РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

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

УДК 538.971, 538.975, 548.25

Б.В. АНДРЮШЕЧКИН¹, В.В. ЧЕРКЕЗ¹, В.М. ШЕВЛЮГА¹, К.Н. ЕЛЬЦОВ^{1,2}

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ И РОСТ ПЛЕНКИ ЙОДИДА МЕДИ НА ПОВЕРХНОСТИ Сu(110) ПРИ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЙОДА

Ключевые слова: сканирующая туннельная микроскопия, анизотропная грань г.ц.к. кристалла, структурные фазовые переходы, молекулярный йод, доменные стенки **Keywords:** scanning tunneling microscopy, anisotropic plane of fcc crystal, structural phase transitions, molecular iodine, domain walls

1. Введение

Несмотря на долгую историю изучения галогенов на поверхности металлов ([1–4]), сравнительно недавно были проведены исследования с использованием сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), которые позволили не только определить структуру монослоя, но и связать ее с характером роста и структурой галогенида (Br/Cu(100) [5], I/Cu(111) [6], I/Cu(100) [7], CuI/Cu(111), (100) [8]). Важность данного подхода определяется тем, что рост галогенида происходит после формирования хемосорбированного слоя, атомная структура которого должна оказывать сильное влияние на процессы зародышеобразования и роста первых слоев галогенида. В конечном счете, именно эти слои определяют дальнейший характер роста пленки.

В настоящей статье представлены результаты изучения адсорбции молекулярного йода на поверхность Cu(110). Целью работы являлось установление атомной структуры, формируемой на поверхности Cu(110) в реакции с I₂ в широком диапазоне покрытий, начиная от долей монослоя и заканчивая многослойной пленкой йодида меди.

2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной установке с остаточным давлением 1×10^{-10} Торр. Установка оснащена электронным анализатором для оже-спектроскопии (RIBER OPC-200), квадрупольным масс-спектромет-

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва.

² Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Московская область.

[©] Б.В. Андрюшечкин, В.В. Черкез, В.М. Шевлюга, К.Н. Ельцов, 2010.

ром (RIBER QM-156), дифрактометром медленных электронов (VG RVL 640) и сканирующим туннельным микроскопом (Сигма Скан GPI-300) [9]. Для создания атомно-гладкой и чистой от примесей поверхности Cu(110) использовались циклы подготовки, включающие в себя травление ионами аргона (Ar⁺, 1 кэВ) и отжиг при температуре 900 К. Напуск молекулярного йода проводился через капилляр непосредственно на поверхность образца. Все опыты проводились при комнатной температуре. Искажения в СТМ-изображениях, вызванные температурным дрейфом, восстанавливались с использованием процедуры, описанной в статье [10]. СТМ-иглы получались перетравливанием вольфрамовой проволоки в электрохимической ячейке, после чего они очищались и затачивались в пучке ионов Ar⁺ непосредственно в вакуумной установке [11].

3. Результаты

3.1. Структура монослоя йода на поверхности Cu(110)

На рис. 1 показаны картины дифракции медленных электронов (ДМЭ), полученные в результате адсорбции молекулярного йода на поверхность Cu(110) при комнатной температуре. Первой наблюдается структура с(2×2) (рис. 1*a*). Небольшое увеличение покрытия приводит к размытию дифракционных пятен, соответствующих адсорбату (рис. 1*б*). При дальнейшей экспозиции йода расщепление пятен с(2×2) становится явным. По мере адсорбции йода, величина расщепления увеличивается (рис. 1*в*–*д*). Для описания величины расщепления удобно ввести параметр *Q*, определяемый как отношение расстояния d_1 между двигающимися пятнами к расстоянию d_2 между пятнами (00) и (10) подложки (рис. 2*a*). Как следует из зависимости величины *Q* от времени напуска йода, представленной на рис. 2*б*, расщепление пятен насыщается при $Q \approx 0.27$. Дальнейшая адсорбция йода приводила к постепенному ослаблению интенсивности пятен (без изменения их положения) в растущем диффузном фоне (см. рис. 1*e*) и затем к их полному исчезновению.

Расщепление пятен, наблюдаемое на картине ДМЭ в ходе адсорбции йода, отражает процесс сжатия решетки адсорбата вдоль направления подложки (110). Вероятно, что процесс сжатия вызван смещением атомов йода вдоль направления (110), что обусловлено анизотропией грани (110). Как видно на рис. 2, расщепление является непрерывным, что означает наличие структурного фазового перехода второго рода.

Характер сжатия решетки адсорбированного йода может быть как однородным, так и неоднородным. В первом случае атомы в направлении сжатия распределены равномерно, причем расстояние между соседними атомами постепенно уменьшается при увеличении степени покрытия. Во втором случае возникают доменные стенки [12]. Понятие доменных стенок было введено для объяснения механизма структурных фазовых переходов из соразмерной фазы в несоразмерную [13, 14]. В рамках этого подхода соразмерная структура сжимается, образуя регулярно расположенные области с повышенной плотностью атомов (доменные стенки), оставляя между ними области с неизмененной (несжатой) структурой (домены). По мере роста степени покрытия расстояния между доменными стенками уменьшаются. Следует отметить, что дифракционные измерения не могут дать однозначного ответа о механизме сжатия адсорбированной решетки, так как при одной и той же плотности атомов на поверхности однородносжатая решетка и система с доменными стенками дают одинаковые картины ДМЭ. В этой связи необходимо использовать метод СТМ, который позволяет визуализировать атомную структуру в реальном пространстве.

