

УДК 538.91, 538.915, 538.975, 548.25

Б.В. АНДРЮШЕЧКИН<sup>1,2</sup>, Е.В. ГЛАДЧЕНКО<sup>1,2,3</sup>, К. ДИДЬЕ<sup>4</sup>,  
К.Н. ЕЛЬЦОВ<sup>1,2,3</sup>, Г.М. ЖИДОМИРОВ<sup>1,2</sup>, Б. КЕРРЕН<sup>2,4</sup>, В.В. ЧЕРКЕЗ<sup>1,2,4</sup>

## НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ Ag(111) ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ХЛОРА

**Ключевые слова:** атомные структуры, низкотемпературная сверхвысоковакуумная сканирующая туннельная микроскопия, теория функционала плотности, эпокси́рование этилена, хлор, серебро, поверхностные реконструкции, фазовые переходы

**Keywords:** atomic structures, low temperature ultrahigh vacuum scanning tunnelling microscopy, density functional theory, ethylene epoxidation, chlorine, silver, surface reconstructions, phase transitions

### 1. Введение

Определение структуры атомных слоев, формируемых адсорбатами на поверхности твердых тел, является одной из важнейших задач в физике поверхности. В настоящее время задачи такого рода достаточно эффективно решаются с использованием сканирующей туннельной микроскопии в комбинации с другими структурными методами. Однако существуют адсорбционные системы, атомная структура которых остается неустановленной, начиная с пионерских исследований, выполненных в 1970-х годах. Одним из таких процессов является адсорбция кислорода и хлора на поверхность серебра (111). Интерес к взаимодействиям O–Ag и Cl–Ag связан с промышленно-важной каталитической реакцией эпокси́рования этилена, в которой серебро является катализатором, а хлор — промоутером [1]. Добавление небольшого количества (десятые процента) хлорсодержащих углеводородов (обычно 1,2-дихлорэтана) в реактор увеличивает селективность реакции с 30–40 % до 75–85 %.

Атомная структура фазы  $p(4\times 4)$ , наблюдаемой на поверхности Ag(111) при адсорбции кислорода, была установлена спустя 30 лет после начала исследований [2–4]. Однако роль данной структуры в реакции эпокси́рования эти-

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия.

<sup>2</sup> Международная ассоциированная лаборатория НЦНИ–РАН «Инструментарий, измерения, технологии атомного масштаба».

<sup>3</sup> Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Московская обл., Россия.

<sup>4</sup> Университет Анри Пуанкаре, г. Нанси, Франция.

© Коллектив авторов, 2010.

лена на серебряном катализаторе все еще остается неясной [5]. Коэффициент прилипания хлора к поверхности Ag(111) ( $\sim 1$ ) значительно превосходит коэффициент прилипания кислорода ( $\sim 10^{-6}$ ) к этой поверхности, поэтому в промышленных условиях реакция взаимодействия этилена и кислорода происходит на поверхности серебра, покрытой хлором. В этой связи понимание атомной структуры хлорированной поверхности серебра является чрезвычайно важным. Согласно работе Кэмпбелла и др. [6] максимальная селективность реакции на поверхности Ag(111) с адсорбированным хлором достигается для покрытий, близких к насыщению. Этой области покрытий соответствует характеристическая картина дифракции медленных электронов (ДМЭ), впервые описанная в работе 1974 г. Ровиды и др. [7] и объясненная как «искаженная» структура ( $3 \times 3$ ).

В последовавших публикациях (вплоть до настоящего времени) структура хлорированной поверхности серебра (111) изучалась методами дифракции медленных электронов [7–13], EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [14, 10] и сканирующей туннельной микроскопии при комнатной температуре [15], а также теоретическими методами [16–19]. Было установлено, что при комнатной температуре в процессе адсорбции сначала наблюдается диффузная картина ДМЭ ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° [9, 10, 12], которая сменяется сложной картиной, интерпретированной как ( $3 \times 3$ ) в [7, 8], ( $10 \times 10$ ) в [9, 10], ( $17 \times 17$ ) в [15] и двойной дифракцией от эпитаксиального слоя AgCl(111) в [11, 12]. Фактически все авторы наблюдали картины дифракции, похожие на картины Ровиды и др. [7], но интерпретировали их по-разному. Баукер и др. [12] описывают две картины дифракции при степени покрытия, близкой к насыщению. Одна из них (картина «С») содержит пятна дробного порядка 0.28 и 0.72 в единицах обратной решетки поверхности и соответствует данным [7]. При дальнейшем увеличении степени покрытия хлором картина «С» постепенно переходит в «D», содержащей только рефлексы 0.72. Заметим, что картина «D» также наблюдалась и в работе Ву и др. [13] для насыщенного покрытия. В нашей работе [15] были получены СТМ-изображения хлорированной поверхности серебра при комнатной температуре, однако из-за недостаточного пространственного разрешения выводы о периоде поверхностной структуры были сделаны на основе положения пятен в фурье-образе СТМ-изображений.

Шард и др. [10] исследовали адсорбцию хлора на Ag(111) методами ДМЭ и SEXAFS (Surface Extended X-ray Adsorption Fine Structure) при низких температурах. При температуре образца ниже 190 К наблюдалась четкая картина ДМЭ ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° при степени покрытия  $\theta = 0.33$  МС. Дальнейшая адсорбция хлора приводила к расщеплению пятен адсорбата в треугольники из шести пятен, аналогично наблюдавшимся для систем Cl/Cu(111) [20], I/Cu(111) [20–21], I/Ag(111) [22], I/Au(111) [23]. Для насыщенного покрытия хлора авторы указанных работ наблюдали сложную картину ДМЭ аналогичную картине в [7].

В настоящей статье мы представляем результаты исследований атомных структур, формируемых хлором на поверхности Ag(111) при очень низких степенях покрытия ( $< 0.01$  МС) и их развития вплоть до формирования насы-

щенного слоя. Используя методы низкотемпературной сверхвысоковакуумной сканирующей туннельной микроскопии (НТ СВВ СТМ), ДМЭ и расчеты на основе теории функционала плотности (ТФП), мы показали, что большинство предложенных ранее структурных моделей хлорированной поверхности Ag(111) являются неверными и предложили новые, которые полностью описывают имеющиеся экспериментальные данные. Более того, нам удалось обнаружить и описать новые цепочечные структуры, формируемые атомами хлора при низких степенях покрытия, и установить структуру полностью насыщенного слоя хлора на поверхности Ag(111).

## 2. Методика эксперимента

Все эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной установке, оснащенной низкотемпературным (5 К) сканирующим туннельным микроскопом фирмы «Omicron» и дифрактометром медленных электронов. Базовое давление в камере было не хуже  $5 \times 10^{-11}$  Торр. Разориентация грани Ag(111) составляла менее  $0.1^\circ$ . Для подготовки поверхности использовались циклы травления ионами аргона (1 кВ) и нагрева до температуры 800 К. Адсорбция молекулярного хлора производилась из объема камеры или через капилляр, расположенный на расстоянии 2 см от поверхности образца (образующиеся структуры не зависели от способа адсорбции), путем напуска газа из пьезокерамического натекателя. В качестве зонда в микроскопе применялись платиново-иридиевые иглы. СТМ-изображения обрабатывались с использованием программы WSxM [24].

## 3. Методика расчетов

Все ТФП-расчеты выполнялись с использованием программного продукта VASP (Vienna ab initio simulation package) [25–28], PAW потенциалов [29] и PBE обменно-корреляционного функционала [30]. Энергия отсечки составляла 425 эВ. Поверхность серебра моделировалась пластиной, состоящей из пяти слоев серебра, причем два нижних слоя серебра были фиксированы, а атомы из остальных слоев могли перемещаться (релаксировать) до тех пор, пока нескомпенсированные силы не становились менее  $0.01$  эВ/Å. Размер вакуумного промежутка составлял не менее  $20$  Å. Интегрирование зоны Бриллюэна выполнялось с использованием сетки Монкхорста–Пэка (Monkhorst–Pack) [31], соответствующей  $(24 \times 24 \times 1)$  сетке в элементарной  $(1 \times 1)$  ячейке поверхности Ag(111). СТМ-изображения моделировались в рамках приближения Терсоффа–Хаманна [32], при этом интегрировались значения энергии электрона между уровнем Ферми и  $-0.8$  эВ.

Энергия адсорбции определялась по формуле

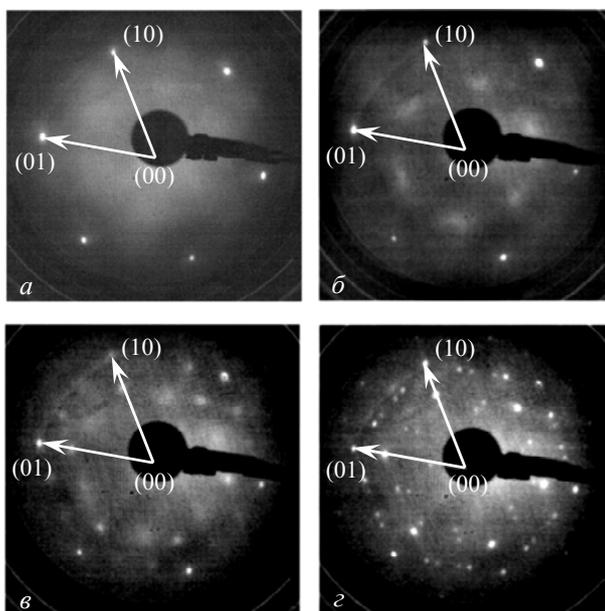
$$E_{\text{ads}} = \frac{1}{N_{\text{Cl}}} \left( E_{\text{Cl/Ag(111)}}^{\text{slab}} - E_{\text{Ag(111)}}^{\text{slab}} - \Delta N_{\text{Ag}} E_{\text{Ag}}^{\text{bulk}} - \frac{1}{2} N_{\text{Cl}} E_{\text{Cl}_2}^{\text{total}} \right),$$

где  $E_{\text{Cl/Ag}(111)}^{\text{slab}}$  и  $E_{\text{Ag}(111)}^{\text{slab}}$  — полные энергии системы с адсорбатом и чистой поверхности,  $\Delta N_{\text{Ag}}$  — изменение числа атомов серебра в ячейке по сравнению с чистой поверхностью,  $E_{\text{Ag}}^{\text{bulk}}$  — энергия одного атома серебра в объеме,  $N_{\text{Cl}}$  — число адсорбированных атомов хлора,  $E_{\text{Cl}_2}^{\text{total}}$  — энергия изолированной молекулы  $\text{Cl}_2$ .

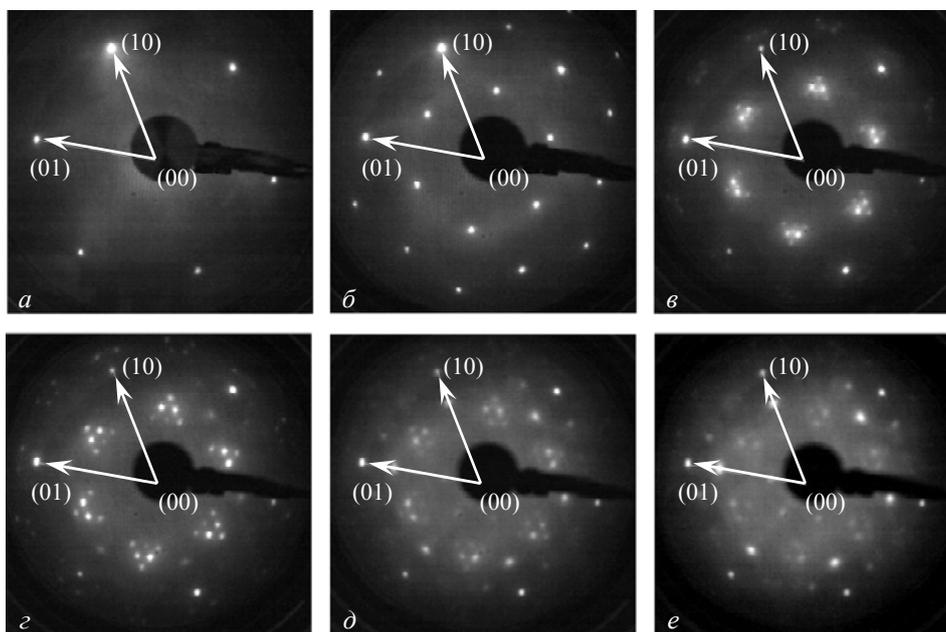
## 4. Результаты

### 4.1. Общая характеристика адсорбционной системы

На рис. 1 и 2 показаны картины дифракции медленных электронов, полученные при последовательной адсорбции молекулярного хлора на поверхность  $\text{Ag}(111)$  при температурах подложки 300 и 130 К соответственно. Видно, что при комнатной температуре адсорбция хлора приводит к формированию диффузной картины ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° (рис. 1б), которая в насыщении сменяется сложной картиной из множества контрастных пятен (рис. 1г). Данная картина близка к картинам ДМЭ, опубликованным ранее в работах в [7–9, 12]. В случае адсорбции на охлажденную поверхность на первом этапе формируется резкая картина ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° (рис. 2б). Дальнейшая экспозиция хлора вызывала расщепление пятен адсорбата на треугольники, состоящие из шести пятен (рис. 2в). В картине на рис. 2г появляются новые пятна, расположенные так же, как и наиболее яркие пятна в сложной картине дифракции,



**Рис. 1.** Картины ДМЭ ( $E_0 = 90$  эВ), записанные при последовательной адсорбции молекулярного хлора на поверхность  $\text{Ag}(111)$  при температуре подложки 300 К. Показаны вектора обратной решетки  $\text{Ag}(111)$



**Рис. 2.** Картины ДМЭ ( $E_0 = 90$  эВ), записанные при последовательной адсорбции молекулярного хлора на поверхность Ag(111) при температуре подложки 130 К. Показаны вектора обратной решетки Ag(111)

наблюдаемой при комнатной температуре (рис. 1). В насыщении (рис. 2e) окончательно формируется та же сложная картина дифракции, как и при адсорбции при 300 К, за исключением большего размера рефлексов. Отметим, что при нагревании до комнатной температуры происходит «фокусировка» изображения и картина на рис. 2e переходит в картину на рис. 1z. При последующем охлаждении четкая картина ДМЭ уже не меняется.

