

539.216.2

СУБМОНОСЛОЙНЫЕ ПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

*Л. А. Большов, А. И. Напартович, А. Г. Наумовец,
А. Г. Федорус*

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	125
2. Электронное состояние адсорбированных атомов	126
а) Теоретические представления (126). б) Экспериментальные данные (130).	
3. Взаимодействие адсорбированных частиц. Зависимости теплоты адсорбции и работы выхода от концентрации адатомов	134
а) Природа взаимодействия. Электронное состояние взаимодействующих адатомов (134). б) Зависимость теплоты адсорбции от концентрации адсорбированных частиц (137). в) Изменение работы выхода при адсорбции (139).	
4. Атомная структура субмонослойных пленок и фазовые переходы в них	141
а) Основные типы структур и закономерности переходов между ними (141). б) Экспериментальные данные (146).	
5. Заключение	154
Цитированная литература	155

1. ВВЕДЕНИЕ

В обычных условиях поверхности любых твердых тел и жидкостей покрыты пленками атомов или молекул, адсорбировавшихся из окружающей атмосферы либо вышедших на поверхность в процессе диффузии. Исследование свойств адсорбированных пленок составляло традиционно одну из областей физической химии. Развитие таких отраслей техники, как эмиссионная электроника, вакуумная технология, катализ, прямое преобразование энергии и др. привели к накоплению обширной информации о свойствах пленок на поверхностях твердых тел (в первую очередь металлов), толщина которых не превышает моноатомный или мономолекулярный слой, т. е. субмонослойных пленок. Связано это с тем, что, как показывает опыт, именно в процессе заполнения первого монослоя происходит основное изменение свойств поверхности под влиянием адсорбированной пленки. Полученная информация посыла в основном эмпирический характер. Результаты измерений одних и тех же величин разными авторами нередко противоречили друг другу. Теоретические работы были крайне немногочисленны. Однако следует подчеркнуть, что в изучении явлений адсорбции, как и в физике поверхности вообще, за последние 10—15 лет достигнут значительный прогресс. Связан он с тем, что наконец стало возможным изучать процессы на поверхности в хорошо контролируемых условиях опыта. Так, техника сверхвысокого вакуума позволила контролировать состав и концентрацию субмонослойных пленок, адсорбированных на тщательно очищенных поверхностях. Успехи технологии роста кристаллов дали возможность работать с большими участками грани монокристаллов и измерять, таким образом, все величины для каждой грани в отдельности, а не усредненными по поверхности поликристалла.

После того как появилась возможность работать в чистых условиях, за относительно короткое время возникло множество тонких и весьма информативных методик. Сразу же возросло и число теоретических работ по данной тематике. Тем не менее, нам кажется, что многие физики, не работавшие в области физики поверхности, не подозревают, насколько обширную информацию относительно электронного состояния адсорбированных частиц на поверхности металлов, их взаимодействия друг с другом и с подложкой, атомной структуры пленок, влияния пленок на работу выхода и другие свойства поверхности может дать современный эксперимент. Познакомить читателей с некоторыми основными результатами, достигнутыми в этой области — цель настоящего обзора. При изложении обширного и весьма разнообразного экспериментального материала мы сделали попытку выделить наиболее характерные особенности, присущие многим адсорбционным системам, снабдив их, по мере возможности, соответствующими теоретическими представлениями.¶

2. ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ АДСОРБИРОВАННЫХ АТОМОВ

а) Теоретические представления

Состояние одиночного адсорбированного атома (адатома) на поверхности металла зависит от природы адсорбционной связи.

При физической адсорбции связь осуществляется поляризационными силами. Для адатомов с малой поляризуемостью это в основном ван-дер-ваальсовы силы; при заметной поляризуемости электронные оболочки атома за счет взаимодействия с подложкой несколько деформируются, и возникает наведенный дипольный момент, перпендикулярный к поверхности. В этом случае силы взаимодействия адатома с поверхностью носят в основном диполь-дипольный характер. Такой тип адсорбции характерен для благородных газов на поверхности металлов, а также графита.

Большинство элементов при адсорбции на металлах образует химическую связь. Электронная структура хемосорбированных атомов на поверхности металла была впервые качественно описана Герни¹. Дискретный уровень изолированного атома за счет взаимодействия с металлом размыкается в квазиуровень с плотностью состояний $\rho(\varepsilon)$ и смешается относительно исходного положения (рис. 1). При $T = 0$ электроны заполняют все уровни, лежащие ниже уровня Ферми, который практически не изменяется при добавлении адатома. Таким образом, квазиуровень может оказаться заполненным лишь частично, и адатом характеризуется дробным зарядом qe , который определяется взаимным расположением уровня Ферми и центра квазиуровня, а также шириной квазиуровня. Адатом заряжен положительно, если его квазиуровень частично свободен, и отрицательно, если частично занят уровнем отрицательного иона. Заряженный адатом вместе с экранирующим его электронным облаком, сосредоточенным в приповерхностной области металла, образует диполь, перпендикулярный к поверхности.

Из сказанного ясно, что характер хемосорбционной связи удобно классифицировать, исходя из соотношения между потенциалом ионизации атома I , его сродством к электрону A и работой выхода металла φ (см. рис. 1). При $I < \varphi$ или $A > \varphi$ связь имеет преимущественно ионный характер, и адатом заряжен положительно или отрицательно. Наоборот, при $A < \varphi < I$ связь имеет в основном ковалентный (или «металлический», если связь осуществляется делокализованными электронами) характер. Разумеется, эти критерии следует рассматривать как приблизительные,

поскольку уровни в адатоме могут быть существенно смещены относительно своих положений в свободном атоме.

По теории хемосорбции на металлах в последние годы опубликован ряд обзоров²⁻⁶. Как и в теории молекул, в теории хемосорбции развиваются два основных квантовомеханических приближения: метод молекулярных орбиталей — самосогласованного поля (МО—ССП) и метод валентных связей (приближение Гайтлера — Лондона).

До сих пор при рассмотрении адсорбции на металлах использовалось преимущественно приближение МО, так как при этом более естественно учитывается весьма существенный фактор — делокализация электронов

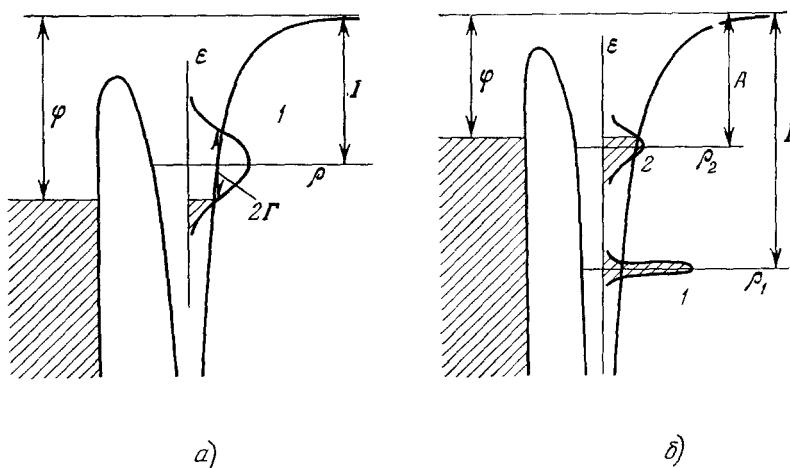


Рис. 1. Плотность состояний $\rho(\epsilon)$ на квазиуровнях адсорбированных атомов.

а) Случай $\varphi < \epsilon - I$, адатом заряжен положительно; б) случай $\varphi > \epsilon - I$, адатом заряжен отрицательно. 1 — уровень валентного электрона, 2 — уровень электронного средства, φ — работа выхода, 2Γ — полуширина квазиуровня.

в металле. В рамках этого подхода⁷⁻¹³ чаще всего используется модельный гамильтониан Андерсона¹⁴, предложенный для описания электронных состояний примесных атомов в сплавах. Этот гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + \sum_{\sigma} \tilde{E} n_{\alpha\sigma} + \sum_{k,\sigma} (V_{k\alpha} a_{k\sigma}^{\dagger} a_{\alpha\sigma} + \text{э.с.}) + U n_{\alpha\sigma} n_{\alpha,-\sigma}; \quad (1)$$

здесь индекс k нумерует энергетические состояния в металле, α — в адатомах, σ — спиновые состояния; ϵ_k — зонная энергия электрона в металле; \tilde{E} — энергия электрона, находящегося на адатоме, отсчитанная от уровня Ферми (т. е. $\tilde{E} = \varphi - I$ при адсорбции электроположительных и $\tilde{E} = \varphi - A$ при адсорбции электроотрицательных элементов); $V_{k\alpha}$ — матричный элемент перехода электрона из адатома в металл; U — кулоновская энергия взаимодействия электронов в адатоме; $a_{\alpha\sigma}^{\dagger}$, $a_{k\sigma}^{\dagger}$ ($a_{\alpha\sigma}$, $a_{k\sigma}$) — операторы рождения (уничтожения) электронов в атомном и металлическом состояниях соответственно; $n_{\alpha\sigma} = a_{\alpha\sigma}^{\dagger} a_{\alpha\sigma}$, $n_{k\sigma} = a_{k\sigma}^{\dagger} a_{k\sigma}$ — операторы числа заполнения электронов.

Как ясно из (1), в модели Андерсона кулоновское взаимодействие электронов учитывается лишь внутри адатома.

Используя приближение Хартри — Фока (ХФ) и пренебрегая перекрытием волновых функций электронов адатома и металла, гамильтониан (1) легко диагонализовать. В результате может быть найдена плотность

состояний на адатоме

$$\rho_{\alpha\sigma}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\varepsilon)}{(\varepsilon - E_{\alpha\sigma} - \Lambda)^2 + \Gamma^2}, \quad (2)$$

где

$$\Gamma = \pi \sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) |V_{k\alpha}|^2, \quad (3)$$

$$\Lambda = \sum_k' \frac{|V_{k\alpha}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_k}, \quad (4)$$

$$E_{\alpha\sigma} = \tilde{E} + U \langle n_{\alpha,-\sigma} \rangle. \quad (5)$$

$$\langle n_{\alpha\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\alpha\sigma}(\varepsilon) n_F(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (6)$$

$n_F(\varepsilon)$ — функция Ферми.

Для расчета величин $E_{\alpha\sigma}$, Γ и Λ необходимо использовать конкретные модели металла и адатома. Функции Γ и Λ , определяющие ширину и смещение уровня адатома, сложным образом зависят от величины матричных элементов $V_{k\alpha}$ и первоначального расположения атомного уровня относительно зоны проводимости металла^{3, 13}. В случае, когда энергия $E_{\alpha\sigma}$ попадает в пределы зоны проводимости металла, квазиуровень весьма широк, и адатом взаимодействует с металлом в целом. По известной плотности состояний $\rho_{\alpha\sigma}(\varepsilon)$ можно найти величину дробного заряда адатома $\gamma = 1 - \langle n_{\alpha\sigma} \rangle$.

Возможна и такая ситуация, когда смещенный уровень адатома оказывается вне зоны проводимости металла. Например, если $|V_{k\alpha}|$ велико по сравнению с шириной зоны, он расщепляется на два достаточно резких уровня, один из которых расположен ниже дна зоны проводимости металла, а другой — выше ее потолка. В итоге осуществляется локализованная связь, т. е. дело сводится, в сущности, к образованию «поверхностной молекулы», причем нижний уровень соответствует связывающей, а верхний — разрыхляющей орбитали^{15, 16}. Критерием применимости понятия поверхности молекулы является требование, чтобы ширина уровней, соответствующих групповым орбиталям такой молекулы, была достаточно мала по сравнению с $|V_{k\alpha}|$, т. е. чтобы взаимодействие с «остальным» металлом было относительно слабо. От свободной частицы поверхностная молекула отличается, в частности, тем, что в ней все уровни ниже уровня Ферми E_F заняты, а выше — свободны; кроме того, ее общий заряд может соответствовать нецелому числу электронов. Энергия связи в ней рассчитывалась как в ХФ-приближении^{15, 16}, так и в приближении Гайтлера — Лондона¹⁷. Модель поверхностной молекулы была использована для описания адсорбции на ряде металлов атомов водорода¹³ и молекул окиси углерода¹⁵, а также натрия на никеле¹⁶ и переходных элементов 5d-периода на вольфраме¹⁸. В работе¹⁹ аналогичным образом, однако с привлечением полуэмпирического метода Хюккеля, рассмотрена адсорбция H, C, N, F и O на графите, причем подложка моделировалась группой из 16 или 32 атомов углерода, расположенных в соответствии со структурой поверхности.

Недостатком модели Андерсона является пренебрежение кулоновским взаимодействием электронов всюду, за исключением самого адатома. Это ограничивает возможность ее применения к расчету поверхностных молекул, в которых кулоновское взаимодействие электронов на достаточно узких квазиуровнях атомов подложки может быть весьма существенным.

В этом случае более надежные результаты получаются при использовании гамильтониана Хаббарда (см. ^{18, 20-23}).

Кулоновские силы играют чрезвычайно важную роль и при адсорбции атомов с малым потенциалом ионизации, например, атомов щелочных и щелочноземельных элементов. Как уже отмечалось, такие адатомы частично ионизуются и взаимодействуют с экранирующим их электронным облаком — «электрическим изображением» в металле. В этих случаях потенциал сил изображения в том или ином виде специально включается в гамильтониан ^{7, 9, 10, 24, 25}.

Учет корреляционной энергии электронов, игнорируемой в приближении ХФ, представляет собой серьезную проблему в теории хемосорбции. В то время как каждый электрон, с точки зрения одноэлектронного приближения, стремится к делокализации, кулоновское взаимодействие U способствует локализации электронов на максимальном удалении друг от друга. Критерием применимости модели ХФ является требование $U \leq \Gamma$, где 2Γ — ширина виртуального уровня (или, в случае образования локальной связи, — энергетический зазор между связывающей и разрыхляющей орбитальными). Уравнения (3)–(6) при малых U имеют единственное решение, соответствующее $\langle n_{\alpha\sigma} \rangle = \langle n_{\alpha,-\sigma} \rangle$, т. е. отсутствию у адатома магнитного момента. Наоборот, при $U \geq \Gamma$ существуют два «магнитных» решения с $\langle n_{\alpha\sigma} \rangle \neq \langle n_{\alpha,-\sigma} \rangle$, которые в отсутствие внешнего магнитного поля вырождены по энергии. Однако в этом случае модель ХФ становится уже неправомочной. Различные способы учета эффектов электронной корреляции при вычислении энергии адсорбции и электронной структуры адатомов рассмотрены в работах ^{9, 21, 22, 26, 27}.

