. Эти вопросы представляют фундаментальный интерес, так как было обнаружено, что атомные ступеньки или примеси на поверхности могут приводить к значительным изменениям в структуре адсорбата. Следует отметить, что исследование топографии адсорбированных слоев в реальном пространстве стало возможно лишь недавно с появлением сканирующих туннельных микроскопов (СТМ). На СТМ-изображениях становится возможным визуализировать решетки, формируемые адсорбированными атомами, а также естественные дефекты, такие как ступени, доменные границы и т.д. Особый интерес представляет низкотемпературная сканирующая микроскопия, которая позволяет исследовать в реальном пространстве субмонослойные покрытия, которые не дают картин дифракции. Было показано, что из статистического распределения положений атомов можно получать информацию о межатомных взаимодействиях, включая непрямое дальнодействие [25, 26]. Например, с использованием СТМ было продемонстрировано, что при низкой температуре удается стабилизировать решетки адатомов Се на поверхности Ag(111) с периодом ≈ 20 Å, определяемым взаимодействием через поверхностные состояния подложки [27, 28].

5. Построение фазовых диаграмм в случае хемосорбции

Построение и интерпретация фазовой диаграммы для системы хемосорбированных частиц, а также изучение критических явлений представляют собой

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

При хемосорбции в отличие от физической адсорбции фазовая диаграмма хемосорбированного вещества указывает, как правило, на наличие более чем одного типа упорядоченных структур. Такое многообразие структур является прямым отражением сложных взаимодействий между адсорбированными атомами. В принципе, рассчитывая фазовую диаграмму методом Монте-Карло [29] с учетом парных (и возможных многочастичных взаимодействий) и под-гоняя ее под экспериментально полученную зависимость, можно получить информацию о деталях взаимодействия между частицами адсорбата [2, 7, 8]. В последнее время с развитием мощности компьютеров стало также возможным рассчитывать параметры взаимодействия из первых принципов [30], используя их при моделировании фазовой диаграммы по методу Монте-Карло.

6. Примеры экспериментального изучения фазовых переходов на поверхности

6.1. Двумерные пленки газов на нереконструированных поверхностях

Адсорбция благородных газов и небольших молекул (таких как азот, метан и др.) активно исследовалась, начиная с 1970-х годов. В частности, физсорбированные системы, образующиеся при адсорбции благородных газов на поверхности графита [13] и металлов [14], использовались в качестве модельных для изучения фазовых диаграмм 2D-переходов. Для таких систем существует большое количество теоретических исследований, которые можно сопоставить с экспериментальными данными. В частности, было установлено, что для наиболее активно исследовавшейся системы Xe/Pt(111) [22] наблюдается серия из теоретически предсказанных переходов при сжатии соразмерной решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°. Было также установлено, что сначала формируется одноосная система сверхплотных доменных стенок, которая при увеличении степени покрытия переходит в однородно-сжатую несоразмерную структуру. Последняя при дальнейшем увеличении степени покрытия претерпевает ориентационный фазовый переход [22]. После изобретения СТМ данные классы систем были изучены в реальном пространстве. Для системы Xe/Pt(111) [31] СТМ-данные подтвердили наблюдавшуюся ранее в дифракционных экспериментах последовательность фаз. Кроме того, стало возможным получение новой интересной информации о свойствах физсорбированных систем, такой как предпочтительное декорирование верхних краев ступенек для Xe/Pt(111) [32]. С использованием СТМ был обнаружен наклон доменных стенок [33].

Недавние СТМ-исследования хемосорбированных слоев показали, что для их описания оказываются применимы многие подходы и модели, первоначально использовавшиеся для описания физсорбированных систем. Например, это справедливо для таких систем, как S/Ru(0001) [34], Cl/Cu(111) [35] или I/Au(111) [36]. В частности, наблюдались как соразмерные, так и несоразмерные фазы, переходы между которыми происходят через образование доменных стенок. СТМ-эксперименты, выполненные для галогенов на поверхности металлов [35, 36], позволяют определить четкие положения атомов на поверхности и наглядно показывают существование доменных стенок.

Отдельно следует отметить исследования пленок щелочных и щелочно-земельных элементов на гранях о.ц.к. металлов [2, 9], в которых наблюдались длиннопериодические цепочечные структуры.

6.2. Реконструкции чистых поверхностей

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

1. Уплотнение верхнего слоя. Эта реконструкция характерна для открытых (100) поверхностей благородных металлов, имеющих г.ц.к.-решетку. На поверхности образуется псевдогексагональный слой атомов с плотностью, превышающей плотность атомов для грани (100) [37].