В данной системе наблюдаются и обратимые структурные переходы. В частности, картина дифракции  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  полностью пропадает при нагреве образца до 300 К. Охлаждение образца приводит к восстановлению картины дифракции, что свидетельствует об обратимом фазовом переходе типа «порядок–беспорядок». Диффузные пятна  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , наблюдаемые при комнатной температуре, превращаются в треугольники из шести пятен (рис. 2в) при охлаждении до 130 К. Данный переход также является обратимым.

В целом данные наблюдения согласуются с результатами, опубликованными в работе [10]. При комнатной температуре структура хлора является плохо упорядоченной. Использование сканирующего туннельного микроскопа, работающего при комнатной температуре, затруднено ввиду «рыхлости» хлорированной поверхности, что не позволяет получать изображения с высоким разрешением даже для насыщенного слоя хлора [15]. Поскольку в данной работе использовался низкотемпературный СТМ, работающий при температуре 5 К, таких проблем не возникало. Адсорбция хлора во всех дальнейших экспериментах проводилась при комнатной температуре. Применение данной

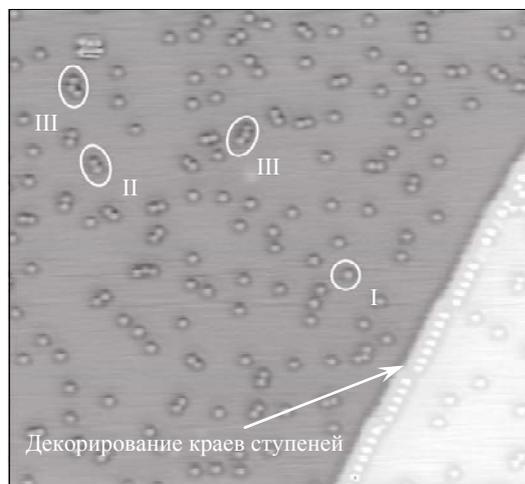
схемы измерений является оправданной, так как хорошо упорядоченная сложная картина дифракции не меняется при охлаждении образца, а другие упорядоченные структуры существуют только при низких температурах.

#### 4.2. Низкая степень покрытия ( $\theta < 0.33$ МС)

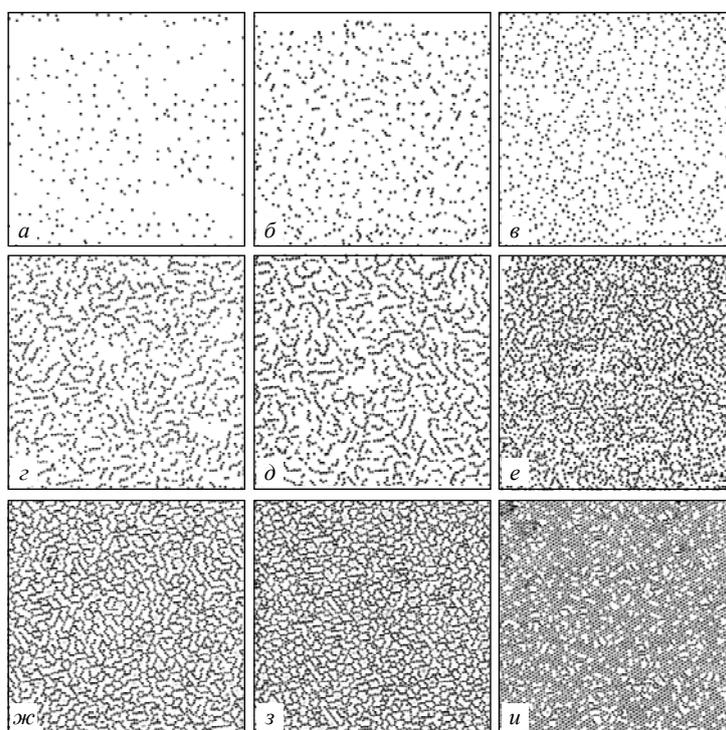
На рис. 3 представлено СТМ-изображение поверхности Ag(111), полученное после адсорбции небольшого количества молекулярного хлора при 300 К. Видно, что сначала атомы хлора декорируют край одноатомной ступени. Данное наблюдение согласуется с результатами расчетов де Лю и др. [17], в которых было показано, что энергия адсорбции на краю ступени больше, чем на террасе.

На террасах видны отдельные атомы хлора, которые имеют на СТМ-изображениях характерный профиль типа сомбреро, наблюдавшийся для отдельных атомов кислорода и молекул CO, адсорбированных на металлах. Большинство атомов на СТМ-изображении рис. 3 располагаются случайным образом на большом ( $> 7 \text{ \AA}$ ) расстоянии друг от друга. Некоторые атомы образуют пары. Более этого, даже при такой низкой степени покрытия наблюдается формирование цепочек из трех и более атомов хлора, в которых межатомное расстояние равно  $4.4\text{--}4.5 \text{ \AA}$ . Тенденция к формированию атомных цепочек проявляется более отчетливо при увеличении степени покрытия. На рис. 4 показана специально обработанная серия СТМ-изображений, записанных при последовательном увеличении степени покрытия в диапазоне от 0.03 до 0.31 МС. Видно, что атомы хлора формируют цепочки, плотность которых увеличивается по мере увеличения количества частиц на поверхности. Цепочки располагаются на поверхности таким образом, чтобы как можно дольше избегать формирования двумерных островков.

На рис. 4 видно, что по мере приближения к степени покрытия 0.33 МС на поверхности Ag(111) формируется соразмерная решетка хлора  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Данное наблюдение соответствует картинам ДМЭ, полученным Шардом и др. [10] при охлаждении до температур ниже 190 К. В табл. 1 представлены энергии адсорбции атомов хлора на поверхности Ag(111), формирующих решетку  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , для адсорбционных положений типа г.ц.к., г.п.у., над атомом, мостиковое (рис. 5), вычисленные методом ТФП. Видно, что наиболее энергетиче-



**Рис. 3.** СТМ-изображение ( $277 \times 275 \text{ \AA}^2$ ; туннельный ток  $I_t = 1 \text{ нА}$ ; напряжение на образце  $U_s = -780 \text{ мВ}$ ) поверхности Ag(111) при степени покрытия хлором  $\approx 0.02$  МС. Видны атомы, декорирующие край одноатомной ступени. (I) — одиночные атомы хлора, (II) — димеры хлора, (III) — цепочки из трех атомов хлора



**Рис. 4.** Специально обработанные СТМ-изображения ( $330 \times 330 \text{ \AA}^2$ ;  $I_t = 1 \text{ нА}$ ;  $U_s = -780 \text{ мВ}$ ), демонстрирующие формирование линейных цепочек из атомов хлора (а–е), а также зародышеобразование соразмерной двумерной фазы  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (ж–и)

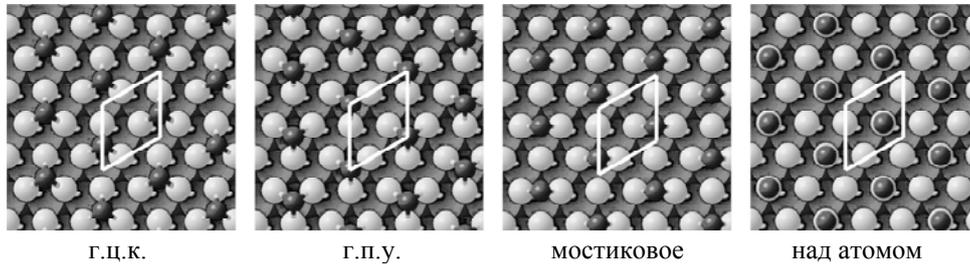
ски выгодными являются адсорбционные положения г.ц.к. и г.п.у., причем разница между ними составляет всего 10 мэВ.

На рис. 6а представлено СТМ-изображение, соответствующее степени покрытия 0.26 МС. Видно, что при данной степени покрытия начинается зародышеобразование островков с локальной периодичностью  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Данный кадр позволяет установить места адсорбции атомов хлора в цепочечных структурах. На рис. 6б показан увеличенный фрагмент СТМ-изображения с

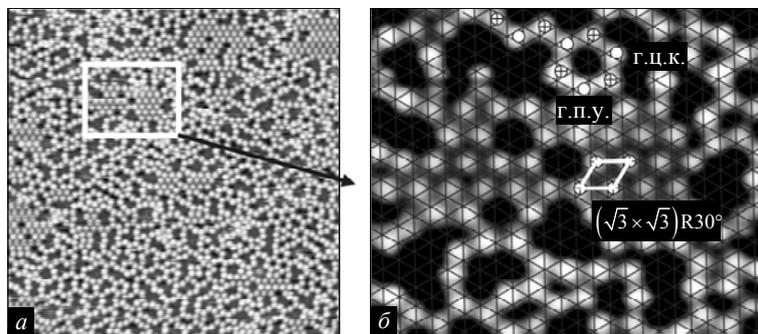
**Таблица 1.** Энергия адсорбции для различных адсорбционных позиций Ag(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Cl

Адсорбционное положение	Энергия адсорбции, эВ/атом
г.ц.к.	-1.543
г.п.у.	-1.533
Мостиковое	-1.457
Над атомом	-1.082

наложенной на него гексагональной сеткой, узлы которой соответствуют положениям атомов в подложке. Сетка налагалась таким образом, чтобы все атомы хлора попадали в положения с симметрией 3-го порядка (г.ц.к. или г.п.у.), избегая невыгодные положения над атомом. Если в соответствии с нашими расчетами принять, что в островке  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  атомы занимают положения г.ц.к., то оказывается, что



**Рис. 5.** Возможные места адсорбции атомов хлора на поверхность Ag(111). Маленькими темными шарами показаны атомы хлора, большими белыми шарами показаны атомы верхнего слоя серебра, а серыми — атомы серебра второго слоя

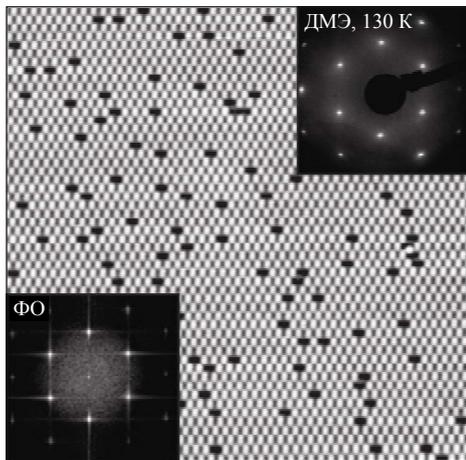


**Рис. 6.** (а) СТМ-изображение ( $330 \times 330 \text{ \AA}^2$ ,  $I_t = 1 \text{ нА}$ ,  $U_s = -500 \text{ мВ}$ ), соответствующее степени покрытия 0.26 МС, (б) фрагмент СТМ-изображения из (а), на которое нанесена сетка, соответствующая решетке подложки Ag(111). Показаны места адсорбции атомов хлора в островке  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (г.ц.к.) и цепочке (г.ц.к.–г.п.у.)

половина атомов в цепочках занимает положение г.п.у. При этом точное расстояние между атомами в цепочке составляет  $4.41 \text{ \AA}$ , что согласуется с экспериментальными измерениями на СТМ-изображениях на рис. 3 и 4. Удивительно, что межатомные расстояния в цепочках для субмонослойных структур оказываются меньше, чем для более плотной фазы  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , для которой расстояние между атомами равно  $5.00 \text{ \AA}$ . Данные наблюдения свидетельствуют о наличии специфического взаимодействия атомов в цепочке.

#### 4.3. Переход из соразмерной в несоразмерную фазу при $0.33 < \theta < 0.42 \text{ МС}$ (сжатие соразмерной решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ )

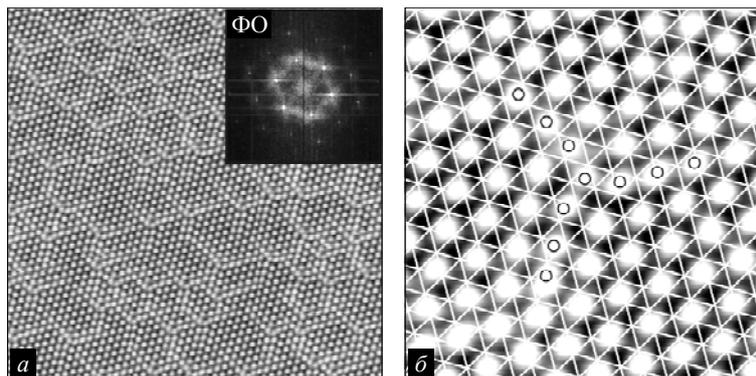
Как уже было отмечено в предыдущем разделе, при  $\theta = 0.33 \text{ МС}$  на поверхности Ag(111) формируется простая соразмерная решетка хлора  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (рис. 7), межатомные расстояния в которой ( $5.00 \text{ \AA}$ ) намного превышают диаметр Ван-дер-Ваальса хлора ( $3.6 \text{ \AA}$  [33]). Данной структуре соответствует картина ДМЭ (верхняя вставка к рис. 7), которая стабильна при температурах ниже  $190 \text{ К}$ .