На рис. 3 показаны СТМ-изображения и модельные рисунки для чистой и покрытой йодом (степень покрытия $\theta = 0.5$ монослоя (МС)) поверхности Cu(110). При данной степени покрытия йод формирует простую решетку с(2×2) с одним атомом на элементарную ячейку. В работе Бушела и др [15] были получены экспериментальные свидетельства того, что атомы йода, фор-



Рис. 1. Картины ДМЭ ($E_0 = 109$ эВ) поверхности Cu(110), записанные в ходе последовательной экспозиции I₂ при парциальном давлении йода в камере $P = 5 \cdot 10^{-10}$ Topp. (*a*) Структура йода с(2×2), время напуска йода t = 15 мин. (*б*) Начальная стадия расщепления пятен адсорбата (йода), t = 18 мин. (*в*), (*г*), (*d*) Дифракционные картины с различной величиной расщепления пятен с центром в положениях с(2×2), t = 19, 20 и 26 мин соответственно. (*e*) Появление диффузного фона, t = 36 мин



Рис. 2. (а) Определение параметра расщепления Q, равного отношению расстояния d_1 между двигающимися пятнами адсорбата к расстоянию d_2 между пятнами подложки (01) и (10). (б) Зависимость параметра расщепления Q от времени напуска

мирующие структуру с(2×2), занимают положения в ямке между четырьмя атомами подложки (twofold hollow). Это утверждение подтверждается нашими вычислениями [16], выполненными с использованием теории функционала плотности (ТФП), в которых было установлено, что наименьшая энергия адсорбции действительно соответствует положению атома йода в ямке между четырьмя атомами подложки. Поэтому на всех модельных рисунках структуры с(2×2) атомы йода помещены в указанные выше положения (см. рис. 3).

На рис. 4*а* показаны СТМизображения с атомным разрешением поверхности I/Cu(111), соответствующие расщеплению с Q = 0.11. Фурье-образ (ФО) экспериментального СТМ-изображения, представленный в верхнем правом углу рисунка, содержит отчетливые дублеты пятен и соответствует картине ДМЭ на рис. 1*в*. На СТМизображении отчетливо видны чередующиеся светлые и темные полосы со средним периодом мо-

дуляции около 20 Å. Новая структура, как и фаза с(2×2), содержит плотноупакованные атомные ряды, параллельные направлению (110) подложки. Расстояние между этими рядами, измеренное в направлении (100), соответствует параметру решетки Cu(110) в данном направлении (3.61 Å). Вдоль направления (110) атомы йода распределены неоднородно. Результат детального анализа представлен на рис. 46. На графике показана зависимость межатомного расстояния *R*, измеренного вдоль прямой линии A–A, от номера атома в строке. Видно, что величина *R* осциллирует даже с учетом возможной ошибки измерений ±0.2 Å. Чтобы получить амплитуду колебаний, мы усреднили отдельно максимальные и минимальные расстояния. В результате было установлено, что *R* меняется в пределах от $R_{min} = 4.2$ Å до $R_{max} = 5.1$ Å. Сделанные измерения однозначно указывают на неоднородность атомной структуры. Как следует из графика на рис. 46, в пределах одного периода существуют как минимум две точки, в которых расстояние достигает максимума ≈ 5.1 Å. Другими словами, в пределах одного периода осцилляций как минимум три атома



Рис. 3. СТМ-изображения поверхности Cu(110): (*a*) чистая поверхность (57×57 Å², туннельный ток I_t =1.5 нА, напряжение на образце U_s =-24 мВ) и (*б*) поверхность, покрытая слоем йода в структуре с(2×2) (57×57 Å², I_t =0.5 нА, U_s =-89 мВ). Соответствующие модельные рисунки показаны внизу каждого из СТМ-кадров

йода находятся на расстояниях, соответствующих структуре с(2×2). Эти атомы локализованы вблизи центра светлых полос на СТМ-изображении. Расстояния I–I, измеренные в темных полосах, оказываются близки к нижнему пределу (4.2 Å). Отметим, что данное значение не превышает диаметр Вандер-Ваальса для атома йода, равного 4.0–4.3 Å [17–20].

На рис. 46 показан фрагмент СТМ-изображения, на который наложена сетка, соответствующая решетке Cu(110) (узлы сетки определяют положения атомов меди). Яркие атомы, формирующие светлые полосы, были помещены точно в центры ямок между четырьмя атомами меди. Видно, что эти атомы формируют домены со структурой с (2×2) . Важно, что домены из соседних полос оказываются антифазными. Плотность атомов в доменных стенках превышает плотность атомов в структуре $c(2\times 2)$, что позволяет квалифицировать их как плотные доменные стенки (heavy domain walls) [12]. На рис. 4г показана идеальная модель периодической структуры доменных стенок, соответствующая расстоянию между стенками $l \approx 20$ Å. В рамках данной модели доменные стенки являются резкими и образованы атомами йода, занимающими адсорбционные места в мостиковых положениях между атомами меди в направлении (100) (long bridge). На экспериментальных СТМ-изображениях доменные стенки образованы как минимум тремя рядами атомов, в которых атомы занимают промежуточные несимметричные положения, т.е. наблюдается релаксация доменных стенок. Подобная релаксация доменных стенок



Рис. 4. (*a*) СТМ-изображение (149×149 Å², $I_t = 0.65$ нА, $U_s = -149$ мВ) йодированной поверхности Cu(110), соответствующее расщеплению на дифракционной картине $Q \approx 0.11$. На вставке показан фурье-образ СТМ-изображения. Направления $\langle 112 \rangle$ определялись как перпендикуляр к линии, соединяющей центры дублетов на фурье-образе (фактически положения пятен с(2×2)). Штриховыми линиями показаны релаксированные кинки между атомными рядами из соседних доменов. (*б*) График зависимости расстояний йод–йод, измеренных вдоль направления А–А в (*a*). Линиями на уровнях 5.1 и 4.2 Å показаны средние величины максимальных и минимальных расстояний соответственно. (*в*) Результат наложения на фрагмент СТМ-изображения сетки, узлы которой соответствуют положениям атомов в решетке Cu(110). (*г*) Модель идеальной структуры с характерным расстоянием между доменными стенками l=20.48 Å, соответствующим экспериментальному СТМ-изображению из (*a*)

приводит к тому, что кинки (уступы вдоль плотноупакованных рядов) на СТМ-изображениях оказываются сглаженными (см. рис. 4*г*). Наличие кинков можно легко визуализировать, если провести линии в направлениях $\langle 112 \rangle$, которые соответствуют направлениям плотноупакованных рядов в структуре с(2×2) (см. рис.4*a*). Точное определение направлений $\langle 112 \rangle$ становится возможным с использованием фурье-образа СТМ-изображения. Можно показать, что направление $\langle 112 \rangle$ является перпендикулярным прямой линии, проходящей через центры дублетов (положения пятен с(2×2)).