При $U > \Gamma$, вообще, целесообразнее использовать не приближение молекулярных орбиталей, а приближение Гайтлера — Лондона (метод валентных связей). В рамках этого метода Шриффер и Гомер ¹⁷ ввели в теорию адсорбции понятие индуцированной ковалентной связи, образующейся между адатомом и металлом. При $I > \varphi$ перенос электрона с адатома в металл невыгоден, и связь может осуществляться только за счет обмена. Это оказывается возможным благодаря тому, что адатом индуцирует в металле спиновую плотность, с которой затем и взаимодействует электрон адатома, т. е. происходит антиферромагнитное спаривание спинов. Энергия такой связи может быть вычислена в некоторых предельных случаях с использованием теории возмущений по обменному взаимодействию. Этим способом для водорода на модельном металле получена вполне разумная величина энергии в несколько электрон-вольт ²⁸.

В заключение данного раздела остановимся еще на одной модели хемосорбции, которая основана на теории неоднородного электронного газа ^{29, 30} и развивается в работах ³¹⁻³³. В этой теории энергия основного состояния неоднородной многоэлектронной системы представляется функционалом, который зависит от плотности электронного газа (а в общем случае и от ее градиента) и включает в себя члены, описывающие кинетическую и обменно-корреляционную энергию и реакцию системы на внешнее электрическое поле. Положительный заряд ионных остовов в металле считается однородно распределенным по пространству (модель «желе»). На поверхности металла (плоской) располагается адатом с зарядом ядра Z_e и далее из условия минимума энергии численно рассчитывается равновесное распределение электронного газа. Это дает возможность определить энергию и дипольный момент связи, расстояние адатома от поверхности и частоту его колебаний, положение квазиуровня адатома. К сожалению, рассматриваемая модель не учитывает специфики электронной и атомной структуры подложки, и единственной характеристикой металла в ней служит плотность электронного газа. Однако задача в такой поста-

новке может быть решена достаточно точно, так что в итоге результаты вычислений указанных величин для водорода, кислорода и лития на вольфраме в пределах 20—50% согласуются с данными опыта^{32, 33}.

Выводы теории электронного состояния адатомов различного типа и адсорбционной связи можно суммировать следующим образом.

1. При хемосорбции газов на металлах, когда $I > \varphi$, основной вклад в связь вносит ковалентная составляющая, а заряд адатомов, как правило, отрицателен и невелик ($\sim 0,1 e$). Квазиуровни являются достаточно узкими ($\sim 0,5 \text{ эв}$), и хорошим приближением может служить модель «поверхностной молекулы»^{13, 15, 16, 27}. В значительной степени это относится и к адатомам переходных элементов — типа Hf, Ta, Re, Os — на тугоплавких металлах^{18, 21, 34}. Теория в этом случае способна правильно предсказывать соотношение теплот адсорбции для различных систем. Однако вследствие серьезных упрощающих предположений (в частности, недостаточно корректного учета электронной структуры подложек) вычисленные абсолютные величины теплот адсорбции могут отличаться от наблюдаемых на опыте даже в 1,5—2 раза.

2. При адсорбции щелочных элементов на тугоплавких металлах ($I \leq \varphi$) ширина квазиуровней достигает 1—2 эв, их смещение вверх по шкале энергий — около 1 эв, так что степень ионизации адатомов должна быть близка к единице^{9, 10, 25, 26}. При этом до 80% энергии связи обеспечивается за счет ионной компоненты⁹, а дипольный момент связи составляет 5—10 д^2 ²⁴ ($1 \text{ дебай} = 10^{-18} \text{ ед. CGSE} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ к} \cdot \text{м}$). У щелочноzemельных адатомов — бария, стронция ($I \approx \varphi$) — положительный заряд согласно²⁶ равен 0,3—0,5 e , а вклад ионной и «металлической» компонент в энергию связи сравним. Теория предсказывает⁸, что ширина и смещение виртуального уровня в этом случае должны составлять около 1 эв.

б) Экспериментальные данные

К настоящему времени разработано значительное число экспериментальных методов, которые в совокупности дают достаточно полные сведения о состоянии как отдельных адсорбированных частиц, так и пленок

Спектроскопические методы исследования
электронных свойств поверхностей

Название метода	Средство зондирования свойств поверхности	Что анализируется	Литература
Автоэлектронная спектроскопия	Туннелирующие электроны	Эмиттированные электроны	8, 36, 37
Фотоэлектронная спектроскопия	Ультрафиолетовый свет	Фотоэлектроны	38—40
Ионно-нейтрализационная спектроскопия	Медленные ионы инертных газов	Оже-электроны	41—43
Оже-электронная спектроско- пия	Медленные элек- троны	» »	44—50
Плазменная спектроскопия	То же	Неупруго рассе- янные элек- троны	51, 52
Ионизационная спектроскопия	» »	То же	53, 54
Спектроскопия порогового по- тенциала погреления рент- геновских лучей	» »	Рентгеновские кванты	54, 55
Рентгеновская фотоэлектрон- ная спектроскопия (ЭСХА)	Рентгеновские кванты	Фотоэлектроны	54, 56—58
Оптическая отражательная спектроскопия	Свет	Отраженный свет	59—62

в целом. Наиболее широко используемые спектроскопические методы, которые основаны на анализе энергетических распределений тех или иных частиц, испытавших взаимодействие с поверхностью, перечислены в таблице. В ней приведены также ссылки на обзоры (если они имеются) или оригинальные статьи. Недавно опубликован достаточно полный обзор³⁵, посвященный электронной спектроскопии поверхностей. Мы остановимся здесь лишь на трех методах, которые оказались наиболее эффективными при изучении энергетической структуры адсорбированных атомов.

1) В методе автоэлектронной спектроскопии (АЭС) сравниваются энергетические распределения электронов, вышедших при автоэмиссии из чистого металлического острия и этого же острия,

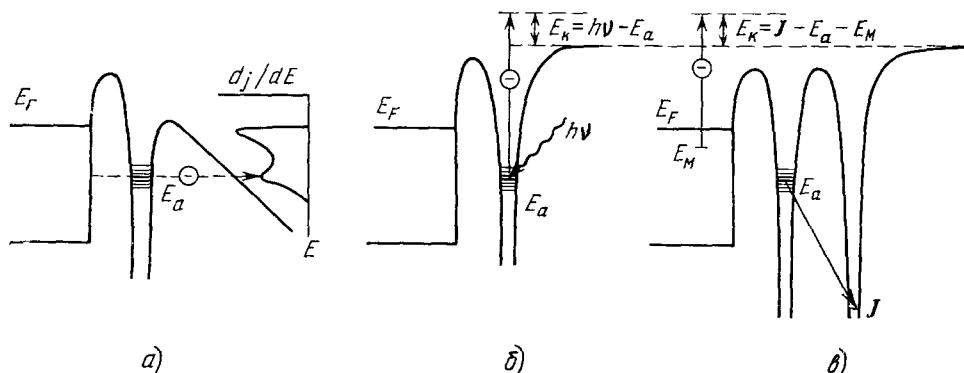


Рис. 2. Методы исследования энергетического спектра адсорбированных частиц.
а) Автоэлектронная спектроскопия. Туннелирующие электроны зондируют распределение плотности состояний на квазивакууме адатома E_a . Справа — энергетическое распределение автоэлектронов.
б) Фотоэлектронная спектроскопия. $h\nu$ — энергия кванта, E_k — кинетическая энергия фотоэлектрона.
в) Ионно-нейтрализационная спектроскопия. Энергия, выделяющаяся при переходе электрона с уровня адатома E_a на уровень иона инертного газа J , расходуется на эмиссию электрона с уровня E_M . E_F — уровень Ферми. Энергии отчитываются от уровня вакуума.

покрытого адсорбированной пленкой (рис. 2, а). Острие помещено в автоэлектронный проектор, в люминесцентном экране которого имеется зондовое отверстие. Наблюдая автоэлектронное изображение, на отверстие можно направить (с помощью отклоняющей системы того или иного типа) ток с любого участка вершины острия. Поскольку автоэлектронное изображение является сильно увеличенным, указанный участок, в принципе, может быть столь малым, что на нем располагается всего один адсорбированный атом. Начало использованию метода АЭС было положено работами^{63, 64}, а теоретически туннелирование электронов сквозь адатомы рассмотрено в работах^{8, 65}. Повышенную вероятность туннелирования сквозь адплёнку имеют электроны с энергиями, соответствующими разрешенным состояниям в пленке.

Таким образом, в методе АЭС для «просвечивания» энергетического спектра адатомов используются электроны самой подложки. Метод обладает большой чувствительностью к изменению условий на поверхности, однако позволяет исследовать лишь ограниченный интервал энергий в пределах 1—2 эВ ниже уровня Ферми в металле, так как вероятность туннелирования электронов при еще более низких энергиях слишком мала.

2) Метод фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) основан на анализе энергетического распределения фотоэлектронов, эмиттируемых при облучении образцов ультрафиолетовым светом

и позволяет зондировать электронные состояния в широком интервале энергий (см. рис. 2, б). Чувствительность фотоэмиссии к состоянию поверхности и приповерхностной области обусловлена тем, что в твердых телах длины свободных пробегов «горячих» электронов по отношению к неупругим соударениям весьма малы ($5 \div 20 \text{ \AA}$ при энергиях электронов в интервале $10 \div 1000 \text{ эв}$ ⁶⁶). В ходе опытов регистрируется энергетическое распределение фотоэлектронов сначала из чистой подложки, а затем — из подложки, покрытой пленкой. Вычитание полученных спектров позволяет найти пики в распределении, обусловленные эмиссией электронов с уровней адсорбированных частиц. Метод ФЭС способен давать сведения и о геометрии адсорбционных связей⁶⁷⁻⁶⁹. Разрешающая способность его составляет $\approx 0,2 \text{ эв}$ (по сравнению с $0,02 \text{ эв}$ в методе АЭС).

3) Ионно-нейтрализационная спектроскопия (ИНС) позволяет получать информацию об энергетической структуре адсорбированных частиц путем анализа энергий оже-электронов, эмиттируемых при поверхностной нейтрализации ионов инертных газов⁴¹⁻⁴³ (рис. 2, в). Этот метод дает возможность более избирательно регистрировать спектр именно адсорбированных частиц (или «поверхностных молекул»), тогда как при использовании метода ФЭС зондируется несколько более протяженная область в приповерхностном слое⁷⁰. В то же время ИНС значительно сложнее как в экспериментальном отношении, так и с точки зрения расшифровки исходных данных.

Рассмотрим теперь некоторые наиболее характерные результаты. Энергетические спектры адатомов щелочноземельных элементов Ba, Sr, Ca, а также Zr на W, исследованные методом АЭС^{8, 36, 71}, качественно подобны. Для Ba, например, полуширина виртуального уровня составляет

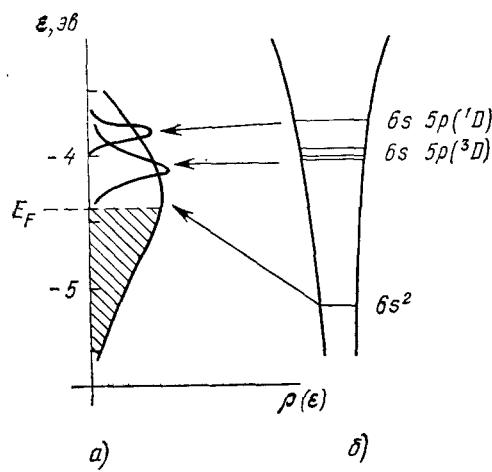


Рис. 3. Энергетические уровни в свободном атоме бария (б) и плотность состояний на соответствующих квазиуровнях атома бария, адсорбированного на грани (111) вольфрама (а) (метод автоэлектронной спектроскопии³⁶).

0,75 эв, а центр уровня смешен вверх относительно уровня свободного атома примерно на 1 эв (рис. 3). При этом уровень адатома Ba должен быть заполнен менее чем наполовину, т. е. адатом должен обладать значительным зарядом, что согласуется с другими данными.

Виртуальные уровни адатомов щелочных элементов еще шире, поэтому метод АЭС недостаточен для определения их формы и положения³⁶.

Энергетическая структура атомов и молекул адсорбированных газов наиболее полно исследована с помощью методов ФЭС и ИНС. Фотоэлектронные спектры кислорода^{38, 58, 69, 70, 73}, водорода^{38, 68, 73-76}, азота^{38, 73} на вольфраме, окиси углерода на переходных металлах^{38, 58, 73} и т. д. содержат пики с шириной 1—3 эв при энергиях на 5—10 эв ниже уровня Ферми подложки, связанные более или менее однозначно с уровнями свободных частиц. Исследовано влияние адсорбции газов на поверхностные состояния чистых граней вольфрама (100) и (110)^{37, 74-78}. Для системы кислород—вольфрам доказано наличие четкой корреляции между измене-

нениями энергетического спектра адатомов и перестройкой структуры пленки^{38, 58}. Прослежен переход от *d*-уровней атомов меди и палладия при увеличении толщины пленок к *d*-зоне массивного металла при напылении на серебро⁷².

Думается, что приведенных выше примеров вполне достаточно, чтобы показать, сколь обширна и содержательна экспериментальная информация, накопленная спектроскопическими методами в последние годы, относительно электронных энергетических спектров адсорбированных частиц. Не удивительно поэтому, что в теоретических работах последних лет наметился крен в сторону расчета конкретных систем. Действительно, если десять лет назад авторам, желающим довести свой расчет до числа, приходилось на каком-то этапе пользоваться грубыми моделями (см., например,¹⁰), то теперь появилась возможность брать часть информации из одних экспериментов и на их основе предсказывать результаты других экспериментов. Пришла пора строить более реалистичные модели для численных расчетов, проверяя их применимость на большой совокупности опытных данных.