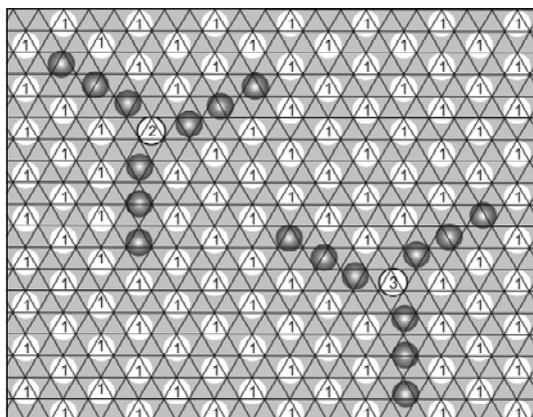
**Рис. 7.** STM-изображение ( $250 \times 250 \text{ \AA}^2$ ,  $I_t = 1 \text{ нА}$ ,  $U_s = -500 \text{ мВ}$ ) фазы  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , соответствующее степени покрытия  $\theta \approx 0.33 \text{ МС}$ . В левом нижнем углу показан фурье-образ, а в правом верхнем углу — картина ДМЭ

домены. Визуализация дефекта внедрения на STM-изображениях в виде звезды связано с уменьшением расстояний между атомами, образующими лучи. Такой локально сжатый объект называется краудионом [34]. Насколько нам известно, данное наблюдение является первым наблюдением двумерного краудиона в реальном пространстве. На рис. 8б видно, что атом в центре краудиона занимает положение г.ц.к., как и окружающие атомы в решетке  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , однако

При увеличении степени покрытия решетка хлора может уплотняться. Механизм сжатия соразмерной решетки представляет собой фундаментальный интерес. На рис. 8а показано STM-изображение, полученное для степени покрытия 0.34 МС. Хотя в фурье-образе STM-изображения пятна остаются четкими, как и в случае соразмерной решетки  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , однако в реальном пространстве на изображении видны звезды с лучами, вытянутыми вдоль направлений  $\langle 112 \rangle$ . STM-изображение с большим увеличением показано на рис. 8б. Видно, что формирование звезды связано с дополнительным атомом в ее середине. Этот атом является дефектом внедрения в соразмерную решетку  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . В целом решетка остается соразмерной и не разбивается на



**Рис. 8.** (а) STM-изображение ( $250 \times 250 \text{ \AA}^2$ ,  $I_t = 1 \text{ нА}$ ,  $U_s = -500 \text{ мВ}$ ) фазы, соответствующее степени покрытия  $\theta \approx 0.34 \text{ МС}$ . В правом верхнем углу показан фурье-образ. (б) Фрагмент STM-изображения из (а), на которое нанесена сетка, соответствующая решетке  $\text{Ag}(111)$ . Дефект внедрения в решетку  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (дополнительный атом) и возникший краудион показаны кружками

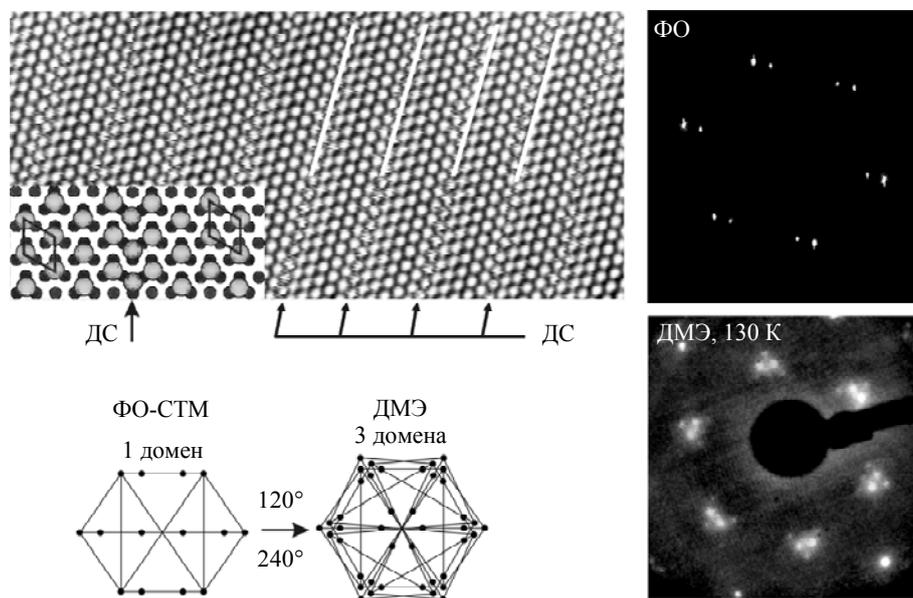


**Рис. 9.** Модельный рисунок двух типов двумерных краудионов (с левой и правой хиральностью) в решетке  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Атомы, обозначенные как «1» формируют решетку  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Атомы «2» и «3» в центрах краудионов принадлежат к двум другим подрешеткам  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Атомы, показанные серыми кружками, занимают несимметричные положения и формируют лучи краудионов, видимые на СТМ-изображениях

принадлежит подрешетке «2» со структурой  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Отметим, что для решетки  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  существует три типа подрешеток. Поскольку мы считаем наблюдаемую структуру подрешеткой «1», то в ней может существовать два типа краудионов, один в подрешетке «2», другой в подрешетке «3». На рис. 9 представлены модели атомной структуры двух типов краудионов. Видно, что центральные атомы в краудионах принадлежат к двум различным подрешеткам «2» и «3» соответственно. Ближайшие атомы к центру краудиона смещены в положения, близкие к г.п.у., а последующие — в положения, близкие к мостиковым. Возмущение затухает на 3–4 атомах, что и определяет диаметр краудиона  $\approx 30 \text{ \AA}$ .

При дальнейшем увеличении степени покрытия начинается формирование протяженных областей сжатия — доменных стенок. На рис. 10 показано СТМ-изображение, соответствующее степени покрытия  $\theta \approx 0.37 \text{ МС}$ , на котором видны эквидистантные полосы — параллельные домены со структурой  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , разделенные доменными стенками, в которых плотность атомов выше, чем в окружающих доменах. Фурье-образ СТМ-изображения демонстрирует одноосное расщепление пятен адсорбата. Если учесть три эквивалентных направления сжатия на поверхности  $\text{Ag}(111)$ , то становится ясно, что дифракционная картина в виде треугольников из шести пятен обусловлена наличием доменных стенок.

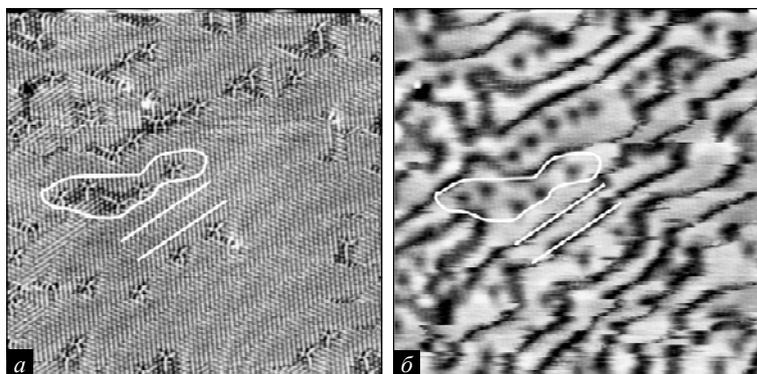
Данная картина наблюдалась также в работе Шарда и др. [10] и была интерпретирована как однородно сжатая решетка хлора с периодичностью  $13 \times 13$ . Однако наши данные однозначно свидетельствуют о правильности модели доменных стенок. Следует также отметить, что формирование доменных



**Рис. 10.** СТМ-изображение ( $206 \times 97 \text{ \AA}^2$ ,  $I_t = 1.2 \text{ нА}$ ,  $U_s = -100 \text{ мВ}$ ) линейных доменных стенок (ДС) в решетке хлора на поверхности  $\text{Ag}(111)$ , разделяющих домены со структурой  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . На вставке показана модель атомной структуры доменной стенки. Атомы в ДС оказываются в положениях г.п.у. Показан фурье-образ СТМ-изображения, на котором видно одноосное расщепление пятен. Показан механизм формирования картины ДМЭ с учетом трех возможных направлений доменных стенок. Показана картина ДМЭ, записанная при  $T = 130 \text{ К}$

стенок при сжатии адсорбированных слоев галогенов на поверхностях г.ц.к. металлов, по-видимому, является общим явлением и было установлено для систем  $\text{Cl}/\text{Cu}(111)$  [20],  $\text{I}/\text{Cu}(111)$  [20,21],  $\text{I}/\text{Ag}(111)$  [35],  $\text{I}/\text{Au}(111)$  [36]. Похожие характерные картины дифракции (в виде треугольников из шести пятен вокруг положений  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  также наблюдались для систем  $\text{Br}/\text{Ag}(111)$  [37],  $\text{Br}/\text{Cu}(111)$  [38] и  $\text{Cl}/\text{Ni}(111)$  [39].

Формирование доменных стенок при фазовом переходе из соразмерной в несоизмерную фазу было предсказано теоретически в 1970–80х годах [40, 41] и подробно изучалось на модельных системах — пленках благородных газов, физсорбированных на поверхности металлов или графита [41, 42]. Сравнительно недавно Люксютов и др. [43] показали, что при переходе из соразмерной в несоизмерную фазу существенную роль может играть двумерный газ дефектов внедрения и его взаимодействие с доменными стенками. В частности, было показано, что при любой температуре существует такой диапазон покрытий, больших  $0.33 \text{ МС}$ , где формирование доменных стенок оказывается невыгодно. Кроме того, было установлено, что нагрев системы линейных доменных стенок может вызывать испарение атомов из стенок в двумерный газ дефектов внедрения. При не очень большой плотности доменных стенок

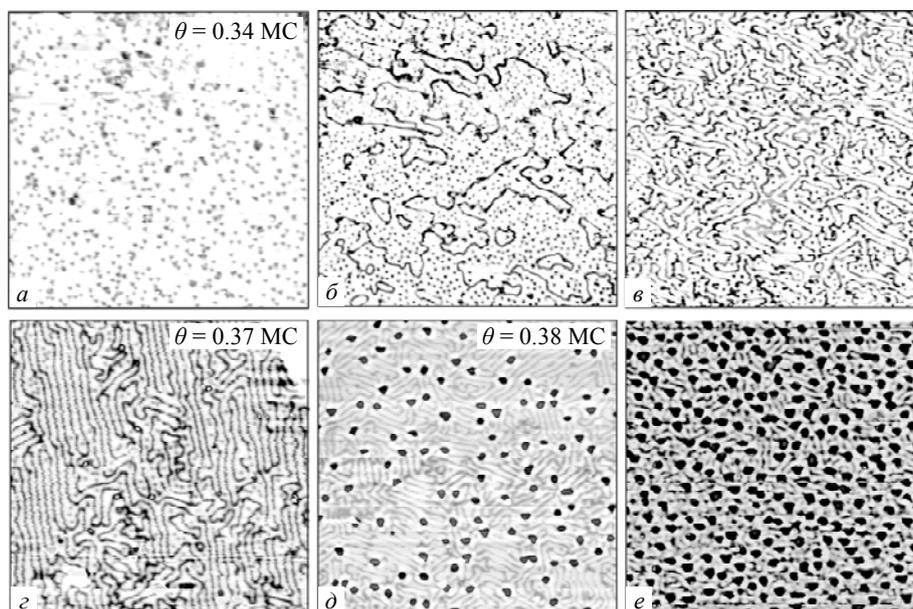


**Рис. 11.** СТМ-изображения ( $330 \times 330 \text{ \AA}^2$ ) одного и того же участка хлорированной поверхности  $\text{Ag}(111)$ , записанные при различных параметрах сканирования. (а)  $I_t = 2.9 \text{ нА}$ ,  $U_s = -48 \text{ мВ}$ , (б)  $I_t = 2.9 \text{ нА}$ ,  $U_s = +1980 \text{ мВ}$ . Видно, что в (б) появляется дополнительный контраст — краудионы выглядят как темные пятна, а доменные стенки как черные линии

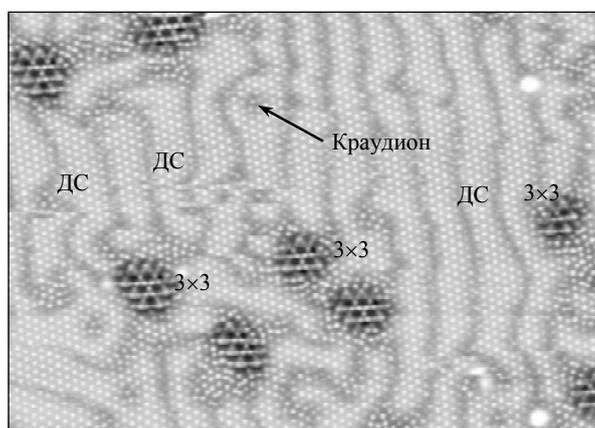
может произойти полное выпаривание стенок, что означает обратный переход из несоразмерной в соразмерную фазу.

Как следует из приведенных данных, в системе  $\text{Cl}/\text{Ag}(111)$  удастся наблюдать как доменные стенки, так и дефекты внедрения (краудионы). На рис. 11а показано СТМ-изображение, соответствующее степени покрытия  $0.35 \text{ МС}$ , на котором одновременно видны оба типа объектов. На рис. 11б показан тот же самый участок поверхности, что и в рис. 11а, но записанный при параметрах  $U_s = +2 \text{ В}$ ,  $I_t = 2.9 \text{ нА}$ . Оказалось, что при таких параметрах записи на СТМ-изображении появляется дополнительный контраст: краудион выглядит как темное пятно, а доменные стенки как темные линии. При этом скорость записи изображений можно существенно увеличить, поступаясь атомным разрешением. Существование такого режима записи СТМ-изображений открывает возможность следить за взаимодействием краудионов и доменных стенок на кадрах большего размера, которые оказываются более информативными. На рис. 12 показана серия панорамных СТМ-изображений ( $1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$ ), записанных при  $U_s = +2 \text{ В}$  при последовательном увеличении степени покрытия, превышающей уровень  $0.33 \text{ МС}$ , соответствующий соразмерной решетке  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ .

В соответствии с теорией Люксютова и др. [43] при низкой плотности краудионы располагаются случайным образом и представляют собой «замороженный» двумерный газ (рис. 12а). Начиная с  $\theta \approx 0.35 \text{ МС}$  на поверхности появляются отдельные доменные стенки (темные линии) (рис. 12б). При дальнейшем увеличении степени покрытия число доменных стенок растет, а число краудионов падает. При  $\theta \approx 0.37 \text{ МС}$  краудионы почти полностью исчезают, а доменные стенки выстраиваются с периодичностью около  $30 \text{ \AA}$  (рис. 12в, г). Именно данное покрытие хлора приводит к формированию яркой картины ДМЭ, содержащей треугольники из шести пятен с центрами в точках, соответствующих пятнам соразмерной решетки  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ .



**Рис. 12.** Панорамные СТМ-изображения ( $1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$ ,  $I_t = 2.9 \text{ нА}$ ,  $U_s = +1980 \text{ мВ}$ ), записанные при последовательном увеличении степени покрытия в диапазоне  $0.34 < \theta < 0.40 \text{ MC}$ . Видно, что доменные стенки выстраиваются в параллельные линии к  $0.37 \text{ MC}$ . Далее появляются островки новой фазы (темные треугольники) и расстояния между доменными стенками уменьшаются



**Рис. 13.** Специально обработанное СТМ-изображение ( $318 \times 225 \text{ \AA}^2$ ,  $I_t = 2.9 \text{ нА}$ ,  $U_s = +1980 \text{ мВ}$ ), соответствующее степени покрытия  $0.38 \text{ MC}$ . Видны краудионы, доменные стенки, а также островки новой фазы  $3 \times 3$

Следует отметить, что в эксперименте мы наблюдаем картину разделения фаз для краудионов и доменных стенок, соответствующую температуре  $5 \text{ К}$ . При повышении температуры, согласно теории [43], исчезновение краудионов должно происходить при более высоких степенях покрытия.

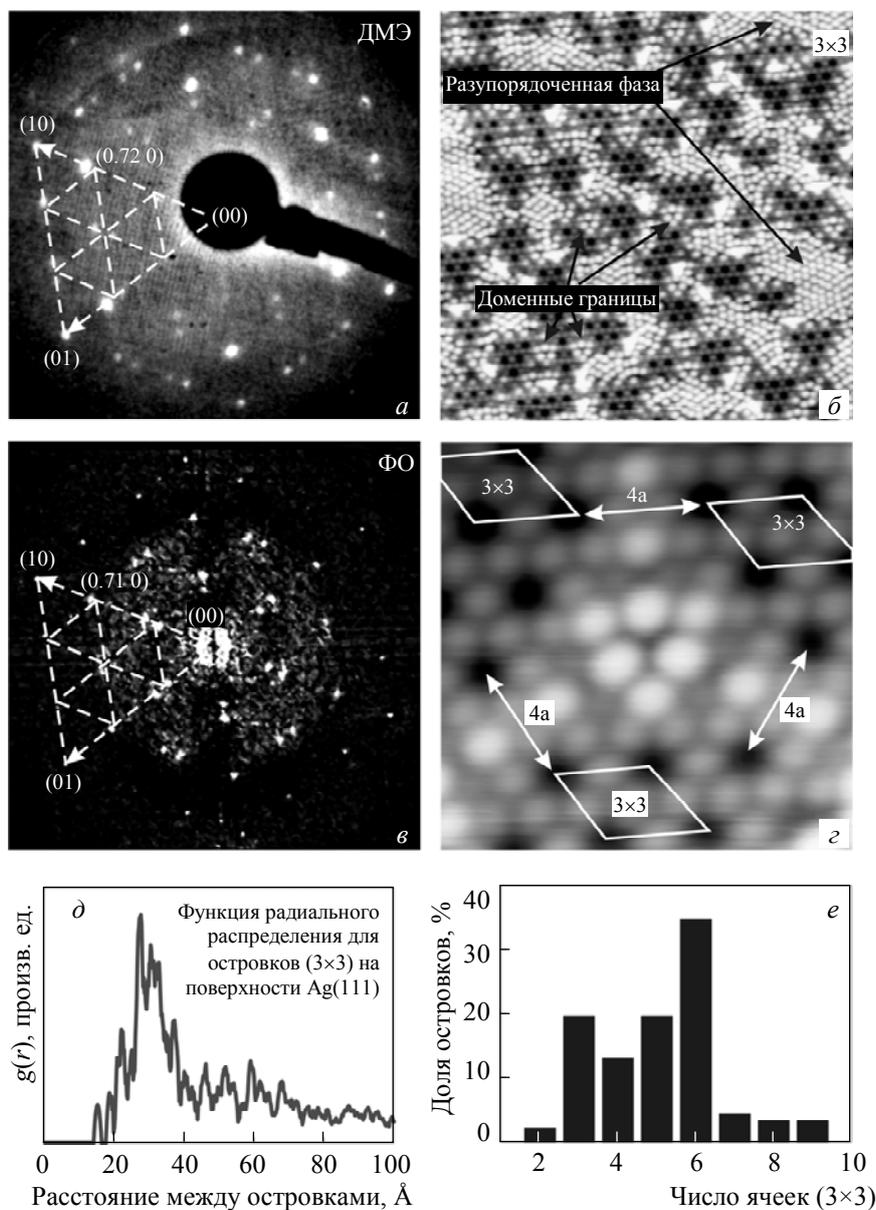
Дальнейшее увеличение степени покрытия приводит к появлению островков новой фазы, которая постепенно заполняет всю поверхность (рис. 12 *д–е*). Доменные стенки, окружающие островки, меняют свои направления и «прилипают» к новым островкам. На рис. 13 показано СТМ-изображение, на котором видны доменные стенки, отдельные краудионы и островки. Нами установлено, что локальная периодичность внутри островков соответствует фазе  $3 \times 3$ . Подробно структура фазы  $3 \times 3$  изложена в следующем разделе.

#### 4.4. Фаза $3 \times 3$

На рис. 14*а* показана картина дифракции медленных электронов, полученная при комнатной температуре и соответствующая тому же покрытию, что и СТМ-изображение на рис. 12*е*. Видно, что картина ДМЭ содержит множество рефлексов, причем наиболее яркие из них появляются в местах, координаты которых, выраженные в единицах обратной решетки, равны 0.72. Данное наблюдение хорошо согласуется с экспериментальными результатами [7–13]. Следует отметить, что охлаждение образца до 100 К не приводило к каким бы то ни было изменениям в картине дифракции. На СТМ-изображении данной поверхности, полученном с атомным разрешением при 5 К (рис. 14*б*), виден массив треугольных островков размером 15–30 Å, окруженных разупорядоченной структурой, приблизительно соответствующей сжатой решетке  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . СТМ-изображения, записанные при 77 К показывают аналогичную картину. Фурье-образ СТМ-кадра из рис. 14*б*, показанный на рис. 14*в*, оказывается очень схожим с картиной ДМЭ из рис. 14*а*. Разупорядоченная фаза, как следует из рис. 12*е*, образована обрывками коротких доменных стенок, прилегающих к островкам. Вклад атомов, составляющих разупорядоченную фазу, в картину дифракции заключается в диффузном фоне в районе наблюдения пятен  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ .

Как уже было отмечено, локальная структура каждого островка может быть описана ячейкой  $(3 \times 3)$  с размерами  $8.67 \times 8.67$  Å (см. рис. 14*г*). Из рис. 14*г* также следует, что соседние островки  $(3 \times 3)$  оказываются сдвинутыми по фазе. Следовательно, массив островков может рассматриваться как система антифазных доменов  $(3 \times 3)$ . Отметим, что на поверхности (111) полное число доменов  $(3 \times 3)$  равно девяти. Известно, что формирование антифазных доменов приводит к расщеплению пятен на дифракционной картине [44–46]. Если обратить внимание на расположение пятен на ДМЭ-картине из рис. 14*а*, то оказывается, что пятна сгруппированы вокруг положений  $(3 \times 3)$ , что позволяет классифицировать дифракционную картину как расщепленную  $(3 \times 3)$ .

Расщепление пятен на дифракционной картине и фурье-образе обусловлено не упорядочением островков  $(3 \times 3)$ , а тем, что данные домены являются антифазными. Согласно данным МакКи и др. [45] расщепление возникает в результате интерференции пучков, дифрагирующих на антифазных доменах. Хоустон и др. [47] показали, что «резкая» картина расщепления наблюдается даже для систем с широким распределением ширины доменов по размерам. Величина расщепления определяется в таком случае средним размером домена.

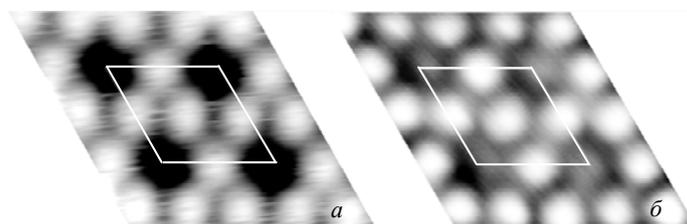


**Рис. 14.** (а) Картина ДМЭ ( $E_0 = 76$  эВ, 300 К), соответствующая структуре, формируемой хлором на поверхности Ag(111) при степени покрытия близкой к насыщению монослоя; (б) СТМ-изображение, записанное с атомным разрешением ( $200 \times 200 \text{ \AA}^2$ ,  $U_s = -1.0$  В,  $I_t = 1.6$  нА, 5 К), полученное для того же покрытия, что картина ДМЭ в (а); (в) фурье-образ СТМ-изображения из (б); (г) фрагмент СТМ-изображения, показывающий сосуществование антифазных доменов (3x3). Положения рефлексов (3x3) в обратном пространстве в (а) и (в) соответствуют узлам сетки, показанной штриховой линией. (д) Функция радиального распределения (ФРР) для двумерного массива островков (3x3), вычисленная из экспериментальных СТМ-изображений. (е) Распределение островков (3x3) по размерам, показанное как функция от числа ячеек (3x3) в островке

МакКи и др. [46] помимо основного эффекта — интерференции на антифазных доменах — рассмотрели влияние взаимного расположения доменов и расстояний между ними на итоговую картину дифракции. Согласно авторам, расщепление главных пятен остается, и оно зависит от размера доменов и расстояний между ними. В нашем случае распределения размеров островков ( $3 \times 3$ ) (15–30 Å) и расстояний между ними (20–40 Å) являются достаточно узкими (см. рис. 14*д, е*), что, вероятно, и делает возможным наблюдение отчетливых рефлексов как на фурье-образе СТМ-изображения, так и на картине ДМЭ. Таким образом, в среднем структура хлорированной поверхности при данном покрытии оказывается несоизмерима подложке. Ясно, что ранее все авторы делали попытки описать ее однодоменной частично-соизмеримой решеткой различной периодичности, что и приводило к несоответствиям в интерпретации данных.

Обратимся к деталям атомной структуры фазы ( $3 \times 3$ ). На рис. 15*а* показан увеличенный фрагмент СТМ-изображения островка ( $3 \times 3$ ), на котором отчетливо видны атомные кольца, окружающие темные впадины. Каждый яркий элемент на этом СТМ-изображении отождествляется с отдельным атомом хлора. Подобная интерпретация используется во всех известных нам работах по адсорбции галогенов на поверхности г.ц.к. металлов (см, например, [20, 21]). Мы также хотим подчеркнуть, что для всех используемых в настоящей работе туннельных напряжений в диапазоне (от  $-2$  В до  $+2$  В) единичные атомы хлора на поверхности Ag(111), наблюдаемые в субмонослойной области (0.01–0.3 МС), всегда наблюдались как яркие объекты. Кроме того, на показанных ниже теоретических СТМ-изображениях структуры ( $3 \times 3$ ), рассчитанных на основе теории функционала плотности, атомы хлора видны как яркие пятна.

Степень покрытия, которую можно посчитать по видимой на рис. 15*а* структуре, равна 0.33 МС. Однако согласно нашим данным зародышеобразование островков ( $3 \times 3$ ) начинается при 0.38 МС. В этой связи разумно предположить, что в углублениях (в центрах колец) также находятся атомы хлора. Для проверки данного предположения мы варьировали туннельный ток и туннельное напряжение. Нам удалось установить, что увеличение туннельного тока свыше 2 нА при амплитуде напряжения на образце ниже 100 мВ приводит к появлению в центре кольца светлого пятна, которое можно ассоциировать с атомом хлора (рис. 15*б*). В этом случае степень покрытия получается равной 0.44 МС в полном согласии с нашими данными и оценками, сделан-

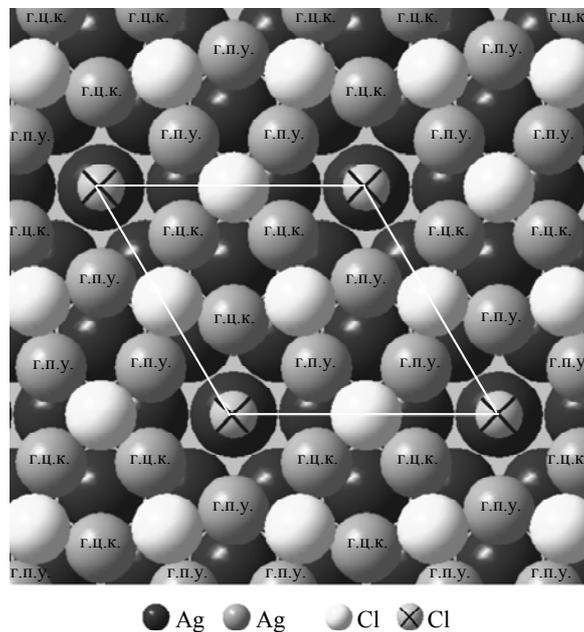


**Рис. 15.** Фрагменты экспериментальных СТМ-изображений островков  $3 \times 3$ , записанные при различных параметрах туннелирования: (а)  $U_s = -773$  мВ,  $I_t = 0.2$  нА; (б)  $U_s = 50$  мВ,  $I_t = 2.0$  нА

ными в [10]. Интересно, что атом в кольце располагается не четко в его центре, а занимает одно из шести возможных (в силу симметрии 6 порядка) смещенных положений (рис. 15б).