Следует также отметить, что согласно теоретическим предсказаниям, доменные стенки параллельны друг другу только при нулевой температуре [14]. При T > 0 К стенки начинают изгибаться и флуктуировать. Флуктуации доменных стенок (случайные прыжки атомов между доменными стенками и доменами) затрудняют однозначное определение положения атомов йода в доменной стенке относительно атомной решетки Cu(110).

Согласно теории фазовых переходов из соразмерной фазы в несоразмерную [13, 14], дальнейшая адсорбция йода должна приводить к уменьшению



Рис. 5. (*a*) Модель идеальной структуры доменных стенок для Q=0.25, соответствующая последней стадии формирования доменных стенок: каждый домен содержит одну элементарную ячейку с(2×2). (*b*) СТМ-изображение (276×293 Å², $I_t = 0.25$ нА, $U_s = -700$ мВ) йодированной поверхности Cu(110), записанное для параметра расщепления $Q \approx 0.25$. (*b*) Наложение сетки, соответствующей атомной решетке Cu(110) на СТМ-изображение с атомарным разрешением ($Q \approx 0.25$). Структура описывается квазигексагональной решеткой с элементарной ячейкой с(8×2) и соизмеримостью M: N=5:4, которая означает, что 5 рядов йода, параллельных направлению [001] (со средним расстоянием между ними $d_1 = a_1/2 = 2.05$ Å) покрывают расстояние, равное 4 постоянным решетки меди a = 2.56 Å.

расстояния *l* между доменными стенками. Процесс формирования доменных стенок заканчивается, когда l уменьшается до размера одной элементарной ячейки соразмерной структуры. Идеальная модельная структура поверхности Cu(110) показана на рис. 5a. Предложенная модель подразумевает адсорбцию атомов йода в ямках между четырьмя атомами меди, а также в мостиковых положениях и может быть описана как с(8×2). Дифракционная картина, вычисленная для данной модели, содержит дублеты пятен с величиной расщепления Q = 0.25. Экспериментальное СТМ-изображение сильно сжатой решетки йода, соответствующее расщеплению в ДМЭ Q = 0.25, показано на рис. 56. На СТМ-кадре видны периодические полосы, разделенные расстоянием ≈ 10 Å. На рис. 56 представлен фрагмент СТМ-изображения, записанный с атомным разрешением, на который нанесена сетка, соответствующая решетке Cu(110) (рис. 5*в*). На рисунке яркие атомы помещены в ямки между четырьмя атомами меди. Остальные атомы занимают положения, промежуточные между положением в ямке и мостиковым центром. Период реальной атомной структуры, измеренный на СТМ-изображении, равен 8a (a = 2.56 Å — постоянная решетки мели в направлении (110)). Данная величина хорошо соответствует периодичности для модели, показанной на рис. 5а. Измеренная струк-



Рис. 6. (*a*) СТМ-изображение (209×246 Å²; $I_t = 0.5$ нА, $U_s = -550$ мВ) йодированной поверхности Cu(110), соответствующее максимальному расшеплению на дифракционной картине $Q \approx 0.27$. Фурье-образ СТМ-изображения показан на вставке. (*б*) Фрагмент СТМ насыщенного монослоя йода на поверхности Cu(110), показанный с высоким разрешением

тура оказывается очень близка к однородно сжатой квазигексагональной структуре с межатомными расстояниями 4.10, 4.16, 4.16 Å. Однородность структуры может быть объяснена сильной релаксацией доменных стенок. Структура с(8×2) представляет собой типичный пример частично-соразмерной решетки, характеризуемой соизмеримостью M : N = 5 : 4 (5 рядов йода, параллельных направлению [001], распределены на расстояние, соответствующее 4 минимальным межатомным расстояниям в решетке меди). Нетрудно показать, что в случае частично-соразмерной решетки на поверхности Cu(110) параметр расщепления Q и степень покрытия θ , выражаются через M и N следующим образом: Q = (M - N)/N; $\theta = M/2N$. Таким образом, по величие расщепления на картине ДМЭ оказывается возможным точно вычислить степень покрытия: $\theta = (Q + 1)/2$.

На рис. 6а показано СТМ-изображение йодированной поверхности Cu(110), соответствующее максимальному расшеплению на дифракционной картине $(Q = 0.266 \pm 0.002)$. Наблюдаемая сверхструктура, состоящая из полос с периодом ≈ 9 Å, соответствует насыщенному монослою йода. На рис. 66 показан фрагмент данной структуры с атомным разрешением. Оказалось, что структура является квазигексагональной однородной структурой со средними межатомными расстояниями немного меньшими, чем расстояния в решетке $c(8\times 2)$. Видимый период сверхструктуры ≈ 9 Å может быть объяснен периодическим частичным совпадением решеток адсорбата и подложки в пределах большой элементарной ячейки. Фактически речь идет о том, что атомы йода периодически оказываются в положениях, близких к симметричным положениям в ямках между четырьмя атомами меди, и поэтому выглядят на СТМкадрах более яркими, чем другие. Подобная модуляция затрудняет точное определение размера элементарной ячейки из СТМ-изображений, так как оказывается невозможным достоверно установить различие между полным и частичным совпадением положений атомов йода с атомами подложки. Размер элементарной ячейки частично-соразмерной решетки адсорбата может быть оценен из данных ДМЭ. В рамках данного подхода мы вычислили все возможные частично-соразмерные решетки йода ($M \le 50$), удовлетворяющие соотношению |Q-0.266| < 0.01 (табл. 1). Видно, что наилучшее совпадение ве-

Таблица 1. Список частично-соразмерных фаз йода ($n \times 2$) на поверхности Cu(110), соответствующих степени соизмеримости M: N (M < 50) и удовлетворяющих соотношению |Q-0.266| < 0.01 (степень соизмеримости означает, что M строк йода, параллельных направлению [001] укладываются на расстоянии, равному N постоянных решеток меди)

| М | Ν | Элементарная ячейка | Q | Отклонение Q-0.266 |
|----|----|---------------------|--------|---------------------|
| 14 | 11 | (14×2) | 0.2727 | 0.0067 |
| 19 | 15 | (30×2) | 0.2667 | 0.0007 |
| 24 | 19 | (19×2) | 0.2632 | 0.0028 |
| 33 | 26 | (52×2) | 0.2692 | 0.0032 |
| 43 | 34 | (68×2) | 0.2647 | 0.0013 |
| 47 | 37 | (37×2) | 0.2702 | 0.0042 |