Наряду с исследованием таких тонких свойств адсорбированных пленок, каким является описанный выше энергетический спектр адатомов, продолжают идти полным ходом измерения более грубых характеристик адсорбционных систем. Важную информацию о характере связи адатомов с подложкой можно получить, регистрируя изменение работы выхода определенной грани монокристалла при адсорбции на нее фиксированного количества данного вещества. Действительно, в случае $I \leq \varphi$ (см. раздел а) гл. 2) адатомы заряжены положительно, величина заряда может достигать величины, близкой к электронному заряду, а расстояние между центром тяжести заряда и эффективной поверхностью металла, начиная с которой поле заряда экранируется, порядка атомных размеров. Вспомним, что работа выхода чистого металла обусловлена в значительной степени смещением электронной жидкости наружу относительно поверхностного слоя ионов на величину того же порядка, что и плечо диполя образованного заряженным адатомом и его «изображением». Не удивительно, что при адсорбции полного монослоя заряженных положительно атомов работа выхода может уменьшаться на величину своего порядка. Классическим примером, нашедшим важные практические применения, служит система Cs—W. Работа выхода W (110) составляет 5,35 эв, а работа выхода этой же грани, покрытой монослоем Cs, составляет (в минимуме) 1,5 эв. В случае $A \geq \varphi$ адсорбция приводит к соответствующему увеличению работы выхода. Полуколичественную информацию о дипольном моменте связи можно извлекать из измерений зависимости работы выхода от степени покрытия, связывая изменение работы выхода $\Delta\varphi$ с падением потенциала в двойном электрическом слое, образованном заряженными адатомами и экранирующими их поверхностными зарядами,

$$\Delta\varphi = 4\pi pr, \quad (7)$$

где p — дипольный момент связи, n — поверхностная концентрация адатомов⁷⁹. Величина $(1/4\pi)d\Delta\varphi/dn$ при $n \rightarrow 0$ определяет так называемый начальный дипольный момент p_0 , характеризующий адсорбцию одиночного атома. В области не слишком больших покрытий, когда оболочки соседних атомов не перекрываются (в этом случае и имеет смысл говорить о дипольном моменте или заряде отдельного атома), изменение дипольного момента при увеличении покрытия связано в основном с уменьшением заряда адатомов. Можно, следовательно, извлечь количественную информацию о зависимости заряда адатомов от степени покрытия из измерений работы выхода.

К настоящему времени концентрационные зависимости работы выхода измерены в большом числе адсорбционных систем.

Наиболее полно исследованы системы щелочной или щелочноземельный элемент — переходной металл: цезий^{80–84}, калий^{85, 86}, натрий^{87–90}, литий⁹¹, барий^{92–94} и стронций^{95, 96} на вольфраме; цезий, калий и натрий на никеле⁹⁷; барий на молибдене⁹² и рении⁹⁸. Для перечисленных систем начальный дипольный момент $p_0 \approx 10 \text{ } \text{д}$, что соответствует заряду $\approx e$. С этими данными согласуются результаты исследования дрейфа атомов в неоднородном электрическом поле^{99–102}.

Таким образом, атомы щелочных и щелочноземельных элементов на тугоплавких металлах обладают значительным положительным зарядом.

Интересно отметить, что даже отдельные атомы, осажденные на поверхность кристалла идентичной химической природы (например, вольфрам на вольфрам), имеют заметный положительный заряд, что обусловлено тенденцией к сглаживанию контуров электронного облака у поверхности^{103, 104}.

Данные о дипольных моментах адсорбированных атомов и молекул таких газов, как O₂, N₂, CO и галогенов, говорят о том, что эти частицы имеют обычно небольшой ($\sim 0,1e$) отрицательный заряд (это соответствует случаю $A \geq \varphi$; см. раздел а) гл. 2)¹⁰⁵. Отметим, что полученные спектроскопическими методами данные подтверждают приведенные выше результаты.

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АДСОРБИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ. ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ И РАБОТЫ ВЫХОДА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ АДАТОМОВ

а) ПРИРОДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ. ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ АДАТОМОВ

Выше речь шла об электронном состоянии одиночных атомов. Рассмотрим теперь, как изменяется состояние атомов при возрастании степени покрытия поверхности. Взаимодействие между атомами зависит от природы их связи с подложкой.

В случае физической адсорбции силы взаимодействия между атомами складываются из ван-дер-ваальсовых и диполь-дипольных, причем на больших расстояниях преобладает диполь-дипольное отталкивание. Если связь имеет преимущественно ионный характер, то почти на всех расстояниях доминирует диполь-дипольное отталкивание. При больших межатомных расстояниях потенциал этого взаимодействия имеет вид

$$U_{aa}^{\alpha\beta}(r) = \frac{2e^2d^2}{r^3} (1 - \langle n_{\alpha\sigma} \rangle) (-1 \langle n_{\beta\sigma} \rangle) \quad (8')$$

— для электроположительной пленки и

$$U_{aa}^{\alpha\beta}(r) = \frac{2e^2d^2}{|r|^3} \langle n_{\alpha\sigma} \rangle \langle n_{\beta\sigma} \rangle \quad (8')$$

— для электроотрицательной пленки; здесь d — расстояние от «центра тяжести» заряда на атоме до плоскости, имитирующей поверхность металла, а r — расстояние между атомами α и β (предполагается, что $r \gg d$), $\langle n_{\alpha\sigma} \rangle$, $\langle n_{\beta\sigma} \rangle$ — средние заселенности соответствующих уровней электронами. Коэффициент 2 в приведенных выражениях (вместо коэффициента 4, который следовало бы использовать при описании взаимодействия свободных диполей с плечом $2d$) обусловлен тем, что взаимодействие атомов осуществляется лишь через вакуумное полупространство. При сближении

адатомов их заряд уменьшается (см. ниже), а затем вступает в игру прямое обменное взаимодействие.

Наряду с кулоновским взаимодействием через вакуумное полупространство предсказано существование дальнего обменного взаимодействия адатомов через электронный газ подложки (так называемое косвенное взаимодействие)^{11, 106}. Оно обусловлено наличием медленно затухающих осцилляций электронной плотности вокруг атома примеси, возникающих в результате интерференции рассеянных на ней электронных волн¹⁰⁷. Согласно¹⁰⁸ при межатомных расстояниях, больших по сравнению с периодом решетки, энергия этого взаимодействия имеет вид

$$U_{aa}^{\text{косв}}(r) = \frac{C}{r^3} \cos(2k_F r), \quad (9)$$

где k_F — импульс электрона на поверхности Ферми. В случае, когда дипольный момент связи невелик ($\ll 1 \text{ \AA}$), энергия косвенного взаимодействия может быть большей, чем энергия дипольного отталкивания. В отличие от¹⁰⁶, авторы работы¹⁰⁸ пришли к выводу, что в силу цилиндрической симметрии условий задачи фриделевские осцилляции электронной плотности на поверхности и энергия $U_{aa}^{\text{косв}}$ должны затухать более медленно — по закону $r^{-5/2}$ (при сферической поверхности Ферми). Если же поверхность Ферми цилиндрическая и грань кристалла перпендикулярна к оси цилиндра, то $U_{aa}^{\text{косв}} \sim r^{-2}$. Наконец, при наличии больших плоских участков поверхности Ферми $U_{aa}^{\text{косв}} \sim r^{-1}$ в направлении, перпендикулярном к этим участкам, и экспоненциально спадает в направлении, параллельном плоским участкам.

Выше речь шла об асимптотическом поведении $U_{aa}^{\text{косв}}$ при больших r . Эйнштейн и Шиффер¹⁰⁹ на основе приближения сильной связи изучили косвенное взаимодействие через электроны подложки в ближней зоне и нашли, что здесь $U_{aa}^{\text{косв}}$ экспоненциально уменьшается с расстоянием.

Косвенное взаимодействие между адатомами может осуществляться и через фононное поле подложки подобно деформационному взаимодействию примесных атомов в кристаллах^(110, гл. 7). Однако потенциал такого взаимодействия мал и в большинстве случаев может не учитываться¹¹¹.

В результате наложения всех перечисленных типов сил взаимодействие адатомов друг с другом носит, вообще говоря, весьма сложный характер и сильно зависит как от химической природы адсорбата и подложки, так и от атомной структуры поверхности. Богатая информация о взаимодействии частиц на поверхности получена при исследовании структуры пленок дифракционными методами. Мы обсудим ее в гл. 4. Однако эта информация носит косвенный характер, так как одни и те же структуры могут образовываться при различных типах взаимодействия. Важные сведения о взаимодействиях на поверхности дают изучение совместной адсорбции различных веществ¹²¹. В последние годы большое развитие получили методы ионной микроскопии, которые позволили начать изучение взаимодействия отдельных адатомов. Например, метод автотионной микроскопии позволяет наблюдать с атомным разрешением (2,5—3 Å) процессы на поверхности металлических острий, имеющих совершенную атомную структуру¹¹².

К настоящему времени исследовано взаимодействие атомов Ta, W, Re, Zr, Pt, Mo на гранях W (110) и (112), а также поверхностная диффузия одиночных атомов, их димеров и более крупных кластеров^{113—120}. Okazalось, что даже на плотноупакованных гранях взаимодействие указанных атомов анизотропное и непарное.

Тем не менее можно указать системы, в которых взаимодействие носит достаточно простой характер. В основном это системы, в которых атомы обладают значительным зарядом (щелочные и щелочноземельные металлы на тугоплавких металлах) или дипольным моментом (благородные газы на металлах). В большинстве случаев основную роль (по крайней мере при малых покрытиях) в указанных системах играет диполь-дипольное взаимодействие. Кроме того, можно упомянуть адсорбцию молекул различных газов (Xe , N_2 , He) на графите. Малый дипольный момент адсорбированных частиц приводит в этом случае к преобладающей роли ван-дер-ваальсова взаимодействия.

Электронное состояние отдельных адсорбированных атомов изменяется вследствие взаимодействия атомов друг с другом, как уже говорилось в разделе б) гл. 2. Эксперименты, выполненные с помощью ФЭС, непосредственно обнаружили сильное смещение и изменение формы квазиуровней при изменении степени покрытия граней монокристалла W молекулами H_2 , O_2 и CO ^{38, 73, 76}. Квазиуровень каждого атома испытывает штарковский сдвиг в электрическом поле, создаваемом его соседями. По этой причине заполнение квазиуровней, а следовательно, и заряд атомов изменяются при изменении плотности пленки. Легко убедиться, что как при $I \leq \varphi$ (положительно заряженный атом), так и при $A > \varphi$ (отрицательно заряженный атом) заряд убывает по абсолютной величине с ростом покрытия. На классическом языке можно сказать, что происходит деполяризация диполей, образованных заряженными атомами и их изображениями в металле, под влиянием поля окружающих атомов¹²².

При некоторых условиях деполяризация может быть столь сильной, что становится возможной двумерная конденсация адсорбата (см. раздел а) гл. 4).

Микроскопической теории электронного состояния взаимодействующих атомов посвящено пока небольшое число работ. В основном они рассматривают адсорбцию щелочных элементов на тугоплавких металлах, что обусловлено как относительной простотой этих систем, так и их практической важностью для эмиссионной электроники.

В работах^{10, 123-126} для самосогласованного вычисления заряда атома с учетом его взаимодействия с соседями используется модель Андерсона. Гамильтониан (1) с добавлением потенциала диполь-дипольного взаимодействия $U_{\alpha\beta}^{\alpha\beta}$ (8) диагонализуется в приближении ХФ. Для плотности состояний на одном атоме (в допущении, что состояние всех атомов одинаково) сохраняется выражение (2), где теперь

$$E_{\alpha\sigma} = \tilde{E} + U_{\alpha\sigma}(\langle n_{\alpha\sigma} \rangle) - \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta}^{\alpha\beta} (1 - \langle n_{\alpha\sigma} \rangle). \quad (10)$$

Выражение (6) для $\langle n_{\alpha\sigma} \rangle$ позволяет получить, с учетом (2) — (4) и (10), замкнутое уравнение для $\langle n_{\alpha\sigma} \rangle$ и найти зависимость заряда атома от степени покрытия. Такое рассмотрение для пленок K, Rb и Cs на W проведено в работах^{10, 123}. Следует отметить, однако, что расстояние от атома до поверхности вводилось в расчеты как внешний параметр и что рассмотрение в рамках модели Андерсона ограничено малыми степенями покрытия, когда можно пренебречь вкладом прямого и косвенного обменного взаимодействия.

Аналогичная процедура использована в работах^{126, 127}, где показано, что наряду с однородным решением, когда все атомы в пленке имеют одинаковый заряд, возможен случай, когда атомы, имеющие различные заряды, в определенном порядке чередуются на поверхности. Такая сверх-

решетка электронной плотности оказывается энергетически более выгодной, чем однородное распределение заряда, при условии (для пленки с квадратной ячейкой на грани кристалла с такой же симметрией) $e^2d^2/a^3 > 0,6 \text{ Г}$, где a — период решетки в пленке. Это условие найдено в допущении, что квазиуровень имеет лоренцову форму и Г не зависит от E . В работе ¹²⁶ приведен и более общий критерий существования электронных сверхрешеток. Вопрос о возможности наблюдения предсказанного ¹²⁶ электронного фазового перехода подробно обсуждается в работе ¹²⁷.

Другой вариант микроскоической теории электронного состояния адсорбированных пленок развивается Лэнгом ³¹. В его работах ионные решетки пленки и подложки заменяются однородным распределением положительного заряда, а распределение электронов находится путем численного решения уравнения Шредингера с учетом корреляционных и обменных эффектов. Полученные на основе этой модели результаты мы обсудим при рассмотрении вопроса о влиянии пленок на работу выхода (раздел в) гл. 3).

Очевидно, что дальнейшая работа по микроскоическому описанию электронного состояния адатомов в зависимости от их концентрации на поверхности представляет большой интерес.

Трудности построения строгой теории и потребности практики в прогнозировании свойств металло-пленочных систем вызвали появление полуфеноменологических теорий, описывающих взаимодействие адатомов ¹²⁸⁻¹³². Например, в работах ¹²⁸⁻¹³⁰ с этой целью использована концепция электроотрицательности. Вклад в энергию связи ковалентной и ионной составляющих рассчитывается на основе полуэмпирических соотношений, причем используются данные об энергиях сублимации адсорбата и подложки, а также о разности их электроотрицательностей. Допускается, далее, что электроотрицательность подложки может возмущаться под влиянием электрического поля адатомов-диполей. Учитывается также ковалентное взаимодействие адатомов при их сближении на малые расстояния. Получаемые зависимости заряда адатомов, теплоты адсорбции и работы выхода от степени покрытия содержат ряд свободных параметров. Очевидно, однако, что при таком подходе не удается выяснить физическую природу происходящих явлений.