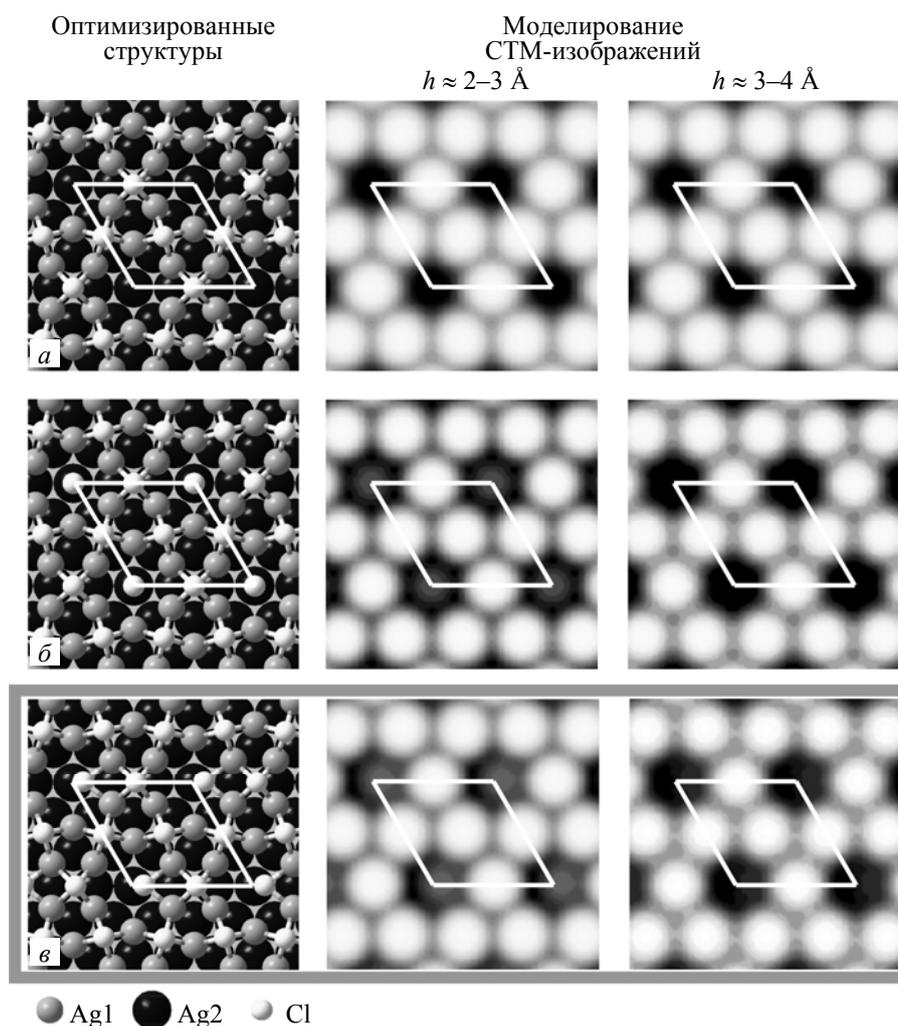
Следует отметить, что все яркие атомы, принадлежащие доменам  $(3 \times 3)$ , систематически расположены ниже на  $0.5 \text{ \AA}$  по сравнению с атомами окружающей разупорядоченной структуры доменных стенок безотносительно к изменениям туннельного напряжения. Атомная гофрировка в пределах островка  $(3 \times 3)$  также равна  $0.5 \text{ \AA}$ , что считается достаточно большой величиной. Данные наблюдения говорят в пользу того, что формирование фазы  $(3 \times 3)$  может быть связано с реконструкцией поверхности серебра. Дополнительный довод в пользу реконструкции связан с наблюдением ярких объектов на краях островков  $(3 \times 3)$  (см. рис. 14б), которые могут быть отнесены к избытку атомов серебра, выдавленных из подложки в ходе реконструкции.

При создании атомной модели фазы  $(3 \times 3)$  мы использовали идеи реконструкции  $\text{Ag}(111)\text{-p}(4 \times 4)\text{-O}$ , предложенной в работах [3, 4]. Используя аналогичный подход, мы оставили в пределах ячейки  $(3 \times 3)$  шесть атомов верхнего слоя серебра, поместив три из них в положения г.ц.к., а три другие в положения г.п.у. В результате такой реконструкции появились новые места адсорбции для атомов хлора в ямках между четырьмя атомами серебра (рис. 16). Дополнительные атомы хлора могут быть расположены в дырках в углах элементарной ячейки. Данная модель использовалась в качестве стартовой в ТФП-вычислениях.



**Рис. 16.** Структурная модель реконструкции  $(3 \times 3)$ . В пределах ячейки  $(3 \times 3)$  расположено шесть атомов Ag, причем три из них занимают положения г.ц.к., а три — положения г.п.у. Атомы хлора помещаются в ямки между четырьмя атомами серебра, также атомы хлора располагаются в угловых дырках

На рис. 17 показаны результаты оптимизации атомных координат, полученные при ТФП-вычислениях, а также соответствующие теоретические СТМ-изображения. Сначала мы протестировали модель, полученную из модели на рис. 16 путем удаления атомов хлора из угловых дырок. Теоретическое СТМ-изображение, показанное на рис. 17а, в целом хорошо описывает экспериментальные результаты за исключением особенностей в центрах атомных колец. Светлого пятна в центре колец не наблюдалось ни при каких параметрах мо-



**Рис. 17.** Структурные модели и соответствующие СТМ-изображения для фазы  $(3 \times 3)$ , вычисленные в приближении Терсоффа–Хаманна для двух расстояний между иглой и образцом —  $2-3 \text{ \AA}$  и  $3-4 \text{ \AA}$ : (а) модель без атомов в угловых дырках ( $\theta = 0.33 \text{ MC}$ ); (б) модель, в которой атом хлора в дырке помещен над атомом серебра второго слоя в симметричное положение ( $\theta = 0.44 \text{ MC}$ ); (в) равновесная структура, в которой атом хлора в дырке сдвинут на  $0.7 \text{ \AA}$  от центра в направлении плотноупакованных рядов серебра Ag(111) ( $\theta = 0.44 \text{ MC}$ )

делирования СТМ-изображения. Другими словами, светлые пятна в центре колец не могут быть воспроизведены без помещения в угловые дырки дополнительных атомов. Для результатов, представленных на рис. 17б, стартовая модель включала дополнительные атомы хлора. Наши вычисления показали, что при больших расстояниях между иглой и образцом (3–4 Å) в середине кольца не появляется никаких особенностей. Однако при уменьшении расстояния до 2–3 Å на модельных СТМ-изображениях в центре колец появляются светлые пятна. В случае размещения атома хлора в угловой дырке над атомом второго слоя серебра (рис. 17б), положение внесенного атома может являться неустойчивым. С целью поиска устойчивого положения равновесия, соответствующего минимуму энергии, мы сместили атом хлора в угловой дырке на 0.1 Å в сторону от центра. Результат оптимизации координат показан на рис. 17в. Минимум энергии соответствует положению, в котором атом хлора в угловой дырке смещен на 0.7 Å от центра в направлении плотноупакованных рядов Ag(111). В результате такого смещения атом хлора оказывается на одинаковом расстоянии (около 2.7 Å) от двух атомов верхнего реконструированного слоя подложки и одного атома серебра в центре дырки (рис. 17в), т.е. фактически хлор перемещается в адсорбционное состояние с симметрией третьего порядка. Подобная тенденция не удивительна, если вспомнить, что при 0.33 МС хлор адсорбирован на поверхности Ag(111) в положения г.ц.к. с симметрией третьего порядка и межатомными расстояниями до ближайших атомов серебра 2.62–2.66 Å [17]. В табл. 2 представлены энергии адсорбции, вычисленные для представленных выше моделей структуры (3×3) в сравнении с энергией адсорбции простого слоя ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°. Выигрыш в энергии при переходе в несимметричную конфигурацию атома хлора в дырке по сравнению с симметричной конфигурацией составляет 18 мэВ на атом (см. табл. 2). На теоретически вычисленных СТМ-изображениях также наблюдается появление светлого пятна в несимметричной позиции, более заметного при малом расстоянии между иглой и образцом, что согласуется с экспериментальными СТМ-изображениями на рис. 15б. Отметим, что в силу симметрии системы смещение в одно из шести направлений равновероятно. В табл. 3 представлены атомные координаты атомов хлора и атомов серебра из трех верхних слоев, полученные для конечной модели из рис. 17в.

**Таблица 2.** Энергии адсорбции, вычисленные для различных структур хлора на поверхности Ag(111)

Тип структуры	$\theta$ , МС	$E_{\text{ads}}$ , эВ/атом
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ , г.ц.к.	0.33	-1.543
(3×3) рис. 17а	0.33	-1.320
(3×3) рис. 17б	0.44	-1.342
(3×3) рис. 17в	0.44	-1.360

Для полноты анализа мы пробовали поместить в угловые дырки атомы серебра. В этом случае (как и в случае атомов хлора) на теоретических СТМ-изображениях (не представленных в статье) в центре колец появляются светлые особенности, яркость которых растет при уменьшении расстояния между иглой и образцом. Однако нам не удалось получить несимметричную конфигурацию

атома серебра. ТФП-вычисления показали, что минимум энергии соответствует симметричной конфигурации, что не соответствует экспериментальным СТМ-данным. Более того, данная модель не согласуется с экспериментальным данным по степени покрытия хлором (0.33 МС).

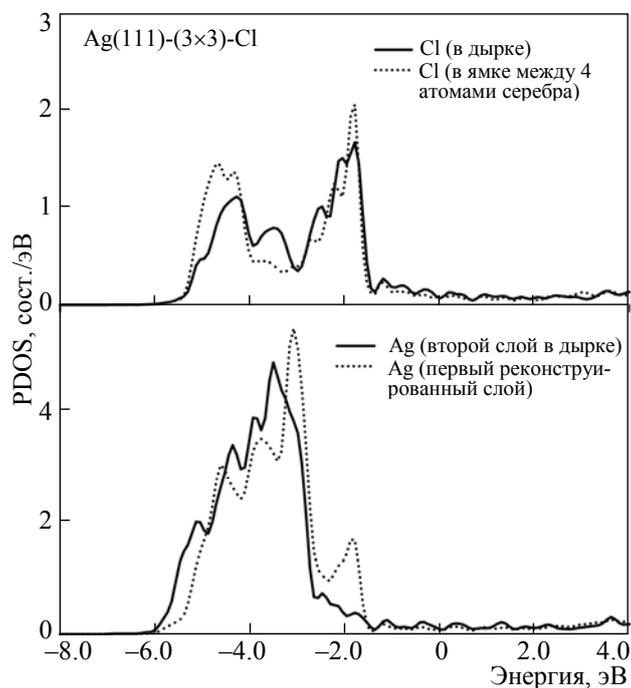
В ходе поиска подходящей структурной модели для фазы (3×3) мы провели ТФП-расчеты большого количества других стартовых структур. Было установлено, что для моделей простого адсорбированного слоя хлора с ячейкой (3×3), так же как для модели коррозионного слоя, предложенной Ровидой и др. [8], оптимизация координат приводит к разрушению стартовых структур и к СТМ-изображениям, отличным от наблюдаемых в эксперименте.

Наши экспериментальные и расчетные данные (рис. 17 и табл. 2) можно до некоторой степени рассматривать как подтверждение общей тенденции, обнаруженной в теоретическом исследовании системы Cl/Ag(111), выполненном Гава и др. [19]. Авторы обнаружили, что при степенях покрытия, превышающих 0.33 МС, амплитуда энергии адсорбции уменьшается. Более того, существует критическая степень покрытия, равная 0.5 МС, выше которой смешанный и заместительный типы адсорбции начинают конкурировать с адсорбцией «над поверхностью» серебра. Если использовать подобный подход, то можно предположить, что появление фазы (3×3), соответствующей степени покрытия 0.44 МС, является начальной стадией формирования смешанного слоя, т.к. атом хлора в угловой дырке оказывается лишь на 0.5 Å выше, чем атомы серебра из верхнего слоя. Для итоговой модели фазы (3×3) мы провели расчеты парциальной плотности электронных состояний (PDOS) для атомов серебра и хлора и представили результаты на рис. 18. Смешивание состояний

**Таблица 3.** Положения атомов в структуре Ag(111)-(3×3)-Cl. Представлены данные для трех верхних слоев серебра и слоя хлора

Тип атома	$x_{\text{DFT}}, \text{Å}$	$y_{\text{DFT}}, \text{Å}$	$z_{\text{DFT}}, \text{Å}$
Cl	0.725	0.072	10.027
Cl	4.587	0.013	11.031
Cl	2.232	3.916	11.008
Cl	-2.192	3.812	11.006
Ag1	1.526	6.014	9.497
Ag1	-1.592	6.051	9.529
Ag1	4.420	4.332	9.515
Ag1	-0.006	3.328	9.509
Ag1	5.963	1.672	9.505
Ag1	2.856	1.659	9.533
Ag2	2.942	5.110	7.188
Ag2	-0.022	5.118	7.199
Ag2	5.890	5.103	7.172
Ag2	4.413	2.561	7.197
Ag2	1.470	2.573	7.164
Ag2	7.366	2.563	7.182
Ag2	5.890	0.009	7.184
Ag2	2.962	0.010	7.149
Ag2	-0.030	0.002	7.350
Ag3	2.958	6.824	4.826
Ag3	-0.003	6.812	4.778
Ag3	-2.974	6.827	4.821
Ag3	4.417	4.261	4.791
Ag3	1.464	4.269	4.782
Ag3	-1.484	4.261	4.781
Ag3	5.893	1.707	4.792
Ag3	2.944	1.711	4.791
Ag3	-0.008	1.687	4.822

*Примечание:* за нулевое положение в направлении  $z$  принято положение нижнего слоя серебра в исходной пластине (см. разд. 3).