личины расщепления с экспериментальным значением достигается для структуры с(30×2), которой соответствует степень покрытия $\theta = 0.63$ MC. Ближайшие межатомные расстояния в структуре с(30×2) равны 4.04, 4.14, 4.14 Å. Средние межатомные расстояния могут быть получены и из локальных измерений методом СТМ. Локальные измерения показали согласие с величинами, рассчитанными из картин ДМЭ. Таким образом, ближайшие расстояния I–I при максимальной степени сжатии решетки и в пределах доменных стенок оказываются не меньше, чем диаметр Ван-дер-Ваальса йода. Следует отметить, что в случае систем I/Cu(111) [6] и I/Cu(100) [7] ситуация иная, так как минимальные расстояния между атомами йода составляют 3.7–3.8 Å.

3.2. Рост пленки CuI

На рис. 7 показаны СТМ-изображения, записанные в результате последовательной экспозиции I₂ на поверхность Cu(110). На рис. 7*а* видны плоские островки треугольной формы, расположенные вблизи атомных ступеней. Мы приписываем появление таких островков формированию йодида меди. Центрами зародышеобразования служат атомные ступени, которые являются естественными дефектами поверхности. Поверхность между островками остается покрытой слоем хемосорбированного йода. При дальнейшей экспозиции йодом островки растут, занимая всю площадь террас. На СТМ-кадре, представленном на рис. 76, практически вся поверхность террас покрыта слоем CuI. На рис. 7в показано СТМ-изображение сплошной пленки CuI. Треугольные островки являются частью второго слоя йодида меди и имеют высоту 6.9-7.0 Å. Интересной особенностью является наблюдение на поверхности CuI сдвоенных полос. Полный период данной сверхструктуры составляет примерно 95 Å (рис. 76, 6), а среднее ближайшее расстояние между яркими полосами около 40 Å. Следует отметить, что полосы приблизительно ориентированы вдоль направления [001] подложки.



Рис. 7. СТМ-изображения $1280 \times 1280 \text{ Å}^2$ йодированной поверхности Cu(110), записанные при последовательном увеличении степени покрытия: (*a*) отдельные островки CuI в окружении монослоя хемосорбированного йода; (б) почти заполненный слой CuI минимальной толщины, стрелками показаны узкие области, где сохраняется монослой, а также показаны характерные U-образные замыкания полос; (*в*) сплошная пленка CuI, островки треугольной формы имеют высоту 7 Å и являются частью следующего слоя йодида меди



Рис. 8. (*a*) СТМ-изображение $50 \times 50 \text{ Å}^2$ решетки CuI, записанное с атомным разрешением. (*б*) СТМ-кадр ($140 \times 180 \text{ Å}^2$) области поверхности, на которой сосуществует пленка CuI и монослой хемосорбированного йода. В правом верхнем и нижнем углах показаны фурье-образы от соответствующих областей. (*в*) Фурье-образа СТМ-изображения из (*б*). Векторами показаны обратные решетки CuI и монослоя йода

Структура локального участка поверхности йодида меди представлена на СТМ-изображении (рис. 8*a*). Видно, что атомная структура имеет гексагональную симметрию. Измеренные межатомные расстояния составили 4.2– 4.3 Å, что соответствует значениям в плоскости (111) кристалла CuI. Здесь следует специально сказать об атомной структуре кристалла йодида меди. Известно, что йодид меди может иметь не только структуру цинковой обманки (γ -фаза), но также и более редкую структуру вюрцита (β -фаза) [21]. Структура цинковой обманки в направлении (111) и структура вюрцита в направлении (0001) состоят из последовательности чередующихся гексагональных бислоев (I–Cu, высота одного бислоя составляет 3.495 Å [21]). В случае γ -фазы последовательность бислоев выглядит как ABCABC..., а для β -фазы как ABABAB... Параметры решетки в плоскости (111) для γ -фазы и в плоскости (0001) для β фазы совпадают с очень высокой точностью (4.28, 4.30 Å) [21], поэтому определение типа структурной фазы путем измерения межатомных расстояний на СТМ-изображениях вызывает затруднения.

Пару атомных плоскостей Си и I (бислой) можно рассматривать как пленку CuI минимально возможной толщины и измерять толщину растущей пленки в бислоях. Высота островков CuI, измеренная на CTM-изображении на рис. 7*a*, является функцией напряжения между иглой и образцом и изменяется в пределах 3.5-8.0 Å при изменении напряжения от 0.1 до -2.0 B. Данная зависимость связана с различием в электронной структуре монослоя йода и йодида меди. Для сплошной пленки CuI, представленной на рис. 7*e*, высота островков независимо от напряжения туннельного зазора равна 7 Å, что точно

соответствует двум бислоям. Если принять, что прирост толщины пленки в каждом новом слое происходит на одинаковую величину, то логично считать высоту островков на рис. 7*a* также равной двум бислоям.