б) Зависимость теплоты адсорбции от концентрации адсорбированных частиц

На величину теплоты адсорбции q влияет структура подложки, в частности, степень ее однородности, и взаимодействие частиц. Лишь в последнее время адсорбция стала изучаться на монокристаллических подложках, что позволило исключить влияние неоднородностей поверхности. Исследованы системы: щелочные элементы на гранях вольфрама ^{84, 85, 88, 91, 94, 133} и никеля ⁹⁷, Ba и Sr на гранях вольфрама и молибдена ^{92-94, 96, 102}, Cu, Au, Ag на вольфраме ¹³⁴⁻¹³⁶, окись углерода на ряде металлических монокристаллов ^{138, 139}. Для иллюстрации на рис. 4 приведены концентрационные зависимости теплоты адсорбции Cs на основных гранях кристалла вольфрама. Отталкивание положительно заряженных адатомов приводит к резкому уменьшению теплоты адсорбции с ростом степени покрытия. Наблюданное изменение теплоты адсорбции в области малых покрытий удается объяснить в рамках классической дипольной модели ¹³⁷. При заполнении второго монослоя теплоты адсорбции уже мало отличается от теплоты сублимации массивного цезия. Аналогично ведут себя и другие системы такого типа.

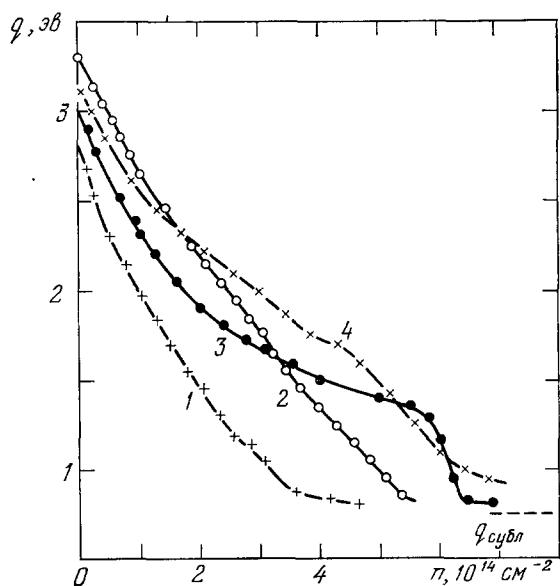


Рис. 4. Концентрационные зависимости теплоты адсорбции цезия на гранях кристалла вольфрама:

1 — (100), 2 — (110), 3 — (111), 4 — (112), $q_{\text{субл}}$ — теплота сублимации цезия 81, 94, 96.

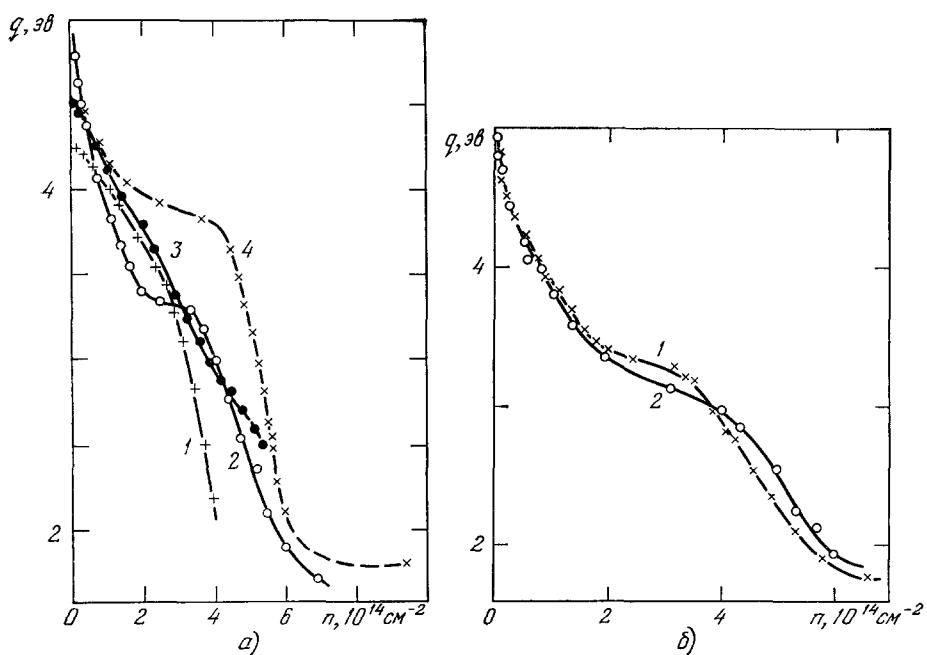


Рис. 5. Концентрационные зависимости теплоты адсорбции бария:

а) на гранях кристалла вольфрама (1 — (100), 2 — (110), 3 — (111), 4 — (112)), б) на гранях (110) кристаллов вольфрама (1) и молибдена (2).

На концентрационную зависимость теплоты адсорбции сильное влияние оказывает атомная структура подложки. Так, например, теплоты адсорбции бария на различных гранях кристалла вольфрама отличаются значительно сильнее, чем на однотипных гранях вольфрама и молибдена (рис. 5).

Когда в пленке совершается фазовый переход первого рода, теплота адсорбции не зависит от степени покрытия. Известно, что фазовый переход типа конденсации может иметь место, когда адсорбированные частицы притягиваются. Пример зависимости теплоты адсорбции от степени покрытия в этом случае дается рисунком 6, взятым из работы¹³⁸ для адсорбции CO на грани (100) Ni. Уменьшение теплоты адсорбции при высокой степени покрытия объясняется уплотнением пленки, при котором появляется отталкивательное взаимодействие.

Как будет подробнее обсуждаться в следующем разделе, конденсация возможна и при чисто отталкивательном взаимодействии. В этом случае на зависимости теплоты адсорбции от степени покрытия также появляется характерное плато, хотя измерения теплоты адсорбции производятся при повышенных температурах, когда фазовый переход не наблюдается.

До сих пор не получили удовлетворительного объяснения результаты исследования термической десорбции пленок меди, золота и серебра с вольфрама¹³⁴⁻¹³⁶.

В настоящее время последовательные квантовомеханические расчеты зависимости теплоты адсорбции от степени покрытия отсутствуют. Что касается полуэмпирической теории, основанной на использовании представления об электроотрицательности¹²⁸⁻¹³⁰, то точность ее предсказаний неудовлетворительна с точки зрения практики⁹¹.

в) Изменение работы выхода при адсорбции

Как отмечалось в разделе б) гл. 2, к настоящему времени наиболее полно изучены изменения работы выхода при адсорбции щелочных и щелочноземельных элементов на тугоплавких металлах. Обычно они характеризуются кривыми с довольно глубокими минимумами (рис. 7). Недавними работами, в которых параллельно исследовались работа выхода и структура указанных пленок, надежно показано, что минимум работы выхода достигается при субмонослоистом покрытии, а с образованием плотного монослоя изменения работы выхода в основном завершаются (см., например, 88, 91-93, 97, 140) *).

При плотноупакованном монослоистом покрытии работа выхода обычно с точностью до нескольких десятых электрон-вольта совпадает с рабо-

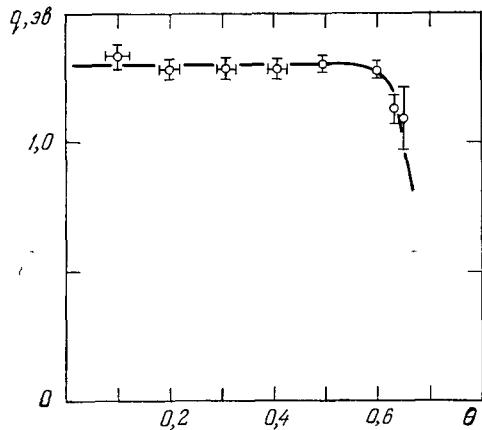


Рис. 6. Зависимость теплоты адсорбции молекул CO на грани (100) никеля от степени покрытия¹³⁸.

*) Имеется в виду так называемый физический монослой, т. е. такое наименьшее покрытие, при котором адатомы плотно заполняют поверхность, не оставляя заметных «просветов». В принципе адатомы в физическом монослое могут быть расположены и не в одной плоскости.

той выхода массивного адсорбата, в качестве которой принимается предельное значение, получаем при длительном напылении адсорбата *).

В простейшей модели¹²² изменение работы выхода поверхности, покрытой однородной пленкой, обусловлено скачком потенциала на двойном электрическом слое, образованном заряженными адатомами и экранирующими их электронами, сосредоточенными в приповерхностной области подложки. Эта модель применима при таких степенях покрытия, когда прямое обменное взаимодействие адатомов пренебрежимо мало. Ясно, что когда пленка «металлизуется» и экранирует подложку, найденный по формуле (7) дипольный момент теряет реальный физический смысл. Очевидно, что работа выхода изменялась бы и в том случае, если бы адатомы не обладали зарядом⁷⁹. Таким образом, измерения работы выхода не позволяют надежно выделить вклад двойного электрического слоя.

Чтобы получить независимые сведения о мощности двойного слоя, был исследован дрейф адатомов по поверхности металлического острия в неоднородном электрическом поле вблизи его вершины^{101, 102}.

С помощью этого метода определены дипольные моменты адатомов ряда щелочных и щелочноземельных элементов на гранях кристалла вольфрама в интервале степеней покрытия от $\Theta = 0,05 - 0,1$

Рис. 7. Зависимости работы выхода граней кристалла вольфрама от поверхностной концентрации адатомов цезия:

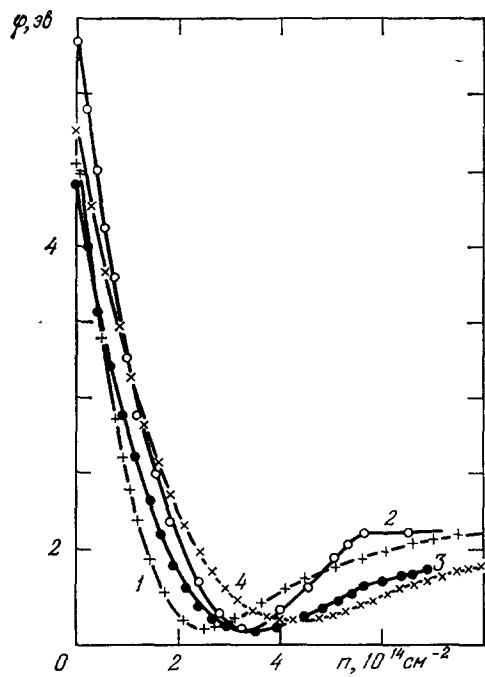
$1 - (100)$, $2 - (110)$, $3 - (111)$, $4 - (112)$. $T = 77^{\circ}\text{K}$. Метод контактной разности потенциалов^{18, 84, 94}.

до $\Theta = 0,7 - 0,8$. Измерения показали, что в этой области покрытий основной вклад в изменение работы выхода дает двойной слой. В частности, как это и предполагал Ленгмюр¹⁴¹, минимум работы выхода соответствует покрытию, при котором мощность двойного электрического слоя максимальна. Само наличие минимума обусловлено уменьшением заряда адатомов при увеличении их плотности вследствие взаимодействия адатомов друг с другом.

Из работ, посвященных микроскопической теории работы выхода, остановимся лишь на двух, характеризующих достигнутый здесь уровень.

Маскет и Ньюанс^{124, 125} на основе модельного гамильтонiana Андерсона произвели расчет изменения дипольного момента связи и работы выхода при изменении концентрации адатомов цезия на вольфраме и рении. В их расчете расстояние от атома до плоскости подложки оставалось подгночным параметром. Поскольку прямое обменное взаимодействие адатомов игнорируется, такой подход правомочен до начала металлизации пленки.

* Толстые пленки, напыленные на подложки с различной атомной структурой, часто имеют несколько отличающиеся значения работы выхода, что связано с различием структуры и (или) кристаллографической ориентации вырастающих пленок.



Наоборот, при достаточно большой плотности пленки представляется обоснованной теория Лэнга³¹, обобщившего модель «желе», использовавшуюся ранее для расчета работы выхода чистых металлов¹⁴² (см. также обзор¹⁴³). Расчеты потенциального барьера, возникающего на границе металл — адсорбат — вакуум, дали в согласии с экспериментом немонотонные зависимости $\varphi(\Theta)$. В расчетах Лэнга толщина положительного заряженного слоя, соответствующего ионам адсорбата, также является свободным параметром.

При некоторой степени покрытия пленка металлизуется. Например, слой цезия на вольфраме при $\Theta = 0,8$ уже обладает свойствами металлического цезия¹⁴⁴.

В экспериментах^{145, 146} было найдено, что при $\Theta = 0,5$ *) в энергетическом спектре рассеянных на поверхности электронов формируется пик, соответствующий возбуждению плазмонов в пленке. В работах^{145, 147} указывается на аналогию металлизации пленки с известным переходом Мотта диэлектрик — металл. В области металлизации пленки модель Лэнга, по-видимому, близка к действительности.

Работа выхода при монослоином покрытии по расчетам Лэнга отличается от работы выхода массивного щелочного металла на 0,05—0,1 эв, что согласуется с опытом.

Однако количественный расчет зависимостей $\varphi(\Theta)$ для конкретных ситуаций в настоящее время недоступен. Чтобы проводить такие расчеты, необходимо учесть особенности атомного и электронного строения подложки. На необходимость учета этих факторов указывает ряд экспериментов. Так, химическая природа подложки, когда атомное строение и работа выхода чистых поверхностей очень близки, существенно сказывается на работе выхода адсорбционных систем¹⁴⁸.

В общем случае зависимости $\varphi(\Theta)$ оказываются более сложными и трудно интерпретируемыми. Это характерно для пленок благородных^{134, 135}, редкоземельных¹⁴⁹ и переходных металлов^{150, 151}, а также для пленок газов, например, кислорода на грани (110) вольфрама¹⁵².

В заключение этого раздела остановимся на вопросе о связи работы выхода со структурой пленок. С одной стороны, доказано, что на работу выхода влияет не дальний, а ближний порядок в пленке^{81, 88, 95}. С другой стороны, на примере большого числа систем показано, что структурные превращения, происходящие в пленках (см. раздел б) гл. 4), коррелируют с особенностями на концентрационных зависимостях работы выхода^{81, 88, 89, 92, 95, 153, 154}. Для многих систем минимум работы выхода достигается при заполнении адатомами максимального числа одинаковых центров на подложке, как это и было предсказано ранее Шредником¹⁵⁵ на основе кристаллогеометрических соображений.