2. Реконструкция смещения. В этом типе реконструкции предполагается, что стабильная поверхностная фаз отличается по симметрии от соответствующей грани идеального кристалла, однако смещения атомов не являются большими и не включают миграцию атомов. Примером такой реконструкции является переход атомов в зигзагообразную структуру на поверхности W(100) [38] и Mo(100) [39].

3. Реконструкция пропущенных/добавленных рядов характерна для поверхностей (110) г.ц.к. металлов [40]. Установлено, что реконструкция спонтанно происходит на чистой поверхности Ir, Pt и Au, а также может быть инициирована адсорбцией.

4. Реконструкция полупроводниковых поверхностей сильно отличается от реконструкций на поверхности металлов из-за направленности ковалентных связей. В этой связи на поверхности полупроводников появляются сверхструктуры с большими по размеру элементарными ячейками. Реконструкция при этом может включать несколько атомных слоев. Наиболее впечатляющей является знаменитая реконструкция поверхности Si(111)-(7×7), при которой в пределах ячейки 7×7 нетривиальным образом расположены около 200 атомов на глубину 4 слоев [41]. В случае бинарных полупроводников, таких как AIIIBV (GaAs, InAs, InP) [42–44] на поверхности встречается еще большее число реконструированных структур, различающихся различным стехиометрическим составом, многие из которых остаются нерасшифрованными до настоящего времени.

6.3. Реконструкции, индуцированные адсорбатом

Реконструкции на поверхности могут вызываться адсорбатом [40]. Наиболее известная реконструкция поверхности (110) г.ц.к. металлов под действием адсорбции кислорода — реконструкция пропущенных рядов. В ходе данной реконструкции предполагается значительная диффузия атомов металла и кислорода по поверхности, приводящая к формированию цепочек –Ме–О– Ме–, которые, уплотняясь, формируют двумерные упорядоченные фазы [40, 45].

Отдельно следует отметить адсорбцию металлов на поверхности полупроводников [46]. При этом на поверхности формируется большое количество поверхностных фаз, между которыми возможны переходы при изменении температуры. Примером таких переходов может служить обратимый по температуре переход ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° \leftrightarrow (3×3), наблюдавшийся в системах Sn/Ge(111) [47] и Pb/Ge(111) [48].

Снятие исходной реконструкции. Известно, что адсорбция на реконструированную поверхность может снимать реконструкцию поверхности [49]. В частности, известно, что адсорбция галогенов на реконструированные поверхности золота и платины приводит к восстановлению решетки металла (1×1) под слоем адсорбата. Детального изучения механизма снятия реконструкции на поверхности металлов до настоящего времени не проводилось.

7. Заключение

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

Следует отметить, что к настоящему времени получена информация об огромном количестве адсорбционных систем и изучены фазовые превращения между ними. В последнее время усилия многих исследований направлены на изучение микроскопической природы движущих сил, ответственных за фазовые переходы. Представляют интерес работы, в которых фазовые переходы объяснялись в рамках перехода Пайерлса (переход в фазу с волнами зарядовой плотности) [50], например в системе Br/Pt(110) [51], в рамках перехода Мотта металл–изолятор (Sn/Ge(111) [52]) и др.

Как уже было отмечено, при низкой температуре можно создавать искусственные системы адсорбированных атомов с большой периодичностью, определяемой непрямым взаимодействием через электроны подложки (Ce/Ag(111) [27, 28]). В таких системах делаются попытки исследования фазовых переходов типа двумерного плавления [28]. В целом, атомная структура субмонослойных пленок, в которых расстояния между адсорбированными атомами велики и упорядоченные структуры еще не сформированы, остается малоизученной. Следует отметить, что число подобных работ до сих пор невелико, хотя именно в этой области покрытий должны наиболее сильно проявляться дальнодействующие непрямые взаимодействия между адатомами. Для проведения подобного рода исследований необходимо использовать низкотемпературную сканирующую туннельную микроскопию.

Работа была выполнена при поддержке Министерством образования и науки РФ в рамках Государственных контрактов П2452, П2293и П177, а также РФФИ в рамках грантов № 10-02-90476-Укр_а, 08-02-01456-а, 08-02-01396-а.