Обратимся теперь к детальному описанию атомной структуры йодида меди. Мы выбрали СТМ-кадр, содержащий одновременно области поверхности, занятые йодидом меди и монослоем хемосорбированного йода (рис. 86). Зная параметры решетки монослоя хемосорбированного йода, можно точно определить положения атомов в решетке йодида меди. Насыщенный монослой хемосорбированного йода описывается квазигексагональной решеткой с параметрами 4.04, 4.14 и 4.14 Å (см. раздел 3.1). Проведенный анализ СТМизображения на рис. 8 позволил определить, что одно из направлений плотноупакованных рядов CuI оказывается параллельным направлению [110] подложки, и следовательно, плотноупакованному ряду хемосорбированного монослоя. Точное восстановление решетки йодида меди было сделано на основании анализа фурье-образа СТМ-изображения. Фурье-образ поверхности CuI представляет собой гексагон со сдвоенными пятнами в центре, расщепленными в направлении [110]. Указанное расщепление центрального пятна соответствует наличию видимых широких полос на СТМ-изображении. Гексагон соответствует атомной решетке CuI. Внешние пятна в фурье-образе насыщенного монослоя йода на поверхности Cu(110), образующие гексагон, соответствуют атомной решетке йода на поверхности Cu(110), а пятна, отщепленные внутрь гексагона в направлении [110], и два центральных пятна (также расположенные по $[\overline{1}10]$), обусловлены наличием периодических полос на CTM-изображении с периодом примерно 9 Å. На фурье-образе (рис. 86) обозначены пятна, соответствующие и решетке CuI, и решетке монослоя. Видно, что в направлении [001] параметр решетки (расстояния между рядами) совпадают для CuI и I_{ads} (3.62 Å), тогда как в двух других направлениях отчетливо видно различие. В результате мы установили, что йодид меди имеет сжатую квазигексагональную решетку с параметрами 4.22, 4.19, 4.19 Å. Следствием такого сжатия является полное устранение рассогласования между решетками йодида меди и хемосорбированного монослоя в направлении [001].

4. Обсуждение результатов

4.1. Монослой йода

В предыдущем разделе мы представили экспериментальные данные, доказывающие, что переход из соразмерной фазы $c(2\times2)$ в несоразмерную $c(30\times2)$, является непрерывным, т.е. фазовым переходом второго рода, и описывается моделью линейных доменных стенок. Формирование доменных стенок при фазовых переходах из соразмерной в несоразмерную фазу было предсказано еще в 1970 годах и длительное время изучалось экспериментально с использованием дифракционных методов [12, 22]. Однако, несмотря на то что для многих систем галоген/металл дифракционные картины могли бы быть приписаны формированию доменных стенок (ДС), считалось общепринятым формирование однородно-сжатых структур [1]. Такая позиция была связана с тем, что авторы не рассматривали возможность релаксации плотных доменных стенок, в которых уменьшение межатомного расстояния распределяется между несколькими атомными рядами. Рассмотрение узких (идеальных) стенок действительно приводит к физически недостижимым межатомным расстояниям между атомами галогена. Сравнительно недавно с использованием СТМ было доказано существование ДС в случае I/Au(111) [23], I/Cu(111) [6], Cl/Cu(111) [24]. В этих работах показано, что ширина доменной стенки при комнатной температуре составляет 2–3 атомных ряда. Следует также отметить, что дифракционные картины для большинства систем галоген/Ме(111) похожи, что, по нашему мнению, позволяет говорить о формировании ДС как об общем свойстве для данных систем.

Насколько нам известно, в случае адсорбции галогенов на (110) гранях г.ц.к. металлов, формирование ДС до сих пор зафиксировано не было.

Если сравнить структурные превращения при формировании монослоя йода на Cu(110) с процессами на гранях (110) других г.ц.к. металлов, то можно обнаружить, что похожие дифракционные картины наблюдались для систем I/Ag(110) [25] и I/Pd(110) [26]. Для обеих систем интерпретация результатов подразумевала формирование соразмерной решетки c(2×2) и ее последующее сжатие вдоль направления $\langle 110 \rangle$ с образованием псевдогексагональной структуры [25, 26]. Подобный сценарий полностью соответствует нашим наблюдениям для системы I/Cu(110). Более того, нельзя исключать, что тщательные СТМ-измерения атомной структуры в процессе сжатия выявят наличие доменных стенок в системах I/Ag(110) и I/Pd(110).

4.2. Пленка СиІ

Как уже было отмечено, помимо атомной модуляции на СТМ-кадрах Cul отчетливо видны сдвоенные светлые полосы (рис. 86). Отметим, что различие в положении атомов по высоте в темных и светлых полосах составляет около 0.10 Å. Причина появления сверхструктуры на поверхности Cul связана с взаимодействием решетки йодида и подлежащей несовпадающей решетки. Отметим, что сверхструктура не может быть воспроизведена наложением решеток Cul и Cu(110) ввиду большого рассогласования решеток (4.22 Å против 2.56 Å) и, следовательно, небольшого периода муара (6.5 Å). Таким образом, между поверхностью меди и йодидом существует промежуточный (интерфейсный) слой со структурой, отличной как от структуры подложки, так и от йодида меди. Естественно рассмотреть в таком качестве монослой хемосорбированного йода, предполагая, что он сохраняется при росте пленки Cul.

Перейдем к анализу сверхструктуры на поверхности Cul. В первом приближении мы считаем, что монослой йода и йодид меди имеют жесткие решетки с заданными выше параметрами. На рис. 9 мы смоделировали сверхструктуру, наложив друг на друга две квазигексагональные решетки (йодида меди и монослоя йода). Совмещение решеток было сделано таким образом, чтобы некоторые атомы йодида меди оказались в центре треугольников, образованных атомами монослоя (положение атома в треугольнике с вершиной



Рис. 9. (а) Способ наложения решеток насыщенного монослоя йода и йодида меди (приведены межатомные расстояния). (б) Моделирование картины муара для двух жестких решеток с параметрами, указанными в (а). На рисунке видны сдвоенные яркие полосы, разделяющие узкие и широкие домены. (в) Объяснение положения атомов йодида над решеткой монослоя. Атомы из широких доменов занимают симметричные положения типа 1. В модели жесткой решетки атомы из узких доменов попадают в положения типа 2. В модели доменных стенок предполагается, что атомы могут смещаться в симметричные положения 3. В результате, атомы в доменах 1 и 3 не лежат на одной прямой и смещены на величину $\Delta \approx 1 \text{ Å}$

вверх обозначим как 1, за центр треугольника выбрана точка, равноудаленная от его вершин). Такой способ наложения решеток соответствует плотной упаковке и исключает попадание атома в заведомо невыгодное положение над атомом подлежащего слоя. Полученная в результате моделирования картина муара содержит сдвоенные светлые полосы с полным периодом 95 Å и расстоянием между ними 43 Å (см. рис. 96). Таким образом, модель жестких решеток позволяет воспроизвести особенности реальной структуры. Отметим, что небольшой сдвиг во взаимном расположении двух взаимодействующих решеток в направлении [001] приводит к значительным изменениям в распределении полос на картине муара, хотя и оставляет полный период структуры неизменным. Это является дополнительным аргументом в пользу выбранного способа совмещения двух решеток.