4. АТОМНАЯ СТРУКТУРА СУБМОНОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НИХ

а) Основные типы структур и закономерности переходов между ними

Начало изучению фазовых переходов в монослоях было положено при исследовании пленок, адсорбированных на поверхности жидкостей^{156, 157}. Известно, что, в зависимости от температуры подложки и средней плотности пленки, эти слои существуют в двух агрегатных состоя-

*) В самой работе¹⁴⁵ указаны покрытия, которые по ошибке втрое завышены (см. 82).

ниях — «двумерная жидкость» и «двумерный газ». Переход между ними является фазовым переходом I рода. Кристаллическая фаза адсорбированных на жидкости монослоев не существует. Это связано с тем, что в двумерной пленке, адсорбированной на идеально гладкой (либо, как в данном случае, неупорядоченной) подложке, флуктуации дальнего порядка логарифмически расходятся^{158–161}. Иными словами, если поместить начало отсчета на некотором атоме, то среднеквадратичное отклонение координаты дальнего соседа этого атома относительно ее значения в упорядоченной (при $T = 0$) двумерной решетке логарифмически возрастает с расстоянием.

Таким образом, при $T > 0$ и достаточно большом межатомном расстоянии корреляция во взаимном расположении атомов полностью теряется, т. е. в такой пленке имеется лишь ближний порядок*). В совершенно иной ситуации находятся монослои, адсорбированные на кристаллической подложке.

Периодическое поле вблизи поверхности кристалла, которое формируется обицемными силами, настолько подавляет флуктуации расположения частиц в пленке, что становится возможным существование двумерных кристаллических фаз. Джанкович показал¹⁶², что в двумерной гармонической модели, па которой обычно демонстрируется отсутствие дальнего порядка в монослое на гладкой подложке, при понижении температуры происходит своеобразное превращение в состояние с бесконечной восприимчивостью относительно внешнего периодического поля. В этом состоянии достаточно включить сколь угодно малое периодическое поле, как в пленке, описываемой такой моделью, возникает дальний порядок. Действительно, фононный спектр пленки, адсорбированной на реальной поверхности с периодическим рельефом конечной глубины, существенно отличается от фононного спектра пленки на поверхности жидкости. При адсорбции на гладкой подложке (или при полном отсутствии структурной согласованности между пленкой и подложкой) спектр колебаний пленки начинается с частоты $\omega = 0$ ^{161, 163, 164}. Обилие «мягких» мод колебаний с малой энергией возбуждения и является первопричиной нестабильности такого двумерного кристалла при $T > 0$. Наоборот, при расположении атомов в потенциальных ямах на кристаллической подложке спектр частот пленки начинается с $\omega_i > 0$, где ω_i — частота колебаний одиночного атома в потенциальной яме^{161, 165}. Именно по этой причине в таких пленках возможен дальний порядок при $T > 0$.

Обширный экспериментальный материал свидетельствует о существовании большого количества упорядоченных двумерных структур в монослоях, адсорбированных на гранях монокристаллов, причем фазовые диаграммы часто бывают весьма сложными (см. ниже). Причина этого многообразия состоит в том, что на взаимодействие атомов друг с другом $U_{aa}(r)$ накладывается сложное периодическое поле подложки $U_{an}(r)$.

$U_{an}(r)$ описывает потенциальный рельеф для одиночного атома. Характеристикой глубины этого рельефа является энергия активации поверхности диффузии одиночных атомов q_M , которая обычно составляет $\sim 0,1\text{--}1 \text{ эв}$ **). Следует подчеркнуть, что потенциальный рельеф, «ощущаемый» на поверхности атомом, зависит как от природы самого атома, так и от природы подложки, т. е. характеризует систему в целом.

*) Поскольку, однако, логарифмическая расходимость слаба, область ближнего порядка может быть достаточно протяженной и захватывать весь исследуемый участок поверхности размерами порядка ширины когерентности электронов в дифракционных экспериментах.

**) Измеряемая величина q_M обычно характеризует глубину рельефа для тех направлений на поверхности, для которых эта глубина минимальна.

При достаточно низких T , когда основную роль в свободной энергии играет энергетический, а не энтропийный член, характер образующейся структуры пленки определяется соотношением величин $U_{an}(r)$ и $U_{aa}(r)$. Имея в виду соответствие решеток пленки и подложки, можно говорить о следующих основных типах двумерных структур, наблюдавшихся на опыте¹⁶⁶.

1) Согласованные структуры характерны тем, что отношение периодов пленки и подложки выражается целым числом (простые согласованные структуры) или дробным рациональным числом (нониусные структуры). В первом случае все адатомы занимают на поверхности равнозначные адсорбционные центры; во втором — в одинаковых положениях оказывается лишь некоторая часть адатомов (например, каждый второй или третий).

2) Несогласованные (некогерентные) структуры характеризуются иррациональным отношением периодов пленки и подложки. В соответствии со сказанным выше, в этом случае в пленке может устанавливаться лишь более или менее протяженный близкий порядок.

Ясно, что достаточно глубокий (по сравнению с U_{aa}) потенциальный рельеф подложки способствует образованию согласованных с подложкой структур. Наоборот, если взаимодействие между адатомами велико, потенциальный рельеф подложки не в состоянии локализовать адатомы в «своих» потенциальных ямах, и образуется несогласованная структура.

Рассмотрим теперь основные закономерности изменений структуры пленок при увеличении степени покрытия поверхности адсорбатом.

Простейшая фазовая диаграмма получается в том случае, когда между адатомами действуют близкодействующие силы притяжения, — например, обменной природы. При этом после достижения критической (зависящей от T) концентрации двумерного газа при увеличении покрытия начинается рост островков конденсата, т. е. наблюдается фазовый переход I рода. Эти островки являются двумерными, если энергия связи адатомов с подложкой больше, чем энергия связи между адатомами^{134, 135}, либо трехмерными в противоположном случае²¹⁷. Обычно при адсорбции на металлах на первой стадии растут двумерные островки, пока вся поверхность не покроется сплошным монослоем.

Обсудим более детально влияние дальнего отталкивателяного взаимодействия адатомов на структуру пленок.

Если квазиуровень электрона в адатоме достаточно узок и расположен далеко от уровня Ферми, то его сдвиг при изменении покрытия не приводит к существенному изменению заряда адатома (пока квазиуровень не приблизится к уровню Ферми). В этом случае можно считать, что взаимодействие адатомов обусловлено диполь-дипольным отталкиванием и является парным. На гладкой подложке при $T = 0$ такая пленка, очевидно, имела бы гексагональную решетку, период которой плавно уменьшался бы при уплотнении пленки. Однако на поверхности кристалла, как уже было отмечено глубина потенциального рельефа составляет $(10^{-1}—1)$ эв, в связи с чем даже при комнатных температурах адатомы будут располагаться преимущественно в минимумах потенциального рельефа в эквивалентных адсорбционных центрах (по крайней мере, при небольших покрытиях). Структура этой решетки определяется симметрией соответствующей грани кристалла. Основное состояние и термодинамику такой пленки можно описать моделью решеточного газа с парным взаимодействием, чему соответствует изинговский гамильтониан

$$\mathcal{H} = -q_0 \sum_{\alpha} n_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{aa}^{\alpha\beta} n_{\alpha} n_{\beta}; \quad (11)$$

здесь q_0 — энергия адсорбции изолированного атома; $n_\alpha = 1$, если узел α заполнен и $n_\alpha = 0$, если узел пуст; $U_{aa}^{\alpha\beta}$ определяется выражениями (8) или (8'); $\langle n_\alpha \rangle = \Theta$ — степень покрытия поверхности (в плотном монослое $\Theta = 1$). Качественные особенности структурных переходов в решеточном газе с отталкивательным взаимодействием можно выявить на примере одномерной модели¹⁶⁷. Очевидно, что основное состояние свободной цепочки отталкивающихся друг от друга частиц соответствует их упорядоченному расположению с периодом, уменьшающимся при увеличении концентрации. Поместим эту цепочку в периодическое внешнее поле бесконечно большой амплитуды с единичным периодом. Если взаимодействие частиц друг с другом конечно ($\sum_{\alpha \neq \beta} U_{aa}^{\alpha\beta} < \infty$), все они окажутся на дне каких-либо ям. При концентрациях $\Theta = 1/m$, где m — целое число, энергия цепочки, отсчитанная от дна ям, не изменится; при всех же прочих концентрациях она возрастет, так как некоторым частицам придется передвинуться, а исходное состояние обладало минимальной энергией. Возникает вопрос о структуре при промежуточных концентрациях. При

$$\frac{1}{m+1} < \Theta < \frac{1}{m}$$

можно было бы распределить частицы большими кусками структур с периодами m и $m + 1$, подбрав их длину так, чтобы средняя концентрация равнялась Θ . Однако такое распределение оказывается энергетически менее выгодным, чем при максимальном перемешивании указанных ячеек. Так, при $\Theta = 1/[m + (1/2)]$ это соответствует чередованию ячеек типа $1/m$ и $1/(m + 1)$, т. е. структуре с двумя атомами в ячейке $2m + 1$. Энергию произвольной периодической структуры с периодом l и с s частицами в элементарной ячейке, взаимодействующими по закону $U_{aa}^{\alpha\beta} \sim r^{-k}$, можно представить в виде¹⁶⁷

$$E \sim \frac{1}{2} l^{-k} \sum_{i,j=1}^s \left[\zeta \left(k, \frac{|x_i - x_j|}{l} \right) + \zeta \left(k, 1 - \frac{|x_i - x_j|}{l} \right) \right], \quad (12)$$

где $\zeta(k, v)$ — обобщенная дзета-функция Римана ($\zeta(k, 0) = 0$), $0 \leqslant x_i \leqslant l$ — целочисленные координаты частиц, отсчитанные от начала элементарной ячейки. Анализ выражения (12) показывает, что энергия цепочки является непрерывной функцией Θ с изломами в каждой рациональной точке*). Это означает, что при увеличении средней концентрации переход от структуры $1/(m + 1)$ к структуре $1/m$ осуществлялся бы при $T = 0$ через бесконечное число последовательных фазовых переходов. В этих структурных переходах участвуют структуры с как угодно большими периодами, причем при малом изменении энергии происходит сильная перестройка структуры**). Фазы с концентрацией, близкой к $\Theta = 1/m$, например, при $\Theta = s/(sm + 1)$ ($s \gg 1$), можно рассматривать как состоящие из антифазных доменов. Это означает, что после s ячеек фазы $1/m$ происходит сбой фазы, и следующие s ячеек сдвинуты на один период внешнего поля. С границей между доменами связана дополнительная энергия ($\sim 1/m^{k+1}$); кроме того, сами эти дефекты отталкиваются друг от друга. Поэтому при $T = 0$ даже очень редкие дефекты упорядочива-

*.) Аналогичный вид имеет зависимость поверхностной энергии двумерного кристалла от ориентации грани¹⁶⁸.

**) В работе¹⁶⁹ показано, что энергия подобных структур возрастает при перестановке любого атома. Однако таким свойством обладает любая периодическая структура, поэтому вопрос о выборе периодической структуры с минимальной энергией в¹⁶⁹ не решен.

ются, что и соответствует образованию периодических структур с большим периодом.

В двумерном случае при $T = 0$ картина переходов аналогична рассмотренной выше с той особенностью, что необходимо учитывать симметрию потенциального рельефа и энергию «углов» при перемешивании фаз (наряду с «поверхностной» энергией). Простейшие структуры можно выявить, рассматривая взаимодействие лишь ограниченного числа ближайших соседей, причем реализация конкретных структур зависит от соотношения между энергиями взаимодействия различных соседей. В недавно появившейся работе¹⁷⁰ исследовано основное состояние (11) для двумерных решеток различной симметрии с учетом взаимодействия нескольких соседей (см. также¹²⁷).

Рассмотрим теперь ситуацию при $T > 0$. В истинно одномерном случае флуктуации разрушают порядок, хотя следы существования упорядоченной структуры можно обнаружить в соответствующих максимумах корреляционной функции. В двумерной решеточной системе при малых температурах «выживает» конечное число структур с не очень большим периодом. Дело в том, что дальний порядок поддерживается взаимодействием на расстояниях порядка периода, а при температурах больших энергии такого взаимодействия наступает разупорядочение (в первую очередь, естественно, структур с большим периодом). Однако если температура меньше энергии ближних взаимодействий, порядок не может исчезнуть вовсе. Например, при $\Theta \approx 1/m$ сверхструктура, образуемая границами антифазных доменов, разрушается при некоторой температуре, хотя внутри доменов сохраняется упорядочение, поддерживаемое ближним взаимодействием. К сожалению, точные результаты получены только для случая взаимодействия ближайших соседей в некоторых плоских решетках¹⁷¹. С увеличением концентрации адатомов при достаточно низких температурах происходит последовательная смена структур посредством фазовых переходов, род которых связан с симметрией чередующихся фаз. При фазовом переходе I рода, когда фазы разделены в пространстве, их симметрия может быть любой, однако при переходе II рода на изменение симметрии в критической точке накладываются определенные ограничения^(1c0), § 139). В частности, при $T > 0$ переход из одной упорядоченной фазы в другую может, в принципе, происходить через промежуточную неупорядоченную фазу. Наконец, при постоянной концентрации с повышением температуры пленка может испытывать полиморфное превращение, т. е. переходить из одной упорядоченной фазы в другую, а затем переходить в неупорядоченное состояние (см. ниже). Теория этих превращений находится в начальной стадии. Многие вопросы не ясны даже качественно.

Аналогичные явления рассматривались в теории упорядочивающихся сплавов замещения и внедрения, например, в растворах водорода в металлах¹¹⁰. Развитые там подходы основываются на методе самосогласованного поля, который, по-видимому, не вполне пригоден для анализа структурных переходов в рассматриваемом случае, хотя бы потому, что в интересной области малых температур, строго говоря, нет области, далекой от точки фазового перехода. Переходы следуют один за другим при близких концентрациях адатомов.