ABSTRACT

This work presents a brief review of the experimental and theoretical investigations of phase transitions in adsorbate layers on solid surfaces. The basic concepts of physics of 2D phase transitions are described and examples of the adsorbate systems exhibiting theoretically predicted features are presented.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Samorjai G.A., Van Hove M.A. Adsorbed Monolayers on Solid Surfaces. Berlin: Springer, 1979.
- 2. Люксютов И.Ф., Наумовец А.Г., Покровский В.Л. Двумерные кристаллы. Киев: Наукова думка, 1988. 220 с.
- Bak P. Commensurate phases, incommensurate phases and the devil's staircase // Rep. Prog. Phys. 1982. Vol. 45. P. 587–629.
- Persson B.N.J. Ordered structures and phase transitions in adsorbed layers // Surf. Sci. Rep. 1992. Vol. 15. P. 1–135.
- Roelofs L.D. Phase transitions and kinetics of ordering // Handbook of Surface Science. Vol. 1 / Eds. by W.N. Unertl. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1996, P. 713–807.
- Roelofs L.D., Estrup P.J. Two-dimensional phases in chemisorbed systems // Surf. Sci. 1983. Vol. 125. P.51–73.
- 7. Зенгуил Э. Физика поверхности. М.: Мир, 1990. 536 с.
- Patrykiejew A., Sokolowski S., Binder K. Phase transitions in adsorbed layers formed on crystals of square and rectangular surface lattice // Surf. Sci. Rep. 2000. Vol. 37. P. 207–344.
- 9. *Браун О.М., Медведев В.К.* Взаимодействие между частицами, адсорбированными на поверхности металлов // УФН. 1989. Т. 157, № 4. С. 631–666.
- Einstein T.L. Theory of indirect interaction between chemisorbed atoms // CRC Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci. 1978. Vol. 7. P. 261–288.
- 11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 583 с.
- 12. *Bauer E.* Structure and Dynamics of Surfaces. II / Eds. by W. Schommers, P. van Blanckenhagen. Topics Curr. Phys. Vol. 43. Berlin, Heidelberg: Springer, 1987, p. 115.
- Specht E.D., Mak A., Peters C., Sutton M., Birgeneau R.J., D'Amico K.L., Moncton D.E., Nagler S.E., Horn P.M. Phase diagram and phase transitions of Krypton on graphite in the extended monolayer regime // Z. Phys. B. 1988. Vol. 69. P. 347–377.
- 14. *Kern K., Comsa G.* Modulated structures of adsorbed rare gas monolayers // Phase Transitions in Surface Films 2 / Eds. by H. Taub et al. N.Y.: Plenum Press, 1991. P. 41–65.
- 15. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985, 486 с.

- 16. *Френкель Я.И., Конторова Т.А.* К теории пластической деформации // ЖЭТФ. 1938. Ч. І. Т. 8, вып. 1. С. 89–95.
- 17. Покровский В.Л., Талапов А.Л. Теория двумерных низкоразмерных кристаллов // ЖЭТФ. 1980. Т. 78. С. 269–295.
- Coppersmith S.N., Fisher D.S., Halperin B.I., Lee P.A., Brinkman W.F. Dislocations and the commensurate-incommensurate transition in two dimensions // Phys. Rev. Lett. 1981. Vol. 46. P. 549–552.
- 19. Strandburg K.J. Two-dimensional melting // Rev. Mod. Phys. 1988. Vol. 60. P. 161-207.
- Kosterlitz J.M., Thouless D.J. Ordering, metastability and phase transitions in twodimensional systems // J. Phys. C. 1973. Vol. 6. P. 1181–1203.
- 21. *Nelson D.R., Halperin B.I.* Dislocation-mediated melting in two dimensions // Phys Rev. B. 1979. Vol. 19. P. 2457–2484.
- Kern K., Comsa G. Physisorbed Rare Gas Adlayers // Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII / Eds. by R. Vanselow and R.F. Howe. Berlin: Springer, 1988. P. 65–108.
- 23. *Bartelt N.C., Einstein T.L., Roelofs L.D.* Theory and feasibility of using low-energy electron diffraction to study specific-heat anomalies at surface phase transitions // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 32. P. 2993–3002.
- Roelofs L.D., Kortan A.R., Einstein T.L., Park R.L. Critical exponents of a four-state Potts chemisorbed overlayer: p(2×2) oxygen on Ni(111) // Phys. Rev. Lett. 1981. Vol. 46. P. 1465–1468.
- Österlund L., Pedersen M.Ø., Stensgaard I., Lægsgaard E., Besenbacher F. Quantitative determination of adsorbate-adsorbate interactions // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 83. P. 4812–4815.
- Trost J., Zambelli T., Wintterlin J., Ertl G. Adsorbate-adsorbate interactions from statistical analysis of STM images: N/Ru(0001) // Phys. Rev. B 1996. Vol. 54. P. 17850– 17857.
- Silly F., Pivetta M., Ternes M., Patthey F., Pelz J.P., Schneider W.-D. Creation of an atomic superlattice by immersing metallic adatoms in a two-dimensional electron sea // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 92. P. 016101(1)–016101(4).
- Negulyaev N. N., Stepanyuk V. S., Niebergall L., Bruno P., Pivetta M., Ternes M., Patthey F., Schneider W.-D. Melting of two-dimensional adatom superlattices stabilized by long-range electronic interactions // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102. P. 246102(1)– 246102(4).
- 29. Биндер К. Общие вопросы теории и техники статистического моделирования методом Монте-Карло // Методы Монте-Карло в статистической физике. М.: Мир, 1982. 400 с.
- Lazo C., Keil F.J. Phase diagram of oxygen adsorbed on Ni(111) and thermodynamic properties from first-principles // Phys. Rev. B 2009. Vol. 79. P. 245418(1)–245418(18).
- Horch S., Zeppenfeld P., Comsa G.A. Scanning tunneling microscopy study of the adsorption of Xe on Pt(111) up to one monolayer // Appl. Phys. A. 1995. Vol. 60. P. 147– 153.
- 32. Zeppenfeld P., Horch S., Comsa G. Interaction of xenon at surface steps // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 73. P. 1259–1262.
- Grimm B., Hövel H., Pollmann M., Reihl B. Physisorbed rare-gas monolayers: evidence for domain-wall tilting // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 83. P. 991–994.
- 34. Dennert R., Sokolowski M., Pfnür H. Ordered phases and phase diagram of sulphur adsorbed on Ru(001) // Surf. Sci. 1992. Vol. 271. P. 1–20.
- Андрюшечкин Б.В., Ельцов К.Н., Шевлюга В.М. Сканирующая туннельная микроскопия фазовых переходов «соразмерная–несоразмерная структура» в хемосорбированных слоях галогена // УФН. 2000. Т. 170. С. 571–575.