Хотя модель жестких недеформируемых решеток позволяет воспроизвести основные параметры сверхструктуры, однако, на наш взгляд, существуют экспериментальные факты, которые невозможно интерпретировать в рамках такой простой модели. На рис. 10*а* показан фрагмент изображения поверхности йодида меди. На этом же рисунке показана линия A–A, проведенная через центры атомов, образующих широкие темные области. Атомная гофрировка вдоль данного направления показана на рис. 10*б*. Фрагмент изображения, показывающий область между светлыми полосами, представлен на рис.10*в*. Видно, что атомы в строке, параллельной направлению [110], не лежат на одной прямой. Смещение между атомными рядами составляет 1.2 Å. Отметим, что смещение атомного ряда приводит к тому, что амплитуда атомной гофрировки вдоль направления A–A в области между светлыми полосами падает с 0.05 до 0.02 Å (см. рис. 10*б*).

Для пояснений вернемся к рис. 96, в. Видно, что атомы в широкой темной области занимают симметричные положения 1. В середине узкой темной области атомы оказываются внутри треугольников, развернутых на 180°, однако они попадают не в центры треугольников, а смещены в сторону угла. Такое положение атомов обозначено как 2. Можно предположить, что положения атомов 2 не являются энергетически выгодными, вследствие чего атомы стремятся передвинуться в центры треугольников в симметричные позиции 3, соответствующие потенциальной яме. Атомы, занимающие положения 1 и 3 не лежат на одной прямой, вертикальный сдвиг между ними соответствует 1 Å, что хорошо соответствует величине, измеренной на СТМизображении. Таким образом, сверхструктуру можно объяснить чередованием доменов с атомами в позициях 1 и 3. Светлые полосы являются доменными стенками и соответствуют атомам, занимающим в основном мостиковые положения. Данное объяснение аналогично модели доменных стенок, сформулированной Френкелем и Конторовой в 1938 году [27] и использованной для объяснения реконструкции Au(111) [28], Cu/Ru(0001) [29] и др. В рамках данной модели решетка в направлении. перпендикулярном



Рис. 10. (*a*) СТМ-изображение поверхности CuI, записанное с атомным разрешением. Линия A–A проведена через центры атомов в широких доменах. Видно, что центры атомов в середине узкого домена не лежат на этой прямой. (δ) Профиль атомной гофрировки, записанный вдоль направления A–A. (*в*) Фрагмент СТМ-изображения из (*a*), показывающий смещение атомов в середине узкого домена

полосам, перестает быть однородной, разделяясь на линейные домены с соразмерной структурой и доменные стенки. Фактически это означает, что для системы оказывается энергетически выгодно минимизировать число атомов, занимающих несимметричные положения. Положение атомов в домене и доменной стенке по отношению к атомам подлежащего слоя различно, что обеспечивает контраст на СТМ-изображении. Сложный профиль доменной стенки (сдвоенные полосы) связан с тем, что для поверхностей кристаллов, имеющих гранецентрированную кубическую решетку, существует два типа равноценных положений атомов (г.ц.к. и г.п.у.), имеющих одинаковую симметрию 3-го порядка и близкую энергию. Они аналогичны положениям атомов 1 и 3 на рис. 9*в* и отличаются отсутствием (наличием) атома в ближайшем подлежащем слое. Потенциальные ямы, соответствующие г.ц.к. и г.п.у. центрам, имеют разные глубины, вследствие чего домены с г.ц.к. упаковкой имеют большую ширину, чем домены с г.п.у. упаковкой [30].

В нашем случае положения 1 и 3 эквивалентны по отношению к решетке подложки. Это напрямую должно означать, что для одного бислоя йодида меди домены должны иметь одинаковую ширину, что не соответствует реально наблюдаемой картине (см. рис.7–9). Как следует из рис. 7 минимальный слой йодида меди соответствует не одному, а двум бислоям (т.е. толщина слоя CuI на рис. 76 составляет около 7 Å). Присутствие верхнего бислоя вносит различие в окружение атомов, занимающих положения 1 и 3 и, соответственно, в энергетическое состояние атомов в этих позициях. В результате может появиться ассиметрия в заполнении положений 1 и 3, что и приводит к различной ширине доменов.

Дополнительным аргументом в пользу модели доменных стенок является сильное изменение периода структуры на неоднородностях поверхности и образование замыканий доменных стенок, приводящее к формированию U-образных петель (см. рис. 76).

4.3. Общий взгляд на процесс роста тонких пленок и ключевой роли интерфейса

В предыдущем разделе мы описали процесс эпитаксиального роста пленки CuI на поверхности Cu(110) в процессе галогенирования. В данном разделе обсуждаются особенности роста галогенидной пленки в контексте общих представлений о росте новой фазы на твердотельной подложке.

Рост тонких пленок на поверхности твердых тел является базовым процессом для многих технологий и исследуется достаточно давно. Классифицируя тип роста, обычно разделяют послойный рост (2D), или тип роста по Франку и Ван-дер-Мерве, и островковый (3D), или тип роста по Вольмеру–Веберу. Достаточно часто реализуется промежуточный случай (тип роста по Странскому–Крастанову), для которого на начальной стадии рост происходит послойно, а после заполнения одного или нескольких атомных слоев начинается трехмерный рост [31, 32]

При гетероэпитаксиальном росте на границе раздела между растущей пленкой и подложкой обычно возникает напряжение, вызванное несовпадением постоянных решеток. Поверхностное напряжение зависит от степени покрытия, что проявляется по мере роста пленки [32, 33]. В случае послойного роста для первых нескольких слоев типичным является наблюдение картин муара (Ag/Cu(111) [34] и Au/Ni(111) [34], Al₂S/Al(111) [35], Fe₂O₃/Pt(111) [36])

и/или дислокаций несоответствия (Ag/Cu(111) [34], Au/Ni(111) [34], Na/Au(111) [37], InAs/GaAs(111) [38], InAs/GaAs(110) [39]). Фундаментальный интерес к исследованию тонких пленок связан именно с этими слоями, так как они формируют интерфейс, во многом определяющий процесс дальнейшего роста пленки.