**Рис. 18.** Парциальная плотность электронных состояний (partial density of states, PDOS) хлора и серебра, вычисленная для структуры  $\text{Ag}(111)-(3 \times 3)\text{-Cl}$ . Энергии приведены по отношению к уровню Ферми

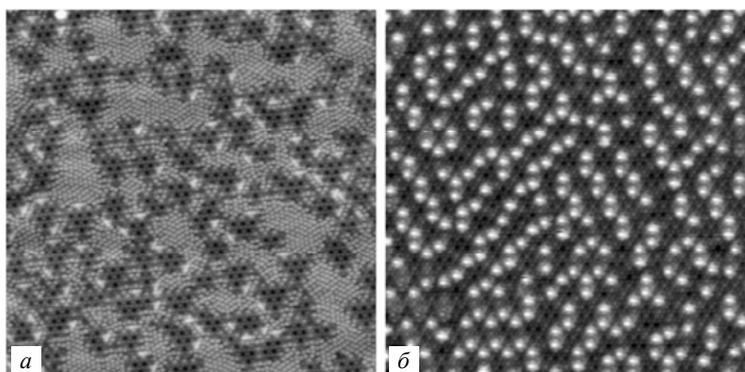
хлора и серебра как в занятых, так и незанятых областях, указывает на ковалентную связь в системе. Следует отметить, что приведенные в работе [19] PDOS кривые, вычисленные для простого адсорбированного слоя хлора на поверхности  $\text{Ag}(111)$ , оказываются очень близкими к нашим кривым на рис. 18.

Таким образом, мы установили, что вблизи насыщения степени покрытия хлором на поверхности  $\text{Ag}(111)$  подложка реконструируется в структуру с ячейкой  $(3 \times 3)$ . Предложенная структурная модель хлорированной поверхности серебра (111) отлично описывает все имеющиеся экспериментальные данные.

Модель реконструкции  $\text{Ag}(111)-(3 \times 3)\text{-Cl}$  оказывается очень близкой к модели реконструкции  $\text{Ag}(111)\text{-p}(4 \times 4)\text{-O}$  [3, 4]. Хлор и кислород действительно занимают одинаковые адсорбционные положения. Данная информация может быть важна для понимания роли хлора в увеличении селективности реакции оксидирования.

#### **4.5. Насыщенное покрытие хлора на поверхности $\text{Ag}(111)$ . Кластеры $\text{Ag}_3\text{C}_{17}$**

Продолжение адсорбции хлора на поверхность  $\text{Ag}(111)$ , содержащую островки  $(3 \times 3)$ , приводит к дальнейшему увеличению степени покрытия за счет полного реконструирования подложки и исчезновению областей, содержащих сжатую решетку хлора на нереконструированной поверхности. На рис. 19

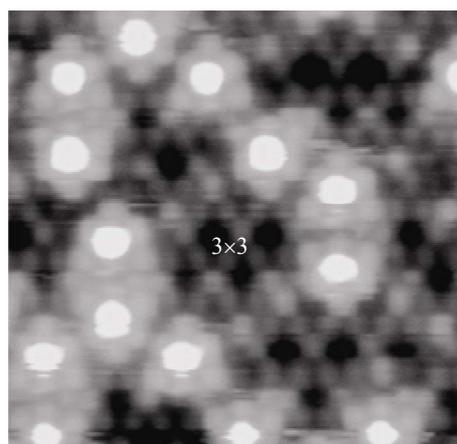


**Рис. 19.** СТМ-изображения ( $324 \times 324 \text{ \AA}^2$ ,  $I_t = 1.0 \text{ нА}$ ,  $U_s = -1.0 \text{ В}$ ) хлорированной поверхности серебра (111): (а) отдельные островки ( $3 \times 3$ ); (б) насыщенное покрытие, появление ярких кластеров

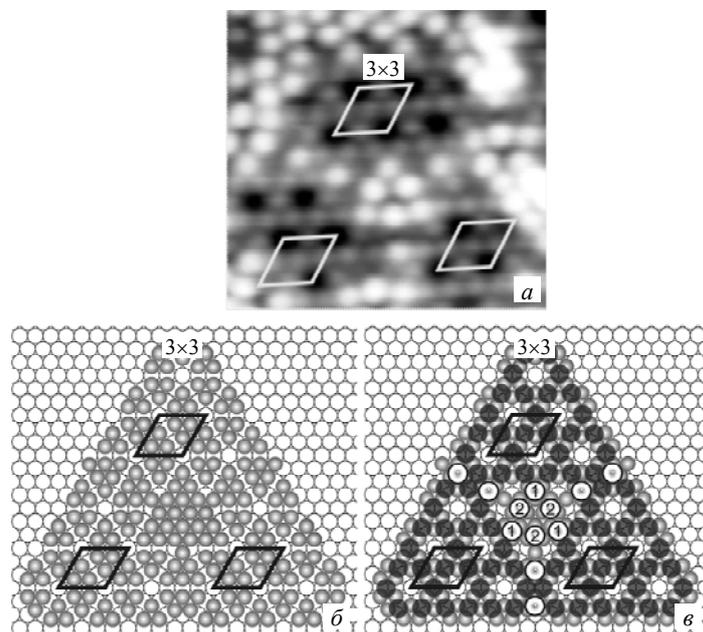
показаны два СТМ-изображения, первое соответствует адсорбированному слою с отдельными островками ( $3 \times 3$ ), а второе — полностью реконструированной поверхности. Видно, что на кадре из рис. 19б появилось множество ярких объектов, окружающих участки с реконструкцией ( $3 \times 3$ ) с характерными черными угловыми дырками. На рис. 20 показан фрагмент СТМ-изображения, на котором представлены отдельные яркие объекты, записанные с высоким разрешением. Из СТМ-кадра видно, что такого рода объект может быть представлен как кластер, в основании которого лежит треугольник из шести атомов хлора с ярким атомом (или группой атомов) в центре.

Сравнительный анализ СТМ-изображений позволяет утверждать, что треугольники из 6 атомов хлора, лежащие в основании кластеров являются доменными границами между тремя соприкасающимися доменами ( $3 \times 3$ ) (см. рис. 14г и 19а). На рис. 21а представлено СТМ-изображение и соответствующие модельные рисунки (рис. 21б, в), показывающие формирование подобной доменной границы. На рис. 21б показано расположение атомов серебра верхнего реконструированного слоя для трех пересекающихся доменов ( $3 \times 3$ ).

Оказывается, что в области пересечения формируется равносторонний треугольник со стороной из 6 атомов серебра (всего 21 атом), причем положения атомов в нем соответствуют решетке ( $1 \times 1$ ). Полученный треугольник является фундаментом для адсорбции 6 атомов хлора, которые занимают два различных положения в ямках между тремя атомами

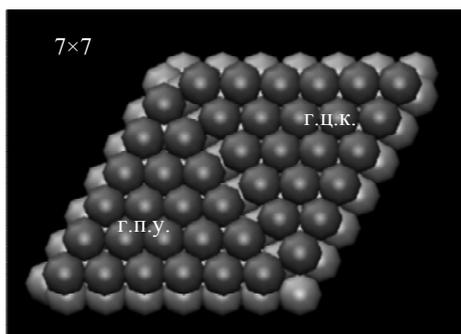


**Рис. 20.** СТМ-изображение ( $65 \times 65 \text{ \AA}^2$ ,  $I_t = 1.0 \text{ нА}$ ,  $U_s = -1.0 \text{ В}$ ). Видно, что в основании кластеров лежат треугольники из шести атомов хлора



**Рис. 21.** (а) СТМ-изображение, демонстрирующее формирование треугольника из шести атомов хлора на границе между тремя доменами (3×3). (б) Расположение атомов верхнего реконструированного слоя подложки (серые шары) по отношению к нереконструированному второму слою серебра (белые круги). (в) Модель атомной структуры, включающая в дополнение к (б) атомы хлора. Темные круги соответствуют атомам в решетке (3×3), а светлые расположены на границе. Атомы хлора в угловых дырках структуры (3×3) не показаны

серебра, обозначенных как «1» и «2». Из СТМ-изображений на рис. 14б, 19а видно также, что треугольники бывают двух ориентаций (с вершиной вверх и с вершиной вниз). Если принять, что атомы серебра в треугольнике на рис. 21а образуют решетку (1×1), занимая положения г.ц.к., то в треугольнике противоположной ориентации атомы серебра занимают положения г.п.у.



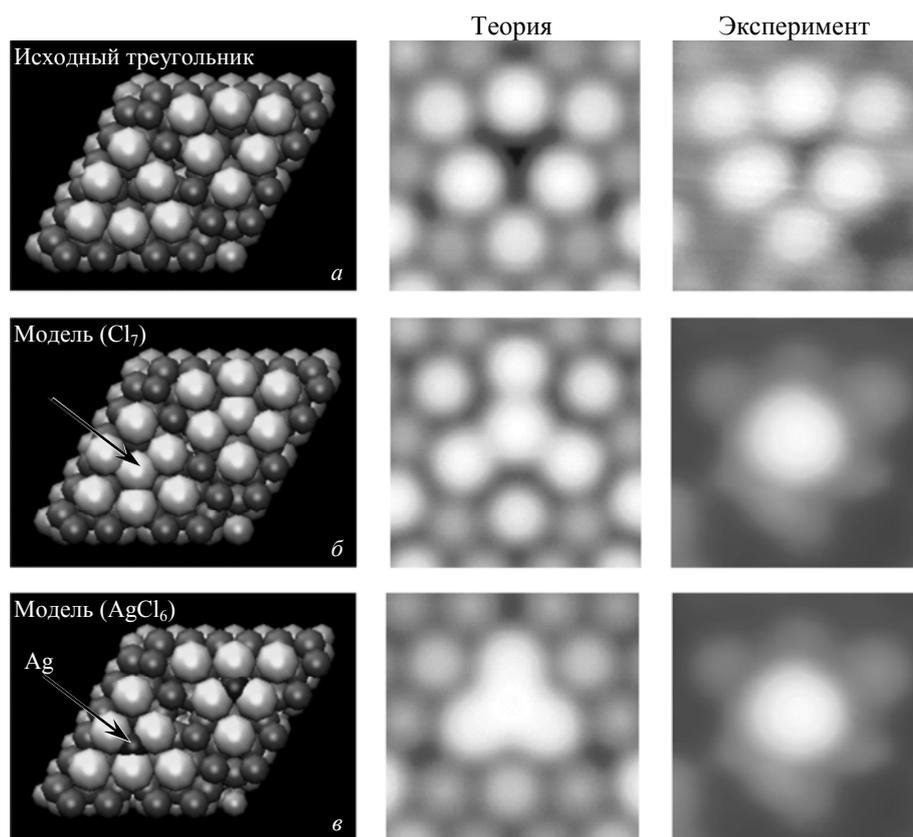
**Рис. 22.** Модель реконструкции верхнего слоя серебра по типу 7×7. В ячейку 7×7 входят два треугольника с атомами в г.ц.к. и г.п.у. положениях. Данная модель использовалась при проведении ТФП-моделирования

Известно, что при гомоэпитаксии серебра на поверхность Ag(111) положения г.ц.к. более выгодны с точки зрения энергетики, чем положения г.п.у. [49], поэтому преимущественная ориентация треугольников на доменных границах на рис. 14б и 19а легко объяснима.

Для определения атомной структуры наблюдаемых кластеров мы использовали моделирование методом ТФП. В

общем случае структура, которую формируют кластеры, не является упорядоченной. Однако существуют участки на поверхности (см. рис. 19б), где кластеры образуют замкнутые кольца, похожие на розетки. Локальная элементарная ячейка, которая описывает упорядоченную структуру розеток, имеет размер  $7 \times 7$ .