- Huang L., Zeppenfeld P., Horch S., Comsa G. Determination of iodine adlayer structures on Au(111) by scanning tunneling microscopy // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107. P. 585–591.
- Zehner D.M., Mochrie S.G., Ocko B.M., Gibbs D. Structure and phases of the Au(001) surface – X-ray-scattering measurements // J. Vac. Sci Techn. A. 1991. Vol. 9. P. 1861– 1867.
- 38. Debe M.K., King D.A. The clean thermally induced W {001}(1×1) $\rightarrow (\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ R 45° surface structure transition and its crystallography // Surf. Sci. 1979. Vol. 81. P. 193–237.
- 39. Felter T.E., Barker R.A., Estrup P.J. Phase transition on Mo(100) and W(100) surfaces // Phys. Rev. Lett. 1977. Vol. 38. P. 1138–1141.
- 40. *Titmuss S., Wander A., King D.A.* Reconstruction of clean and adsorbate-covered metal surfaces // Chem. Rev. 1996. Vol. 96. P. 1291–1305.
- 41. Haneman D. Surfaces of silicon // Rep. Prog. Phys. 1987. Vol.50. P. 1045-1086.
- 42. Ohtake A. Surface reconstructions on GaAs(001) // Surf. Sci. Rep. 2008. Vol. 63. P. 295–327.
- 43. LaBella V.P., Krause M.R., Ding Z., Thibago P.M. Arsenic-rich GaAs(001) surface structure // Surf. Sci. Rep. 2005. Vol. 60. P. 1–53.
- 44. *Itoh M.* Atomic-scale homoepitaxial growth simulations of reconstructed III–V surfaces // Prog. Surf. Sci. 2001. Vol. 66. P. 53–153.
- Woodruff D.P. Adsorbate-induced reconstruction of surfaces: an atomistic alternative to microscopic faceting? // J. Phys. Condens. Matter. 1994. Vol. 6. P. 6067–6094.
- Mascaraque A., Michel E.G. Reversible structural phase transitions in semiconductor and metal/semiconductor surfaces // J. Phys. Condens. Matter. 2002. Vol. 14. P. 6005– 6035.
- 47. Carpinelli J.M., Weitering H.H., Plummer E.W., Stumpf R. Direct observation of a surface charge density wave // Nature. 1996. Vol. 381. P. 398–400.
- Carpinelli J.M., Weitering H.H., Bartkowiak M., Stumpf R., Plummer E.W. Surface charge ordering transition: α phase of Sn/Ge(111) // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 79. P. 2859– 2862.
- Jones R.G. Halogen adsorption on solid surfaces // Prog. Surf. Sci. 1988. Vol. 27. P. 25– 160.
- 50. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел. М.: ИЛ, 1956. 260 с.
- Amann P., Cordin M., Braun Ch., Lechner B.A.J., Menzel A., Bertel E., Franchini C., Zucca R., Redinger J., Baranov M., Diehl S. Electronically driven phase transitions in a quasi-one-dimensional adsorbate system // Europ. Phys. J. B. 2010. Vol. 75. P. 15–22.
- Cortes R., Tejeda A., Lobo J., Didiot C., Kierren B., Malterre D., Michel E.G., Mascaraque A. Observation of a Mott insulating ground state for Sn/Ge(111) at low temperature // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 96. P. 126103(1)–126103(4).