В эпитаксии полупроводниковых слоев, в которых реализуется тип роста по Странскому–Крастанову (InAs/GaAs(100) [40], Ge/Si(100) [41]), на первой стадии роста происходит формирование «смачивающего» слоя. Задача однозначного определения структуры смачивающего слоя по изображениям, полученным в сканирующем туннельном микроскопе, для промышленно важных систем AIIIBV до сих пор не решена. Насколько нам известно, в настоящее время не существует экспериментального ответа на другой важный вопрос: будет ли структура интерфейса между растущей пленкой и подложкой совпадать со структурой смачивающего слоя или нет?

Процесс роста пленки галогенида при взаимодействии металлической поверхности с молекулярными галогенами может рассматриваться как модельная система, в которой монослойное покрытие является аналогом смачивающего слоя. Обоснованность данного подхода связана с тем, что зародышеобразование и рост галогненидов начинается только после насыщения хемосорбированного слоя галогена. [1]. Недавно мы исследовали рост пленки CuI на гранях меди (100) и (111) [8]. Было установлено, что, как и в случае CuI/Cu(110), насыщенный монослой йода сохраняется при росте галогенида и играет роль интерфейса между решеткой CuI и подложкой. Все сверхструктуры, возникающие на поверхности CuI, могут быть объяснены влиянием интерфейса. Ввиду того что структура насыщенного монослоя йода на всех трех гранях (111), (110) и (100) описывается квазигексагональной решеткой, то существование интерфейса-монослоя необходимо для согласования решеток подложки с различной симметрией и гексагонального слоя CuI.

5. Заключение и выводы

Результаты, представленные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что на первой стадии взаимодействия I₂ с поверхностью Cu(110) происходит формирование простой соразмерной решетки (2×2), соответствующей степени покрытия $\theta = 0.5$ MC. Впервые обнаружен процесс сжатия решетки йода. Было установлено, что сжатие происходит в направлении (110) и связано с формированием плотных линейных доменных стенок. Насыщенное монослойное покрытие, формируемое при $\theta = 0.63$ MC, описывается квазигексагональной решеткой с(30×2).

При дальнейшей экспозиции I₂ на поверхности Cu(110) начинается послойный рост пленки галогенида меди. Межатомные расстояния в растущей пленке, измеренные в плоскости, параллельной (110) плоскости подложки, составили 4.22, 4.19 и 4.19 Å. Данные величины оказались немного меньше постоянных решетки для гексагональных плоскостей объемных кристаллов CuI (4.28 Å для γ -CuI(111) и 4.30 Å для β -CuI(0001)). Помимо атомной модуляции, на поверхности пленки CuI обнаружена структура сдвоенных полос, которая интерпретирована в рамках модели Френкеля–Конторовой [27]. Показано, что структура интерфейсного слоя между CuI и подложкой соответствует структуре насыщенного монослоя йода. Таким образом, структура насыщенного монослоя йода играет важную роль в процессе роста пленки галогенида.

Данная работа частью была поддержана грантом РФФИ №08-02-01456-а и Государственным контрактом П2293 с Министерством образования и науки РФ.

ABSTRACT

The adsorption of iodine on Cu(110) has been studied with scanning tunneling microscopy and low energy electron diffraction. A simple commensurate structure $c(2\times2)$ is formed at the monolayer coverage $\theta = 0.5$ ML. Further adsorption of iodine leads to the uniaxial compression of the $c(2\times2)$ structure along $\langle 110 \rangle$ direction of the substrate. STM data show that the compression includes the formation and development of striped domain walls. At the saturation point ($\theta = 0.63$ ML), iodine forms a uniformly compressed monolayer with quasi-hexagonal structure. Further iodine dosing gives rise to the growth of copper iodide film on Cu(110). For thin (7 to 20 Å) copper iodide film, a double stripe superstructure with an average period of 90 to 100 Å was found on the surface of CuI. The proposed structural model of copper iodide surface takes into account of CuI lattice contraction and formation of striped domain walls.

ЛИТЕРАТУРА

- Jones R.G. Halogen adsorption on solid surfaces // Prog. Surf. Sci. 1988. Vol. 27. P. 25–160.
- Rovida G., Pratesi F., Maglietta M., Ferroni E. // LEED study of chlorine chemisorption on the silver (111) surface // Jpn. J. Appl. Phys. 1974. Suppl. 2, Pt. 2. P. 117– 120.
- Eltsov K.N., Zueva G.Ya., Klimov A.N., et al. Reversible coverage-dependent Cu + Cl_{ads} → CuCl transition on Cu(111)/Cl₂ surface // Surf. Sci. 1991. Vol. 251/252. P. 753–758.
- Altman E.I. The Adsorption of Halogens on Metal and Semiconductor Surfaces, in Physics of Covered Solid Surfaces: Part I. Adsorbed Layers on Surfaces / Eds. by H.P. Bonzel. Springer–Verlag, 2001.
- Nakakura C.Y., Altman E.I. Scanning tunneling microscopy study of halide nucleation, growth, and relaxation on singular and vicinal Cu surfaces // Surf. Sci. 1999. Vol. 424. P. 244–261.
- Andryushechkin B.V., Eltsov K.N., Shevlyuga V.M. Atomic scale observation of iodine layer compression on Cu(111) // Surf. Sci. 2001. Vol. 472. P. 80–88.
- Андрюшечкин Б.В., Ельцов К.Н., Шевлюга В.М. Структурные превращения поверхности Cul/Cu(100) при воздействии молекулярного йода // Труды ИОФАН. 2003. Т. 59. С. 158–183.
- Андрюшечкин Б.В., Ельцов К.Н., Шевлюга В.М. Формирование монослоя йода и зародышеобразование CuI на поверхности Cu(111) при адсорбции I₂ // Труды ИОФАН. 2003. Т. 59. С. 134–157.
- 9. Eltsov K.N., Klimov A.N., Priadkin S.L., Shevlyuga V.M., Yurov V.Y. // Phys. Low Dim. Struct. 1996. Vol. 7/8. P. 115.