Модель такой элементарной ячейки представлена на рис. 22. В пределах элементарной ячейки расположены два треугольника из атомов серебра: в одном атомы занимают положения г.ц.к., а в другом — г.п.у. Между треугольниками существуют положения с симметрией 4 порядка, которые (аналогично реконструкции  $3 \times 3$ ) должны заполняться атомами хлора. Атомы хлора, расположенные на треугольниках занимают два различных типа положений в ямках между тремя атомами хлора (в соответствии с моделью на рис. 21). В углах элементарной ячейки расположены дырки (как и в реконструкции  $3 \times 3$ ). Фактически структура  $7 \times 7$  может быть описана как упорядоченная двумерная сверхрешетка, в которой предыдущая реконструкция  $3 \times 3$  вырождается до минимально возможного размера и содержит единственную угловую дырку. К сожалению, нам не удалось экспериментально подобрать условия напуска,



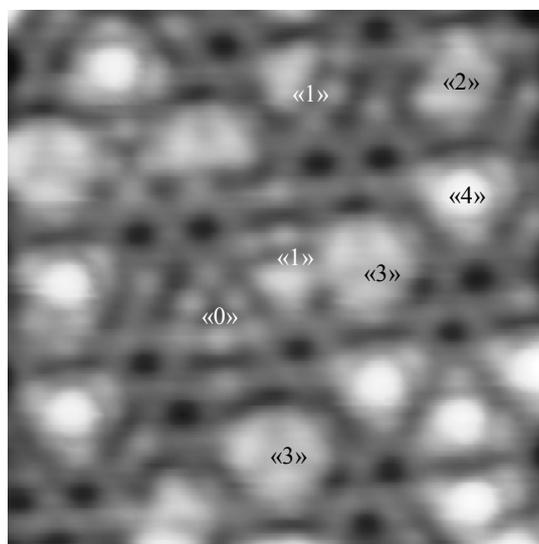
**Рис. 23.** Структурные модели и соответствующие им рассчитанные и экспериментальные СТМ-изображения: (*a*) для исходного треугольника из шести пятен, (*б*) добавлен один атом хлора в центре, (*в*) добавлен атом серебра в центре. Видно, что модельные СТМ-изображения на (*б*), (*в*) отличаются от экспериментального

при которых вся поверхность оказывается покрытой сверхструктурой  $7 \times 7$ . Вероятно, подобная упорядоченная структура является метастабильной, так как требует наличия одинакового количества треугольников из 21 атома серебра, занимающих положения г.ц.к. и г.п.у. Однако структура  $7 \times 7$  оказывается удобной моделью для ТФП-расчетов кластеров. Поэтому все результаты расчетов приведены для данной ячейки.

На начальном этапе расчетов мы использовали модель треугольника из шести атомов хлора, показанную на рис. 23а в качестве стартовой, и рассчитали СТМ-изображение в приближении Терсоффа–Хаманна [32]. Результат вычислений показан там же вместе с экспериментальным изображением (рис. 23а). Видно, что расчет полностью воспроизводит экспериментальные особенности, включая небольшое различие в яркости атомов, расположенных в различных типах ямок между тремя атомами серебра.

Первыми в качестве пробных моделей наблюдаемых кластеров тестировались структуры, в которых в центр треугольников был помещен один атом хлора или серебра. На рис. 23б, в эти модели показаны вместе с расчетными и экспериментальными СТМ-изображениями. Видно, что оба расчетных изображения сильно отличаются от экспериментального.

Построение дальнейших моделей потребовало дополнительного анализа экспериментальных данных. На рис. 24 показан фрагмент СТМ-изображения, соответствующий промежуточному покрытию, при котором процесс формирования кластеров не завершен. Кадр, показанный на рис. 24, был подвергнут специальной обработке, которая позволила визуализировать отдельные стадии формирования кластера. Действительно, на СТМ-кадре видны пять видов

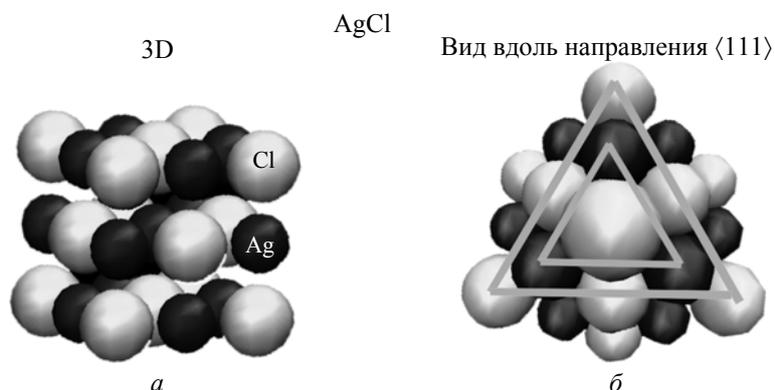


**Рис. 24.** СТМ-изображение ( $69 \times 69 \text{ \AA}^2$ ,  $I_t = 1.5 \text{ нА}$ ,  $U_s = 536 \text{ мВ}$ ) промежуточного покрытия хлора на поверхности  $\text{Ag}(111)$ , на котором виден процесс формирования кластеров. «0» — незаполненные исходные треугольники, «1» — один дополнительный объект в углу треугольника, «2» — два дополнительных объекта в двух углах, «3» — три объекта в углах треугольника, «4» — сформированный кластер

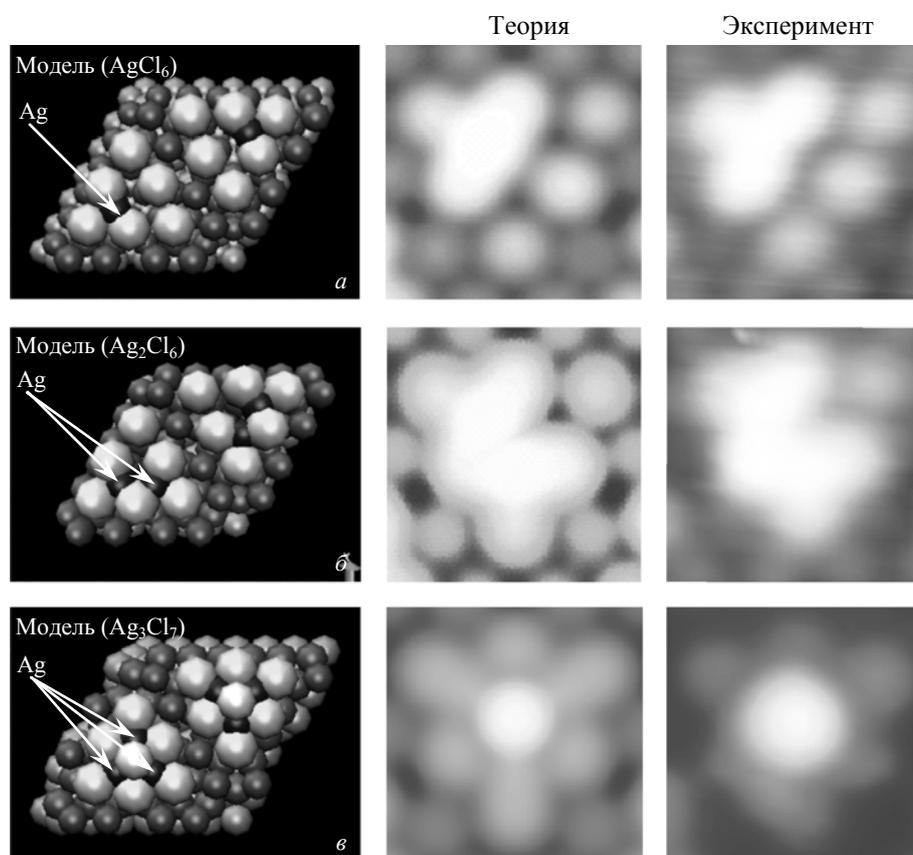
объектов. Пустой треугольник из шести атомов хлора показан как объект «0». В объекте типа «1» в одном из трех углов треугольника появляется светлое пятно. В объекте типа «2» заняты уже два угла треугольника, а в объекте «3» во всех трех углах появляются пятна. Следует также отметить, что в центре треугольника остается провал. Объект типа «4» содержит яркое пятно в центре треугольников и является завершенным кластером. Мы считаем, что наблюдаемая последовательность объектов демонстрирует стадии построения кластера, в ходе которого на фундамент из шести атомов хлора добавляется последовательно 4 атома (серебра и/или хлора).

Принимая во внимание, что покрытие, содержащее кластеры, является насыщенным, можно предположить, что кластеры являются минимально возможными нанокристаллами хлорида серебра. Объемный кристалл хлорида серебра имеет структуру типа NaCl и состоит из двух вложенных кубических решеток серебра и хлора (рис. 25*а*). Известно, что хлориды г.ц.к. металлов растут на металлических подложках таким образом, что плоскость {111} оказывается параллельна плоскости подложки [50–54]. Поэтому, если посмотреть на решетку AgCl вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ , перпендикулярного плоскости (111) (рис. 25*б*), то можно увидеть следующую последовательность атомов в трех ближайших плоскостях. В верхней плоскости находится атом хлора, занимающий место в вершине пирамиды. Вторая плоскость содержит треугольник из трех атомов серебра. В третьей плоскости лежит треугольник из 6 атомов хлора, который по своим геометрическим параметрам близок к треугольнику, наблюдаемому в наших экспериментах. Таким образом, в качестве приближения к описанию структуры наблюдаемых кластеров логично использовать модель кластера хлорида серебра  $\text{Ag}_3\text{Cl}_7$ . Источником атомов серебра для построения кластеров является процесс реконструкции  $(3 \times 3)$ , в ходе которого из верхнего слоя подложки удаляются лишние атомы.

На рис. 26 показаны модели и соответствующие им расчетные СТМ-изображения при последовательном добавлении одного и двух атомов серебра в углы базисного треугольника из 6 атомов хлора. Для сравнения показаны экспериментальные СТМ-изображения. Видно, что добавление одного атома сере-



**Рис. 25.** (*а*) Трехмерное (3D) изображение решетки объемного кристалла AgCl, (*б*) вид на куб AgCl вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ . Показана последовательность плоскостей Cl-Ag<sub>3</sub>-Cl<sub>6</sub>



**Рис. 26.** Структурные модели, объясняющие процесс формирования кластеров, и соответствующие им теоретические СТМ-изображения в сравнении с экспериментальными: (*a*) добавлен атом серебра в углу исходного треугольника —  $\text{AgCl}_6$ , (*б*) добавлено два атома серебра в углах исходного треугольника —  $\text{Ag}_2\text{Cl}_6$ , (*в*) добавлено три атома серебра в каждый угол исходного треугольника и один атом хлора сверху в центре. Видно, что модельные СТМ-изображения хорошо соответствуют экспериментальным кадрам

бра вызывает появление светлого пятна в углу треугольника, что полностью соответствует наблюдению в эксперименте. Появление подобных объектов, согласно нашим данным, начинается одновременно с реконструкцией  $3 \times 3$  еще до исчезновения одноосносжатого монослоя (см. рис. 19). ТФП-расчеты с двумя и тремя атомами серебра в углах треугольников также полностью воспроизводят экспериментально наблюдаемые объекты.

В модели, показанной на рис. 26в, над тремя атомами серебра в центре был помещен атом хлора. Видно, что расчетное СТМ-изображение такого трехслойного объекта совпадает с экспериментальными изображениями кластеров, наблюдаемых при насыщенном покрытии. Для сравнения мы заменили верхний атом хлора на атом серебра и построили СТМ-изображение, которое не совпало с экспериментальным.

**Таблица 4.** Атомные координаты оптимизированной модели кластера  $\text{Ag}_3\text{Cl}_7$ 

Тип атома	$x, \text{Å}$	$y, \text{Å}$	$z, \text{Å}$
Cl0	0.000000	11.927941	11.218035
Ag1	-1.818136	12.977648	9.752197
Ag2	-1.818136	12.977648	9.752197
Ag3	0.000000	9.828536	9.752197
Cl1	-4.022833	14.250525	9.392576
Cl2	0.000000	15.198461	9.334346
Cl3	4.022832	14.250525	9.392576
Cl4	2.832359	10.292681	9.334346
Cl5	0.000000	7.282783	9.392576
Cl6	-2.832359	10.292681	9.334346

Таким образом, на основании наших расчетов удалось установить, что при насыщении хлора на поверхности  $\text{Ag}(111)$  формируется двумерный массив кластеров  $\text{Ag}_3\text{Cl}_7$ . Последовательность слоев в полученных кластерах соответствует последовательности слоев в кристалле  $\text{AgCl}$  вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ . В табл. 4 представлены атомные координаты оптимизированной модели кластера, полученные в результате ТФП-расчетов.

Представляет интерес проанализировать полученную структуру в сравнении с решеткой  $\text{AgCl}$ . В случае объемного кристалла  $\text{AgCl}$  расстояния между плоскостями в направлении  $\langle 111 \rangle$  равны  $1.60 \text{ Å}$  [55]. В нашем случае расстояние от верхнего атома хлора до плоскости с тремя атомами серебра равно  $1.468 \text{ Å}$ , что неплохо согласуется с соответствующей величиной в объемном кристалле. Межатомные расстояния в плоскости  $(111)$  в объемном кристалле равны  $3.92 \text{ Å}$  [55]. Расстояния между атомами  $\text{Ag1-Ag2}$ ,  $\text{Ag2-Ag3}$  и  $\text{Ag3-Ag1}$  в нашей модели оказываются равными  $3.636 \text{ Å}$ . Расстояния между плоскостью из атомов серебра второго слоя и плоскостью из атомов хлора слоя, лежащего в основании, оказываются очень небольшими и составляют  $0.36\text{--}0.42 \text{ Å}$ . Проведенный анализ позволяет заключить, что верхний атом хлора и три атома серебра лежат в положениях решетки  $\text{AgCl}$ . В то же время шесть атомов хлора, лежащие в основании кластера, сохраняют межатомные расстояния, характерные для монослоя ( $\approx 4.3 \text{ Å}$ ), которые отличаются от положений в слое объемного  $\text{AgCl}$ . В определенном смысле основание кластера  $\text{Ag}_3\text{Cl}_7$  можно рассматривать как интерфейс между подложкой  $\text{Ag}(111)$  и кластером  $\text{Ag}_3\text{Cl}$ , имеющим структуру хлорида серебра.