Выше мы описали структурные превращения в монослое отталкивающихся частиц с парным взаимодействием. Существенно, что в такой системе при достаточно низкой температуре однородность пленки сохраняется при любых покрытиях. Для гладкой подложки это утверждение очевидно, а для периодического потенциального рельефа однородность, по-видимому, достигается за счет структур с большими периодами. (Отметим, что

последнее обстоятельство не описывается теорией самосогласованного поля).

Несмотря на многочисленные исследования структуры заряженных пленок дифракционными методами и даже наблюдения дифракционных картин от двух различных структур одновременно (см., например,⁸⁸), конденсация пленок в литературе обсуждалась только в связи с классическими адсорбционными опытами¹⁵⁶, в которых между адсорбированными молекулами действуют силы притяжения. Считалось, что заряженные пленки должны скиматься при увеличении покрытия, оставаясь однородными. Однако, как показал один из авторов¹⁷², учет взаимной деполяризации (т. е. непарности взаимодействия) адатомов приводит к возможности конденсации пленки при достаточно большой поляризуемости частиц. Явление обусловлено тем, что при достаточно большой плотности пленки увеличение покрытия и связанное с ним увеличение электрического поля, создаваемого адатомами, более существенно сказывается на уменьшении дипольного момента частиц, чем на их расталкивании. Разбиение пленки на разреженную и плотную фазы приводит к большему выигрышу в энергии за счет разреженной фазы, чем к проигрышу за счет более плотной.

Теория такого перехода была развита как в модели классических диполей с линейной поляризуемостью¹⁷², так и в более реалистичной модели, в которой электронные состояния описывались гамильтонианом Андерсона с учетом электростатического взаимодействия адатомов¹²⁶. Граница двухфазной области на фазовой диаграмме определяется уравнением

$$T = -\Theta(1-\Theta)\frac{\partial^2 E}{\partial \Theta^2}, \quad (13)$$

где E — внутренняя энергия пленки в расчете на один узел, Θ — степень покрытия. Так как дифференциальная теплота адсорбции $q \sim -\partial E / \partial \Theta$, то из (13) следует, что конденсация возможна в той области покрытий, где $d\theta/d\Theta > 0$. В рамках изученных моделей условием наличия конденсации является большая поляризуемость адатомов, что соответствует требованию, чтобы квазиуровень адатомов был не слишком широк и располагался поблизости от уровня Ферми. В работах^{126, 127, 172} получены критерии существования двумерной конденсации в пленках на гранях с квадратной симметрией, а также показано, что учет потенциального рельефа подложки может существенно усложнить фазовые диаграммы таких пленок, приводя к наличию нескольких двухфазных областей.

б) Экспериментальные данные

К настоящему времени наиболее обширные сведения об атомной структуре адсорбированных пленок получены с помощью методов дифракции медленных электронов (ДМЭ) и автоионной микроскопии (АИМ). Мы не будем подробно описывать здесь эти методы, которым посвящены специальные обзоры и монографии (по ДМЭ см.^{166, 173–175}, по АИМ^{112, 176}). Ограничимся лишь несколькими замечаниями. В методе ДМЭ используются электроны с энергией 10–100 эВ (длина волн де Бройля $\sim 1–4 \text{ \AA}$). Получаемые с их помощью электронограммы формируются на нескольких ближайших к поверхности слоях атомов. Ширина когерентности электронов в современных низковольтных электронографах составляет обычно $\sim 10^2 \text{ \AA}$ (именно такую область поверхности электрон «охватывает» при дифракции). По этой причине метод ДМЭ обладает сравнительно слабой чувствительностью к несовершенствам строения поверхности. На данном этапе, когда основные усилия направлены на изучение того, как зависит

тип образующейся двумерной решетки от кристаллической симметрии поверхности и природы адсорбционной связи, это можно считать скорее достоинством, чем недостатком. В большинстве работ до сих пор сведения о структуре пленок получались путем анализа геометрии электронограмм при качественном учете соотношения интенсивностей различных дифракционных отражений. Строго говоря, такой анализ позволяет определить лишь симметрию поверхностной решетки, и потому для построения вероятной модели пленки приходится привлекать дополнительные данные — о характере связи, потенциальном рельфе поверхности, концентрации атомов и т. д. В последние годы в результате успехов в развитии динамической теории ДМЭ появилась возможность производить более корректную расшифровку дифракционных картин на основе количественного анализа интенсивностей рефлексов. Сейчас уже для многих систем получены полные данные о структуре, т. е. данные о составе элементарной поверхностной ячейки и взаимном расположении атомов в ней (см. обзор этих работ в ^{177, 178}).

Достоинством метода АИМ является то, что он дает о процессах на поверхности более прямую информацию, чем дифракционный метод. Кроме того, его применение оказывается весьма плодотворным в области самых малых степеней покрытия, которая плохо поддается исследованиям с помощью метода ДМЭ. Однако круг исследуемых в АИМ объектов ограничен материалами, способными выдерживать без разрушения электрические поля $\sim (2-5) \cdot 10^8$ в/см.

В последнее время интенсивно развивается метод, основанный на изучении упругого рассеяния ионов поверхностью ¹⁷⁷⁻¹⁸². Этот метод позволяет исследовать в первую очередь ближний порядок в расположении атомов на поверхности. Отметим, что рассеяние электронов проводимости на поверхности металлических кристаллов также оказывается чувствительным к ее структурному состоянию ^{183, 184}.

Что касается структуры чистых поверхностей металлов, то имеющиеся данные свидетельствуют о том, что поверхностный слой большинства металлических кристаллов сохраняет в плоскости поверхности трансляционную симметрию, присущую объему. Известно лишь небольшое число исключений (некоторые грани кристаллов золота, палладия, иридия и платины ¹⁸⁵). В этом смысле металлы существенно отличаются от полупроводников, для которых образование на поверхности специфической структуры («реконструкция» поверхности) наблюдается очень часто ¹⁸⁶.

Межплоскостное расстояние, отсчитываемое вдоль нормали к поверхности, может отличаться в приповерхностной области металлических кристаллов примерно на 10% от своего значения в объеме (см., например, ¹⁸⁷ и работы, цитированные в этой статье). Среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний поверхностных атомов (по нормали к поверхности) в 1,5—2 раза больше, чем в объеме ^{185, 188}.

Как уже было сказано, основными факторами, определяющими тип атомной структуры субмонослоиной пленки, являются природа адсорбционной связи и атомное строение подложки. Рассмотрим с этой точки зрения структуру пленок, наиболее характерные для систем различного класса. При этом мы используем наиболее употребительный сейчас способ обозначений поверхностных структур, предложенный Вуд ¹⁸⁹. Обозначение $(N \times M)$ соответствует такой решетке, период которой в одном направлении в N раз, а в другом — в M раз больше, чем период подложки. Индекс r перед скобкой (иногда опускаемый) обозначает, что элементарная ячейка является примитивной, а индекс c — что ячейка центрированная. Наличие азимутального поворота решетки пленки относительно подложки отмечается после скобок буквой R с указанием угла поворота в градусах.

Перед изложением экспериментальных результатов по структурным превращениям в адсорбционных системах различных типов сделаем следующее замечание. Структура пленок, так же как и описанные выше электронное состояние адатомов, их теплота адсорбции и работа выхода пленки, определяется характером взаимодействия адатомов с подложкой и друг с другом. Как уже говорилось, эти взаимодействия в адсорбированных пленках достаточно сложны. Не удивительно, что фазовые диаграммы в рассматриваемых системах могут иметь очень сложный вид⁹⁵. Двумерная кристаллография оказывается более богатой, чем трехмерная. Например, у массивного Li известны лишь две кристаллические модификации, а Li

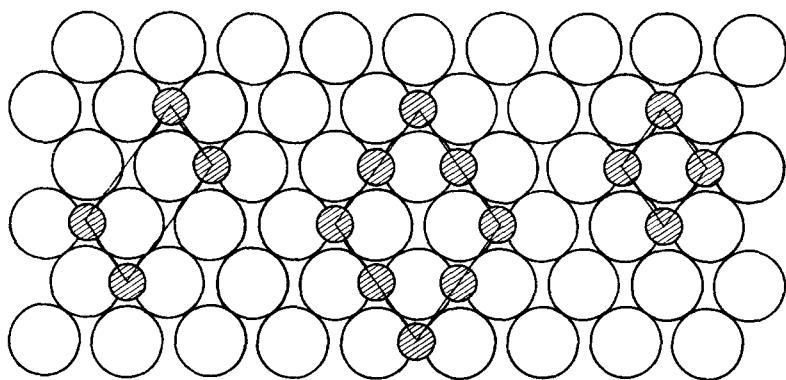


Рис. 8. Геометрия двумерных решеток, образуемых при адсорбции кислорода на грани (110) вольфрама¹⁹⁷.

на одной только грани W (112) образует при 77 °К восемь различных упорядоченных структур¹³³. Однако при анализе разнообразного экспериментального материала можно выделить две простые ситуации: 1) при наличии притяжения (дальнего ван-дер-ваальса или близкодействующего обменного) происходит конденсация в двумерные островки; 2) при наличии отталкивания (связанного с поляризацией адатома либо с сильной полярностью связи) пленка более или менее однородно сжимается при увеличении покрытия, проходя через последовательность упорядоченных структур. Возможен и фазовый переход первого рода, обусловленный деполяризацией¹⁷².

При адсорбции на металлах атомов инертных газов в большинстве случаев основную роль играет диполь-дипольное взаимодействие адатомов, обусловленное их сильной поляризацией у поверхности¹⁹⁰. Вследствие изотропного дальнодействующего отталкивания ($U_{aa} \sim r^{-3}$) при малых степенях покрытия образуются сплошные пленки с большим межатомным расстоянием и решеткой, согласованной с подложкой. Таковы, например, структуры Ir (001)–(5 × 3) Xe¹⁹¹, Ir (001)–(5 × 3) Kr¹⁹². При $\Theta \rightarrow 1$ согласование с подложкой в общем случае теряется из-за возрастания взаимодействия между адатомами¹ и образуются гексагональные монослои (исключение составляют случаи псевдоморфизма при близких значениях периодов решеток адсорбата и подложки). На других подложках, например, на графите, поляризация адатомов мала, и пленка формируется главным образом при участии ван-дер-ваальсовых сил, которые являются притягивающими и изотропными ($U_{aa} \sim r^{-6}$). В этом случае после достижения некоторой критической концентрации дву-

мерного газа в пленке начинается фазовый переход I рода — происходит рост двумерных островков со структурой, согласованной или не согласованной с подложкой в зависимости от соотношения между U_{aa} и U_{an} .

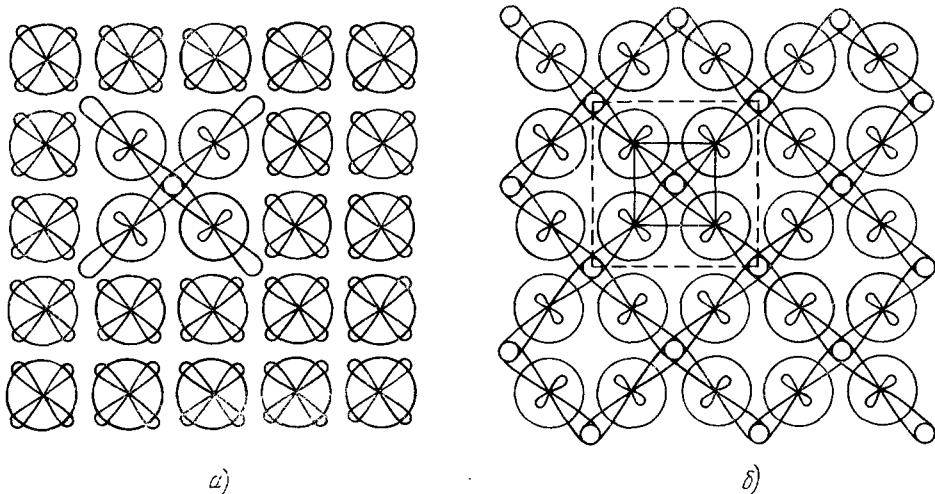


Рис. 9. Образование структуры $c\ (2 \times 2)$ атомов водорода на грани (100) вольфрама по Тамму и Шмидту¹⁹⁸.

а) Свободные поверхностные атомы вольфрама (большие кружки) имеют по 4 симметрично расположенные $5d$ -орбитали. При адсорбции атома водорода (малый кружок) происходит гибридизация $5d$ -и $6s$ -орбиталей и появляются выделенные адсорбционные центры. б) Полностью сформированная структура $c\ (2 \times 2)$. Сплошной линией показана ячейка вольфрама (1×1), штриховой — ячейка $c\ (2 \times 2)$.

Например, при помощи метода ДМЭ установлено, что ксенон на базисной грани графита конденсируется в островки, имеющие структуру $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ ^{193, 194}. Аналогичные переходы в пленках азота на базисной грани графита обнаружены с помощью метода дифракции нейтронов¹⁹⁵.

Интересные результаты получены при исследовании субмонослоистых пленок гелия на грани (0001) графита^{161, 165, 196}. На основе данных о температурной зависимости теплоемкости этих пленок построена фазовая диаграмма, на которой имеются области двумерного газа, согласованных с подложкой упорядоченных фаз ($\Theta = 0,2 - 0,3$), жидкости и, наконец, при $\Theta \rightarrow 1$ — «твёрдой» двумерной пленки, не согласованной по структуре с подложкой. Теплоемкость несогласованных пленок изменяется при низких T пропорционально T^2 , как это и предсказывает теория Дебая для двумерного кристалла.

При адсорбции неметаллов основную роль играет ковалентная компонента связи. Для систем рассматриваемого типа характерно образование серий согласованных с подложкой структур. Поверхностные структуры весьма специфичны и зависят от числа и направленности свободных орбиталей подложки и адсорбата¹⁹⁷⁻²⁰⁴. Для примера на рис. 8 показаны структуры, образуемые кислородом на грани $W(110)$.

Для объяснения геометрии подобных двумерных решёток Тамм и Шмидт¹⁹⁸ привлекли квантовохимические представления о структуре орбиталей подложки. Например, адатом водорода вызывает на грани $W(100)$ такую перестройку орбиталей, что среди первоначально равнозначенных адсорбционных центров появляются энергетически более выгодные, соответствующие решётке $c\ (2 \times 2)$ (рис. 9). Атомы водорода размещаются по узлам этой решётки и взаимодействуют через гибридные $5d6s$ орбитали

вольфрама. Островки фазы c (2×2) разрастаются по мере добавления адсорбата, и лишь после покрытия этой фазой всей поверхности заполняются места с меньшей энергией связи. Фазовая диаграмма этой системы описывается в рамках модели решеточного газа на подложке с двумя типами центров адсорбции и притяжением между адатомами, рассмотренной одним из авторов¹⁷².