- Klimov A.N., Yurov V.Y. Scanning tunneling microscope calibration and reconstruction of real image-drift and slope elimination // Rev. Sci. Instrum. 1994. Vol. 65. P. 1551– 1557.
- 11. Eltsov K.N., Shevlyuga V.M., Yurov V.Y., Kvit A.V., Kogan M.S. // Phys. Low Dim. Struct. 1996. Vol. 9/10. P. 7.
- 12. Zeppenfeld P., Kern K., David R., Comsa G. Diffraction from domain-wall systems // Phys. Rev. B 1988. Vol. 38. P. 3918–3924.
- Bak P. Commensurate phases, incommensurate phases and the devils staircase // Rep. Prog. Phys. 1982. Vol. 45. P. 587–629.
- 14. Lyuksyutov I.F, Naumovets A.G., Pokrovsky V.L. Two-Dimensional Crystals. Boston: Academic Press, 1992.
- Bushell J., Carley A.F., Coughlin M., Davies P.R., Edwards D., Morgan D.J., Parsons M. The reactive chemisorption of alkyl iodides at Cu(110) and Ag(111) surfaces: A combined STM and XPS study // J. Phys. Chem B. 2005. Vol. 109. P. 9556–9566.
- 16. Б.В. Андрюшечкин, Е.В. Гладченко, Неопубликованные результаты.
- 17. Bondi A. van der Waals volumes and radii // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. P. 441-451.
- Gavezzotti A. The calculation of molecular volumes and the use of volume analysis in the investigation of structured media and of solid–state organic–reactivity // J. Am. Chem. Soc. 1983. Vol. 105. P. 5220–5225.
- Chauvin P. Explicit periodic trend of van der Waals radii // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96. P. 9194–9197.
- Rowland R.S., Taylor R. Intermolecular nonbonded contact distances in organic crystal structures: Comparison with distances expected from van der Waals radii // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 7384–7391.
- 21. Wyckoff R.W.G. Crystal Structures. Vol. 1. N.Y., London: Wiley, 1963.
- Kern K., Comsa G. Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII / Eds. by R. Vanselow and R. Howe. Heidelberg: Springer, 1988. P. 65.
- 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.
- 24. Andryushechkin B.V., Eltsov K.N., Shevlyuga V.M. Domain–wall mechanism of $\langle (n\sqrt{3} \times n\sqrt{3})R30^\circ \rangle$ incommensurate structure formation in chemisorbed halogen layers on Cu(111) // Surf. Sci. 2000. Vol. 470. P. L63–L68.
- 25. *Bardi U., Rovida G.* LEED, AES and thermal desorption study of iodine chemisorption on the silver (100), (111) and (110) faces // Surf. Sci. 1983. Vol. 128. P. 145–168.
- Temesghen W.F., Abreu J.B., Barriga R.J., Lafferty E.A., Soriaga M.P., Sashikata K., Itaya K. Anodic dissolution and reordering of Pd(110) induced by chemisorbed iodine // Surf. Sci. 1997. Vol. 385. P. 336–345.
- Конторова Т.А., Френкель Я.И. К теории пластической деформации и двойникования // ЖЭТФ. 1938. Т. 8. С. 89–95.
- Barth J.V., Brune H., Ertl G., Behm R.J. Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects // Phys. Rev. B 1990. Vol. 42. P. 9307–9318.
- Potschke G.O., Behm R.J. Interface structure and misfit dislocations in thin Cu films on Ru(0001) // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 44. P. 1442–1445.
- Brune H., Kern K. Heteroepitaxial metal growth: the effects of strain // Growth and Properties of Ultrathin Epitaxial Layers. Vol. 8 / Eds. by D.A. King, D.P. Woodruff. Amsterdam: Elsevier, 1997. P. 149–206.
- 31. Shchukin V.A., Bimberg D. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces // Rev. Mod. Phys. 1999. Vol. 71. P. 1125–1171.

- 32. *Brune H.* Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation // Surf. Sci. Rep. 1998. Vol. 31. P. 125–229.
- 33. *Ibach H*. The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures // Surf. Sci. Rep. 1997. Vol. 29. P. 195–263.
- Besenbacher F., Nielsen L.P., Sprunger P.T. Surface alloying in heteroepitaxial metalon-metal growth // Growth and Properties of Ultrathin Epitaxial Layers / Eds. by D.A. King, D.P. Woodruff. Vol. 8. Amsterdam: Elsevier, 1997. P. 207–235.
- 35. Wiederholt T., Brune H., Wintterlin J., Behm R.J., Ertl G. Formation of two-dimensional sulfide phases on Al(111): an STM study // Surf. Sci. 1995. Vol. 324. P. 91–105.
- Weiss W, Ranke W. Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers // Prog. Surf. Sci. 2002. Vol. 70. P. 1–151.
- Barth J., Behm R.J., Ertl G. Adsorption, surface restructuring and alloy formation in the Na/Au(111) system // Surf. Sci. 1995. Vol. 341. P. 62–91.
- Joyce B.A., Sudijono J.L., Belk J.G., et al. A scanning tunneling microscopy-reflection high energy electron diffraction-rate equation study of the molecular beam epitaxial growth of InAs on GaAs(001), (110) and (111)—quantum dots and two-dimensional modes // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. Vol. 36. Pt. 1. No. 3B. P. 4111–4117.
- Belk J.G., Pashley D.W., Joyce B.A., Jones T.S. Dislocation displacement field at the surface of InAs thin films grown on GaAs(110) // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. P. 16194–16201.
- 40. *Guha S., Madhukar A, Rajkumar K.C.* Onset of incoherency and defect introduction in the initial-stages of molecular-beam epitaxial-growth of highly strained In_xGa_{1-x}As on GaAs(100) // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57. P. 2110–2112.
- Mo Y.-W., Savage D.E., Swartzentruber B.S., Lagally M.G. Kinetic pathway in Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001) // Phys. Rev. Lett. 1990. Vol. 65. P. 1020– 1023.