## 5. Заключение и выводы

С использованием низкотемпературной сканирующей туннельной микроскопии, дифракции медленных электронов и вычислений на основе теории функционала плотности нами были исследованы структуры, формируемые на поверхности  $\text{Ag}(111)$  при адсорбции молекулярного хлора. Нам удалось построить последовательную картину структурных превращений на поверх-

ности в зависимости от температуры и степени покрытия, которая позволила объяснить все имеющиеся к настоящему времени опубликованные экспериментальные данные и снять противоречия между ними.

Кратко результаты работы могут быть сформулированы следующим образом.

1. Обнаружены новые цепочечные структуры хлора, существующие при гелиевых температурах в области степеней покрытия меньших 0.33 МС.
2. Установлено, что механизм сжатия соразмерной структуры  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (переход из соразмерной в несоизмерную структуру) включает формирование локальных областей сжатия (краудионов) и линейных доменных стенок.
3. Установлено, что сложная картина диффракции медленных электронов, впервые наблюдавшаяся в 1974 г. для системы Cl/Ag(111), формируется в результате взаимодействия электронов с системой антифазных доменов с реконструкцией  $(3 \times 3)$ .
4. Расширена атомная структура реконструкции  $(3 \times 3)$ .
5. Установлено, что насыщенное покрытие хлора на поверхности Ag(111) является двухкомпонентной системой и состоит из nanoостровков с реконструкцией  $(3 \times 3)$  и кластеров  $Ag_3Cl_7$ .
6. Обнаружение кластеров  $Ag_3Cl_7$ , содержащих 3 атома серебра в состоянии, отличном от атомов подложки, представляется крайне важным для установления механизма реакции эпексидирования этилена.

Данная работа была поддержана частично грантами РФФИ № 08-02-01456-а, № 10-2-90476-Укр-а, Государственными контрактами П2452, П2293, П177 с Министерством образования и науки РФ. Мы выражаем благодарность кафедре информатики МФТИ за предоставление машинного времени на суперкомпьютере МФТИ-60.

## ABSTRACT

This work presents new results on adsorption of molecular chlorine on Ag(111) obtained by low temperature scanning tunnelling microscopy (LT-STM), low energy electron diffraction (LEED) and density functional theory (DFT) calculations. For the first time structural phase transitions in adsorbed chlorine layer on Ag(111) have been observed and identified for the wide range of coverages starting from submonolayer (0.01 monolayer (ML)) up to saturation. At coverage  $\theta < 0.33$  ML chlorine was found to form chain-like structures with atoms in the chains occupying periodically fcc and hcp adsorption sites. At 0.33 ML chlorine atoms forming well-ordered two-dimensional  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  lattice are adsorbed only in fcc sites. Increase in coverage above 0.33 ML gives rise to appearance of the crowdions (interstitials) and their subsequent condensation into the striped domain walls separating  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  domains. At coverage of 0.38 ML the reconstruction of the upper silver layer starts leading to the formation of the triangular shaped islands of 15–30 Å in size with local periodicity of  $(3 \times 3)$ . It was found out that 2D array of the  $(3 \times 3)$  islands established to be antiphase  $(3 \times 3)$  domains is responsible for observa-

tion of complex LEED pattern remaining not explained since 1974. As chlorine is adsorbed, the number of the (3×3) islands increases occupying all the surface area at saturation. STM measurements show that domain boundaries between three adjacent (3×3) islands are the basements for the growth of clusters Ag<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub>. At saturation (0.55 ML) chlorinated Ag(111) surface appears to be a mixture of nanoislands with the (3×3) reconstruction and clusters Ag<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Serafin J.G., Liu A.C., Seyedmonir S.R.* Surface science and the silver-catalyzed epoxidation of ethylene: an industrial perspective // *J. Mol. Catal. A* 1998. Vol. 131. P. 157–168.
2. *Carlisle C.I., King D.A., Bocquet M.L., Cerdá J., Sautet P.* Imaging the surface and the interface atoms of an oxide film on Ag{111} by scanning tunneling microscopy: experiment and theory // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84. P. 3899–3902.
3. *Schnadt J., Michaelides A., Knudsen J., Vang R.T., Reuter K., Lægsgaard E., Schef-fler M., Besenbacher F.* Revisiting the structure of the p(4×4) surface oxide on Ag(111) // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 96. P. 146101(1)–146101(4).
4. *Schmid M., Reicho A., Stierle A., Costina I., Klikovits J., Kostelnik P., Doubay O., Kresse G., Gustafson J., Lundgren E., Anderson J.N., Dosch H., Varga P.* Structure of Ag(111)-p(4×4)-O: No silver oxide // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 96. P. 146102(1)–146102(4).
5. *Reichelt R., Günther S., Rößler V., Wintterlin J., Kubias B., Jakobi B., Schlögl R.* High-pressure STM of the interaction of oxygen with Ag(111) // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9. P. 3590–3599.
6. *Campbell C.T.* Chlorine promoters in selective ethylene epoxidation over Ag(111) — a comparison with Ag(110) // *J. Catalysis.* 1986. Vol. 99. P. 28–38.
7. *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.
8. *Rovida G., Pratesi F.* Chlorine monolayers on the low-index faces of silver // *Surf. Sci.* 1975. Vol. 51. P. 280–282.
9. *Goddard P.J., Lambert R.M.* Adsorption-desorption properties and surface structural chemistry of chlorine on Cu(111) and Ag(111) // Chlorine monolayers on the low-index faces of silver // *Surf. Sci.* 1977. Vol. 67. P. 180–194.
10. *Shard A.G., Dhanak V.R.* Chlorine adsorption on silver (111) at low temperatures // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104. P. 2743–2748.
11. *Tu Y.Y., Blakely J.M.* Chlorine adsorption on silver surfaces // *J. Vac. Sci. Technol.* 1978. Vol. 15. P. 563–567.
12. *Bowker M., Waugh K.C.* The adsorption of chlorine and chloridation of Ag(111) // *Surf. Sci.* 1983. Vol. 134. P. 639–664.
13. *Wu K., Wang D., Deng J., et al.* Chlorine on Ag(111): intermediate coverage case // *Surf. Sci.* 1992. Vol. 264. P. 249–259.
14. *Lamble G.M., Brooks R.S., Ferrer S., King D.A.* Surface structural determination for weakly ordered and disordered phase of Cl on Ag(111) // *Phys. Rev. B.* 1986. Vol. 34. P. 2975–2978.
15. *Andryushechkin B.V., Eltsov K.N., Shevlyuga V.M., Yurov V.Yu.* Atomic structure of saturated chlorine monolayer on Ag(111) surface // *Surf. Sci.* 1998. Vol. 407. P. L633–L639.
16. *Doll K.* Theoretical study of chlorine adsorption on the Ag(111) surface // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 63. P. 165410(1)–165410(6).

17. *de Leeuw N.H., Nelson C.J., Catlow C.R.A., Sautet P., Dong W.* Density-functional theory calculations of the adsorption of Cl at perfect and defective Ag(111) surfaces // *Phys. Rev. B.* 2004. Vol. 69. P. 045419(1)–045419(12).
18. *Roldan A., Torres D., Ricart J.M., Illas F.* The chemistry of chlorine on Ag(111) over the sub-monolayer range: A density functional theory investigation // *Surf. Sci.* 2008. Vol. 602. P. 2639–2642.
19. *Gava P., Kokalj A., de Gironcoli S., Baroni S.* Adsorption of chlorine on Ag(111): no subsurface Cl at low coverage // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 78. P. 165419(1)–165419(15).
20. *Andryushechkin B.V., Eltsov K.N., Shevlyuga V.M.* Domain-wall mechanism of « $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ » incommensurate structure formation in chemisorbed halogen layers on Cu(111) // *Surf. Sci.* 2000. Vol. 470. P. L63–L68.
21. *Andryushechkin B.V., Eltsov K.N., Shevlyuga V.M.* Domain Atomic scale observation of iodine layer compression on Cu(111) // *Surf. Sci.* 2001. Vol. 472. P. 80–88.
22. *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.
23. *Cochran S.A., Farrell H.H.* The chemisorption of iodine on gold // *Surf. Sci.* 1980. Vol. 95. P. 359–366.
24. *Horcas I., Fernández R., Gómez-Rodríguez J.M., Colchero J., Gómez-Herrero J., Baro A.M.* WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology // *Rev. Sci. Instrum.* 2007. Vol. 78. P. 013705(1)–013705(8).
25. *Kresse G., Hafner J.* Ab-initio molecular-dynamics for liquid-metals // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 47. P. 558–561.
26. *Kresse G., Hafner J.* Ab-initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal amorphous-semiconductor transition in germanium // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 49. P. 14251–14269.
27. *Kresse G., Furthmüller J.* Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Comp. Mat. Sci.* 1996. Vol. 6. P. 15–50.
28. *Kresse G., Furthmüller J.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54. P. 11169–11186.
29. *Kresse G., Joubert D.* From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 59. P. 1758–1775.
30. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
31. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* 1976. Vol. 13. P. 5188–5192.
32. *Tersoff J., Hamann D.R.* Theory of the scanning tunneling microscope // *Phys. Rev. B.* 1985. Vol. 31. P. 805–813.
33. *Rowland R.S., Taylor R.* Intermolecular non-bonded contact distances in organic crystal structures: Comparison with distances expected from van-der-Waals radii // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100. P. 7384–7391.
34. *Браун О.М., Кившарь Ю.С.* Модель Френкеля–Конторовой. Концепции, методы, приложения. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 536 с.
35. *Андрюшечкин Б.В., Ельцов К.Н., Черкез В.В.* Неопубликованные результаты по I/Ag(111).
36. *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.
37. *Holmes D.J., Panagiotides N., King D.A.* Observation of a low-temperature incommensurate Ag(111)  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Br phase // *Surf. Sci.* 1989. Vol. 222. P. 285–295.

38. *Jones R.G., Kadodwala M.* Bromine adsorption on Cu(111) // *Surf. Sci.* 1997. Vol. 370. P. L219–L225.
39. *Erley W, Wagner H.* Chlorine adsorption on Ni(111) // *Surf. Sci.* 1977. Vol. 66. P. 371–375.
40. *Bak P.* Commensurate phases, incommensurate phases and the devils staircase // *Rep. Prog. Phys.* 1982. Vol. 45. P. 587–629.
41. *Люксютов И.Ф., Наумовец А.Г., Покровский В.Л.* Двумерные кристаллы. Киев: Наукова думка, 1988. 220 с.
42. *Kern K., Comsa G.* Physisorbed rare gas adlayers // *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII* / Eds. by R. Vanselow, R.E. Howe. Berlin: Springer-Verlag, 1988. P. 65–108.
43. *Lyuksyutov I.F., Pfnür H., Everts H.-U.* Incommensurate-commensurate transition via domain wall evaporation in an overlayer // *Europhys. Lett.* 1996. Vol. 33. P. 673–678.
44. *Clarke L.J.* *Surface Crystallography. An Introduction to Low Energy Electron Diffraction.* Wiley–Interscience Publ., 1985.
45. *McKee C.S., Perry D.L., Roberts M.W.* Models for an adsorbed layer and their evaluation by comparison of leed and optical diffraction patterns: the system W(112)-O<sub>2</sub> // *Surf. Sci.* 1973. Vol. 39. P. 176–205.
46. *McKee C.S, Roberts M.W., Williams M.L.* Defect surface structures studied by LEED // *Advances in Colloid and Interface Science.* 1977. Vol. 8. P. 29–87.
47. *Houston J.E. Park R.L.* Low-energy electron diffraction from imperfect structures // *Surf. Sci.* 1970. Vol. 21. P. 209–223.
48. *Reichelt R., Gunther S., Wintterlin J., Moritz W., Aballe L., Montes T.O.* Low energy electron diffraction and low energy electron microscopy microspot I/V analysis of the (4×4)O structure on Ag(111): surface oxide or reconstruction? // *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 127. P. 134706(1)–134706(8).
49. *Brune H.* *Metals on Metals in Landolt Börnstein Series: Physics of Covered Solid Surfaces* / Eds. by H.P. Bonzel. Berlin: Springer, 2001. Vol. 42A. P. 217–258.
50. *Galeotti M., Cortigiani B., Torrini M., Bardi U., Andryushechkin B., Klimov A., Eltsov K.* Epitaxy and structure of the chloride phase formed by reaction of chlorine with Cu(100). A study by X-ray photoelectron diffraction // *Surf. Sci.* 1996. Vol. 349. P. L164–L168.
51. *Andryushechkin B.V., Eltsov K.N., Shevlyuga V.M., Tarducci C., Cortigiani B., Bardi U., Atrei A.* Epitaxial growth of AgCl layers on the Ag(100) surface // *Surf. Sci.* 1999. Vol. 421. P. 27–32.
52. *Andryushechkin B.V., Eltsov K.N., Shevlyuga V.M.* CuI growth on copper surfaces under molecular iodine action: influence of the surface anisotropy in the iodine monolayer // *Surf. Sci.* 2004. Vol. 566. P. 203–209.
53. *Andryushechkin B.V., Zhidomirov G.M., Eltsov K.N., Hladchanka Y.V., Korlyukov A.A.* Local structure of the Ag(100) surface reacting with molecular iodine: experimental and theoretical study // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 80. P. 125409(1)–125409(10).
54. *Андрюшечкин Б.В., Ельцов К.Н., Черкез В.В.* Эпитаксиальный рост полупроводниковых пленок при взаимодействии металлов с галогенами. Атомная структура CuI на поверхности Cu(110) // *Письма в ЖЭТФ.* 2006. Т. 83. С. 195–200.
55. *Wyckoff R.W.G.* *Crystal Structures.* Vol. 1. N.Y., London: Wiley, 1963.