Эйнштейн и Шриффер¹⁰⁹ более детально рассмотрели взаимодействие адатомов через подложку. Они обнаружили, что при определенном

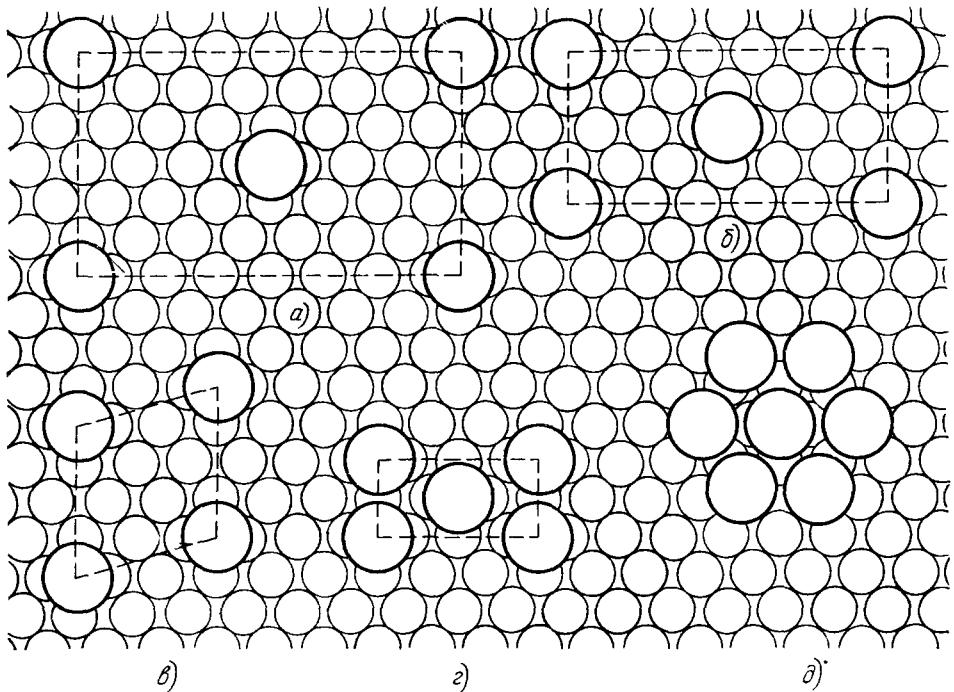


Рис. 10. Двумерные решетки атомов стронция на грани (110) вольфрама:
а) с (7×3), б) с (6×2), в) с (5×2), г) с (3×1), д) гексагональная с плавно изменяющимся периодом⁹⁵.

соотношении параметров адсорбата и подложки взаимодействие ближайших соседей на грани кубического монокристалла может быть отталкивательным, а вторых, третьих и четвертых — притягательным, что объясняет образование структур c (2×2), p (2×2) и c (4×2), часто наблюдаемых в экспериментах с неметаллами^{185, 199}.

В ряде случаев адатомы неметаллов обладают заметным отрицательным зарядом, например, йод на вольфраме²⁰⁵, сера и кислород на различных металлах^{206–210}. Возникающие решетки при не слишком больших покрытиях типичны для адатомов с диполь-дипольным отталкиванием (см. раздел а) гл. 4).

Необходимо отметить, что при рассмотрении адценек с ковалентным типом связи довольно часто высказываются предположения о том, что атомы подложки существенно смешаются из своих прежних положений и перемещиваются с атомами адсорбата, образуя специфические поверхностные соединения. Такая адсорбция названа реконструктивной^{186, 211}. Однако надежной информации о реконструктивной адсорбции на метал-

лах недостаточно, а выводы разных авторов нередко противоречат друг другу (см., например, ^{154, 182, 212}). По-видимому, выяснение этого вопроса — дело недалекого будущего.

Фазовые переходы в пленках с ковалентной связью сопровождаются существенными изменениями свойств системы — теплоты адсорбции, работы выхода и др. ^{138, 154}. Например, в работах ^{213, 214} путем одновременного исследования поверхностной ионизации и термоэмиссии обнаружена двумерная конденсация в пленках углерода на Ir (111). Оказывается, что в состоянии двумерного газа углерод повышает работу выхода иридия с 5,8 до 6,0 эв, а в состоянии двумерного кристалла (вероятно, имеющего структуру графита) понижает работу выхода до 4,8 эв. Одновременно сильно изменяется и каталитическая активность поверхности.

При адсорбции атомов металлов связь с подложкой, как уже отмечалось, обеспечивается несколькими основными компонентами — ионной, металлической (делокализованные электроны) и ковалентной (локализованные электроны). Если полярность связи велика, то важнейшим фактором, влияющим на структуру пленок, является диполь-дипольное отталкивание адатомов. Это особенно характерно для адатомов щелочных и щелочноземельных элементов на различных металлах ^{81, 88, 92, 95, 97}. В этом случае при малых Θ формируются решетки с большими периодами, причем адатомы занимают на подложке идентичные адсорбционные центры (рис. 10). Для наблюдения таких структур в упорядоченном состоянии подложку необходимо охлаждать до достаточно низких температур ^{88, 95}.

Анализ наблюденных структур позволяет заключить, что на плотноупакованных гранях взаимодействие адатомов при малых покрытиях близко к изотропному, хотя некоторый вклад может вносить и анизотропное взаимодействие адатомов через подложку ¹⁷⁰.

По мере роста степени покрытия адсорбаты с сильно полярной связью формируют все более плотные решетки, согласованные с подложкой, затем нониусные и, наконец, в общем случае, — несогласованные решетки (на гладких гранях — гексагональной симметрии) с плавно уменьшающимся периодом (рис. 10, 11). Образование несогласованных структур является энергетически выгодным: действительно, на этой стадии теплота адсорбции в первом слое значительно больше, чем во втором. Упаковка первого монослоя продолжается до тех пор, пока теплота адсорбции, постепенно уменьшаясь в результате отталкивательного взаимодействия адатомов,

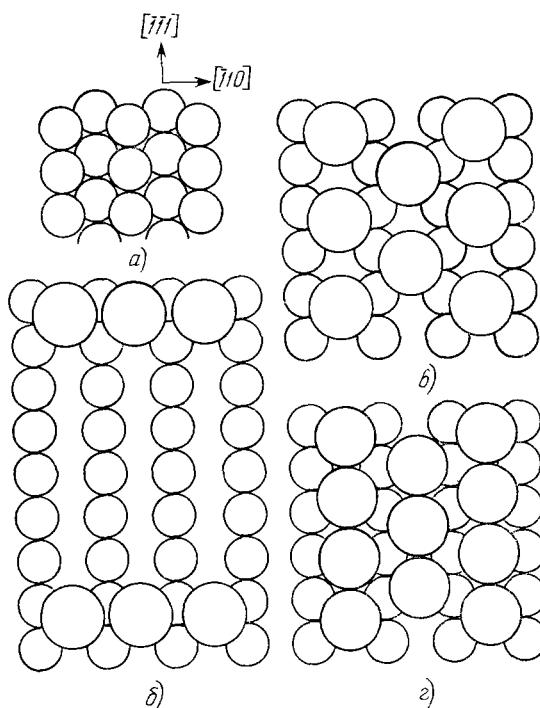


Рис. 11. Двумерные решетки атомов стронция на грани (112) вольфрама.
а) Чистая грань (112), б) структура (1 × 7), в) структура с (2 × 2), г) одномерно-несогласованная структура первого слоя ⁹⁶.

не приблизится к теплоте адсорбции во втором слое *). Кратчайшее межатомное расстояние в плотном монослое нередко бывает на 10—15% меньше, чем в массивном адсорбате^{81, 97}. Обычно область существования несогласованных структур тем шире, чем больше дипольный момент адатомов. Например, для цезиевых пленок на W (110) эта область, зарегистрированная при $T = 77^{\circ}\text{K}$, простирается от $\Theta = 0,46$ до $\Theta = 1$ ⁸¹.

Переходы между согласованными структурами в пленках с отталкиванием осуществляются в соответствии с представлениями, развитыми в разделе а) гл. 4. Пленка постепенно уплотняется при увеличении Θ , оставаясь макроскопически однородной, а на электронограммах рефлексы первой структуры размываются (промежуточные структуры расплавлены), либо расщепляются и смешаются (промежуточные структуры с большими периодами), пока не оказываются в узлах обратной решетки новой структуры²⁰⁰. Как уже отмечалось выше, при сильном отталкивании адатомов могут образовываться несогласованные решетки, период которых плавно уменьшается при увеличении степени покрытия.

При тщательных измерениях работы выхода при низких температурах в последние годы обнаружены изломы на зависимостях работы выхода от степени покрытия, которые коррелируют со структурными переходами в пленке.

Пожалуй, стоит отметить особо весьма своеобразное взаимодействие адатомов на гранях с резко анизотропным атомным рельефом, таких, как грань (112) ОЦК-решетки и (110) ГЦК-решетки. Эти грани построены из параллельных плотноупакованных рядов атомов, разделенных «бороздками» атомной глубины. На таких поверхностях атомы металлов и неметаллов образуют структуры с ярко выраженным одномерным характером. Укажем для примера Na на Ni (110)⁹⁷. В области покрытий $1/6 < \Theta < 1/4$ атомы Na заполняют на поверхности каждый второй желобок, а внутри желобка с ростом степени покрытия происходит упорядоченное чередование ячеек фазы $\Theta = 1/3$ и фазы $\Theta = 1/2$. Не менее удивительным оказывается поведение кислорода на той же грани¹⁹⁷. Здесь уже в области $1/2 < \Theta < 2/3$ сами ряды атомов кислорода, расположенные в желобках одинаковым образом, распределяются по поверхности в некоторой последовательности, так что решетка пленки представляет собой смесь ячеек структур, соответствующих $\Theta = 1/2$ и $\Theta = 2/3$. Отметим, что к обеим указанным системам непосредственно применима одномерная модель, разработанная в разделе а) гл. 4. Дело в том, что даже слабое боковое взаимодействие может сохранить одномерный порядок при конечных температурах. Вместе с тем на поверхностях с бороздчатой атомной структурой взаимодействие адатомов носит резко анизотропный характер^{89, 96, 97, 133}, поэтому наряду с общими закономерностями, связанными с отталкиванием между адатомами в одном направлении, наблюдаются специфические особенности в каждой системе подобного типа. (см., например, рис. 11).

В последние годы в пленках с сильной полярной связью (например, щелочные и щелочноземельные элементы на тугоплавких металлах) обнаружено большое число фазовых переходов I рода^{88, 92, 93, 95, 96, 133, 215, 217}. В процессе фазового перехода покрытие становится пятнистым, а на электронограмме существуют рефлексы от двух фаз, причем с ро-

*) В итоге такой плотноупакованный монослой оказывается напряженным — сжатым в плоскости поверхности. Это, в частности, находит проявление в характере поверхности диффузии из полислойных покрытий. При этом на переднем крае диффузионного распределения образуется не плотный монослой, а более разреженная фаза⁹².

стом средней степени покрытия рефлексы от разреженной фазы затухают, а от более плотной становятся ярче. Обнаруживается и неоднородность работы выхода по поверхности, а измеряемая на опыте средняя работа выхода линейно зависит от среднего покрытия. В интервалах гомогенности пленки теплота адсорбции существенно уменьшается с ростом покрытия (рис. 12), что указывает на отталкивательное взаимодействие между адатомами. Областям же фазового перехода I рода соответствуют участки плато на кривой зависимости теплоты адсорбции от степени покрытия. Совокупность экспериментальных фактов согласуется с теорией деполяризационного фазового перехода в пленке отталкивающихся частиц¹⁷², описанной в разделе а) гл. 4.

Выше речь шла об изменениях структуры пленок различной природы при изменении степени покрытия и $T = \text{const}$. Если же повышать температуру при постоянной степени покрытия, то в пленках наблюдаются полиморфные превращения и (или) переходы порядок — беспорядок.

Эти переходы изучаются с помощью методов ДМЭ^{88, 92, 96, 218, 219}, автоэмиссионной микроскопии^{220, 221}, поверхностной ионизации²¹⁴, ядерного магнитного резонанса²²², а также путем исследования температурной зависимости теплопемкости адпленок^{161, 196}. Такие исследования позволяют получать сведения о взаимодействии адсорбированных частиц.

Например, закономерности разупорядочения пленок натрия на грани (110) вольфрама согласуются с представлением о том, что взаимодействие между адатомами натрия при малых покрытиях носит характер диполь-дипольного отталкивания^{88, 223}. Получены также данные о взаимодействии атомов водорода^{218, 224} и кислорода^{201, 219} на гранях кристалла вольфрама.

Разупорядочение субмонослойных пленок гелия на графите, согласованных по структуре с подложкой, удается описать на основе двумерной модели Изинга^{161, 196}. При покрытиях, близких к плотному монослою, пленки гелия некогерентны с подложкой и расплываются постепенно в некотором интервале температур (а не резко, как в трехмерном случае). Авторы^{161, 165, 196} объясняют это тем, что в несогласованных пленках, как и предсказывает теория^{158, 160}, дальний порядок отсутствует, а имеется лишь более или менее протяженный ближний порядок.

Даже этот небольшой перечень полученных в последние годы результатов показывает, что исследование фазовых переходов в адсорбированных пленках является сейчас одним из наиболее интересных направлений в физике поверхности.

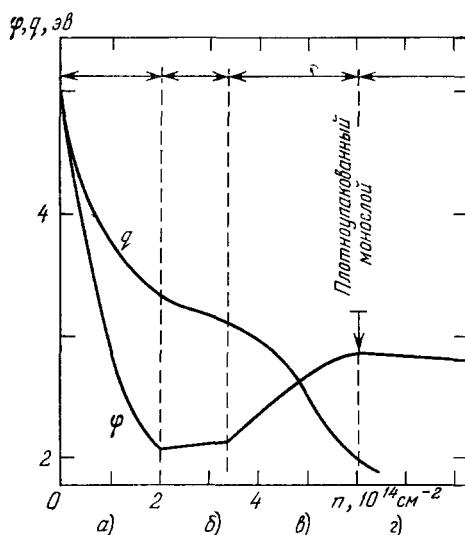


Рис. 12. Корреляция работы выхода, теплоты адсорбции и структурных превращений в пленке бария на грани (110) молибдена⁹².

φ — работа выхода, q — теплота адсорбции, n — поверхностная концентрация адатомов бария. Стрелками указаны области существования структур: а) однофазная область, заканчивающаяся структурой (2×3) , б) область сосуществования двух структур (2×3) и (2×2) , в) однофазная область (тексагональная структура с плавно уменьшающимся периодом), г) заполнение второго монослоя.

В связи с обсуждением двумерных фазовых переходов кратко остановимся на вопросе о динамике установления равновесного состояния пленок. Равновесие достигается за счет миграции адатомов, характеризуемой энергией активации q_M . Как показывают модельные расчеты^{200, 224}, равновесие пленки практически устанавливается после того, как каждый адатом совершил примерно 10 миграционных прыжков на поверхности. Зная величину q_M , можно оценить температуру T_M , при которой такое число скачков будет совершено в течение заданного промежутка времени. С другой стороны, упорядочение пленки в принципе возможно лишь при $T < T_c$, где $T_c \approx \mathcal{E}_0$ — критическая температура перехода порядок — беспорядок (\mathcal{E}_0 — энергия взаимодействия ближайших соседей в пленке). Очевидно, что на гранях с глубоким потенциальным рельефом (большим q_M) возможна ситуация, когда $T_c < T_M$, так что для достижения равновесного упорядоченного состояния в этом случае может потребоваться очень длительное время.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физика адсорбции переживает в настоящее время период бурного развития. Например, годичное число публикаций, посвященных исследованию структуры адсорбированных пленок одним только методом ДМЭ, увеличилось с нескольких статей в 50-е годы до 200—250 в настоящее время.

Заметно возросло и число теоретических работ, посвященных явлениям на поверхности. Получен ряд важных результатов, относящихся к теории взаимодействия адатомов с подложкой и друг с другом, фазовых превращений в пленках, динамической теории дифракции медленных электронов и т. д. Тем не менее обширная информация, накопленная в последние 10—15 лет, сейчас только начинает находить достоверные объяснения. Многие явления не поняты даже качественно. Несколько более понятной представляется сейчас ситуация с пленками щелочных и щелочноземельных элементов на тугоплавких металлах (сюда же можно отнести и пленки благородных газов на металлах). В этих системах существенную роль играет электростатическое отталкивание между адатомами, которое приводит к общим для различных конкретных систем закономерностям, хотя и в них наблюдается множество особенностей, специфических для каждой адсорбционной системы. В еще большей степени последнее замечание относится к пленкам неметаллов. На наш взгляд можно, однако, ожидать в недалеком будущем достижения более высокого уровня понимания процессов, происходящих на поверхности твердых тел. С одной стороны, стимулом в развитии экспериментальных исследований должны служить успехи, которые эти исследования способны обеспечить в таких областях техники, как эмиссионная электроника, микроэлектроника, катализ, вакуумная техника, выращивание кристаллов, защита металлов от коррозии и многих других. С другой стороны, несмотря на сложность и многообразие взаимодействий, существенных для описания явлений, происходящих в адсорбированных пленках, теоретиков должно привлекать обилие разнообразной и тонкой информации, позволяющее проверять модели не только по конечному результату, но и по промежуточным зависимостям величин, участвующих в расчете, от измеряемых на опыте параметров. Теории адсорбции еще предстоит пройти путь, пройденный, например, теорией твердого тела.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова, Москва
Институт физики АН УССР,
Киев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. Gurney, Phys. Rev. **47**, 479 (1935).
2. K. Wojciechowski, Progr. Surf. Sci. **1** (pt. 1), 65 (1971).
3. J. R. Schrieffer, J. Vac. Sci. and Technol. **9**, 561 (1972).
4. T. B. Grimley, Progr. Surface and Membrane Sci. **9**, 71 (1975).
5. J. W. Gadzuk, Surf. Phys. Mater. **2**, 339 (1975).
6. S. K. Lyo, R. Gomer, in: Topics in Applied Physics, v. 4, Ed. R. Gomer, N.Y., Springer-Verlag, 1975.
7. J. W. Gadzuk, Surface Sci. **6**, 133 (1967).
8. J. W. Gadzuk, Phys. Rev. **B1**, 2110 (1970).
9. J. W. Gadzuk, J. K. Hartmann, T. N. Rhodin, ibid. **B4**, 241 (1971).
10. A. J. Bennett, L. M. Falcov, ibid. **151**, 512 (1966).
11. T. B. Grimley, Proc. Phys. Soc. **90**, 751, 776 (1967).
12. D. M. Edwards, D. M. Newns, Phys. Lett. **A24**, 236 (1967).
13. D. M. Newns, Phys. Rev. **178**, 1123 (1969); Phys. Lett. **A33**, 43 (1970).
14. P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
15. T. B. Grimley, in: Molecular Processes on Solid Surfaces, Ed. E. Drauglis et al., N.Y., McGraw-Hill, 1969, p. 299.
16. T. B. Grimley, J. Vac. Sci. and Technol. **8**, 31 (1971).
17. J. R. Schrieffer, R. Gomer, Surface Sci. **25**, 315 (1971).
18. B. J. Thorpe, ibid. **33**, 306 (1972).
19. A. J. Bennett, B. McCarron, R. P. Messmer, Phys. Rev. **B3**, 1397 (1971); Surface Sci. **24**, 191 (1971).
20. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. **A276**, 238 (1963).
21. D. M. Newns, Phys. Rev. Lett. **25**, 1575 (1970).
22. A. Madhukar, Phys. Rev. **B8**, 4458 (1973).
23. J. P. Muskat, J. Phys. **C8**, 425 (1975).
24. J. W. Gadzuk, in: The Structure and Chemistry of Solid Surfaces, Ed. G. Somorjai, N.Y., J. Wiley, 1969, p. 43-1.
25. M. Remy, J. Chem. Phys. **53**, 2487 (1970).
26. K. F. Wojciechowski, Acta Phys. Polon. **33**, 363 (1968).
27. A. Bagchi, M. Cohen, Phys. Rev. **B9**, 4103 (1974).
28. R. H. Paulson, J. R. Schrieffer, Surface Sci. **48**, 329 (1975).
29. P. Hohenberg, W. Kohl, Phys. Rev. **B136**, 864 (1964).
30. W. Kohl, L. J. Shamm, ibid. **A140**, 1133 (1965).
31. N. D. Lang, ibid. **B4**, 4234 (1971).
32. S. C. Ying, J. R. Smith, W. Kohl, ibid. **B11**, 1483 (1975).
33. N. D. Lang, A. R. Williamson, Phys. Rev. Lett. **34**, 531 (1975).
34. F. Cyrot-Lackmann, F. Ducastelle, Phys. Rev. **B4**, 2406 (1971).
35. M. B. Гомоюнова, ЖТФ **46**, 1137 (1976).
36. E. W. Plummer, R. D. Young, Phys. Rev. **B1**, 2088 (1970).
37. J. W. Gadzuk, E. W. Plummer, Rev. Mod. Phys. **45**, 487 (1973).
38. J. M. Baker, D. E. Eastman, J. Vac. Sci. and Technol. **10**, 223 (1973).
39. C. R. Brundle, Surface Sci. **48**, 99 (1975).
40. B. Feuerbacher, ibid. **47**, 115.
41. H. D. Hagstrom, G. E. Becker, J. Chem. Phys. **54**, 1015 (1971).
42. G. E. Becker, H. D. Hagstrom, J. Vac. Sci. and Technol. **10**, 264 (1973).
43. H. D. Hagstrom, ibid. **12**, 7 (1975).
44. О. Д. Протопопов, в кн. Обзоры по электронной технике, сер. «Технология электровакуумных приборов», вып. 16 (195), М., Изд-во АН СССР, сер. «Неорганические материалы», № 12, 2121 (1971).
45. А. Ю. Митягин, Н. Я. Череваткий, В. Ф. Дворянкин, Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы», № 12, 2121 (1971).
46. C. C. Chang, Surface Sci. **25**, 53 (1971).
47. J. C. Riviere, Contemp. Phys. **15**, 513 (1973).
48. L. A. Harris, J. Vac. Sci. and Technol. **11**, 23 (1974).
49. C. R. Brundle, ibid., p. 242.
50. E. N. Sickafus, ibid., p. 299.
51. J. O. Porteus, W. H. Faith, Phys. Rev. **B8**, 491 (1973); **B12**, 2097 (1975).
52. C. B. Duke, U. Landmann, ibid. **B8**, 505 (1973).
53. R. L. Gerlach, J. Vac. Sci. and Technol. **8**, 599 (1971).
54. R. L. Park, J. E. Houston, ibid. **10**, 176 (1973).
55. И. Б. Боровский, Е. Я. Комаров, УФН **115**, 145 (1975).
56. К. Зигбай и др., Электронная спектроскопия, М., «Мир», 1971.
57. J. T. Yates, N. E. Erickson, Surface Sci. **44**, 489 (1974).
58. D. Menzel, J. Vac. Sci. Technol. **12**, 313 (1975).
59. R. G. Greenler, J. Chem. Phys. **44**, 310 (1966); **50**, 1963 (1969).
60. J. Anderson, G. M. Rubloff, M. A. Passler, P. J. Stiles, Phys. Rev. **B10**, 2401 (1974).

61. R. C. O'Hanley, D. K. Burge, *Surface Sci.* **48**, 214 (1975).
 62. I. Ratajczukowa, *ibid.* **48**, 549 (1975).
 63. Н. В. Милешкина, И. Л. Сокольская, *ФТТ* **5**, 2501 (1963).
 64. Л. Н. Добрецов, *ФТТ* **7**, 3200 (1965).
 65. C. B. Duke, M. E. Alferei, *J. Chem. Phys.* **46**, 923 (1967).
 66. C. J. Powell, *Surface Sci.* **44**, 29 (1974).
 67. J. W. Gadzuk, *Phys. Rev. B10*, 5030 (1974).
 68. W. F. Egelhoff, D. L. Pergg, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 93 (1975).
 69. B. J. Waclawski, T. V. Vorburger, R. J. Stein, *J. Vac. Sci. and Technol.* **12**, 301 (1975).
 70. B. J. Waclawski, E. W. Plummer, *ibid.* **10**, 292 (1973).
 71. E. W. Plummer, J. W. Gadzuk, R. D. Young, *Sol. State Comm.* **7**, 487 (1969).
 72. D. E. Eastman, W. D. Grobman, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 177 (1973).
 73. B. Feuerbacher, M. R. Adriaens, *Surface Sci.* **45**, 553 (1974).
 74. B. J. Waclawski, E. W. Plummer, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 783 (1972).
 75. B. Feuerbacher, B. Fitton, *ibid.* **29**, 786 (1972).
 76. B. Feuerbacher, B. Fitton, *Phys. Rev. B8*, 4890 (1973).
 77. F. Forstmann, J. Pendry, *Zs. Phys.* **235**, 69, 75 (1970).
 78. V. Heine, *Japan. J. Appl. Phys., Suppl.* **2** (pt. 2), 679 (1974).
 79. Л. Н. Добрецов, М. В. Гомоюнова, Эмиссионная электроника, М., «Наука», 1966, гл. IV.
 80. В. М. Гаврилюк, А. Г. Наумовец, А. Г. Федорус, *ЖЭТФ* **51**, 1332 (1966).
 81. A. G. Fedorus, A. G. Naumovets, *Surfface Sci.* **21**, 426 (1970).
 82. В. Б. Воронин, А. Г. Наумовец, А. Г. Федорус, *Письма ЖЭТФ* **15**, 523 (1972).
 83. C. Parageorgopoulos, J. Chen, *J. Vac. Sci. and Technol.* **9**, 570 (1972).
 84. В. К. Медведев, А. И. Якивчук, *ФТТ* **17**, 14 (1975).
 85. В. К. Медведев, А. И. Якивчук, *ФТТ* **16**, 981 (1974).
 86. R. Blaszczyszyn, M. Blaszczyszyn, R. Meclewski, *Surface Sci.* **51**, 396 (1975).
 87. Е. В. Клименко, В. К. Медведев, *ФТТ* **10**, 1986 (1968).
 88. В. К. Медведев, А. Г. Наумовец, А. Г. Федорус, *ФТТ* **12**, 375 (1970).
 89. J. M. Chen, C. A. Parageorgopoulos, *Surface Sci.* **26**, 499 (1971).
 90. В. К. Медведев, Т. П. Смерека, *ФТТ* **15**, 1641 (1973).
 91. В. К. Медведев, Т. П. Смерека, *ФТТ* **16**, 1599 (1974).
 92. A. G. Fedorus, A. G. Naumovets, Yu. S. Vedula, *Phys. Stat. Sol. a13*, 445 (1972).
 93. В. К. Медведев, Т. П. Смерека, *ФТТ* **15**, 724 (1973).
 94. Yu. S. Vedula, Yu. M. Koporev, V. K. Medvedev, A. G. Naumovets, T. P. Smereka, A. G. Fedorus, in: Proc. of 3rd Intern. Conference on Thermionic Electrical Power Generation. Jülich, BRD, 1972, p. 1353.
 95. О. В. Канаш, А. Г. Наумовец, А. Г. Федорус, *ЖЭТФ* **67**, 1818 (1974).
 96. В. К. Медведев, А. И. Якивчук, *УФЖ* **20**, 1900 (1975).
 97. R. L. Gerlach, T. N. Rhodin, *Surface Sci.* **17**, 32 (1969); **19**, 403 (1970).
 98. D. A. Gorodetskij, A. N. Knyshev, *ibid.* **40**, 636 (1973).
 99. В. М. Гаврилюк, А. Г. Наумовец, *ФТТ* **5**, 2792 (1963).
 100. L. W. Swanson, R. W. Strayer, F. M. Charbonnier, *Surface Sci.* **2**, 177 (1964).
 101. Е. В. Клименко, А. Г. Наумовец, *ФТТ* **13**, 33 (1971).
 102. Е. В. Клименко, А. Г. Наумовец, *ФТТ* **15**, 3273 (1973).
 103. K. Beosome, H. Wagner, *Phys. Rev. B8*, 4597 (1973).
 104. R. Smoluchowski, *ibid.* **60**, 661 (1941).
 105. M. Domke, J. H. Block, M. Drechsler, *Surface Sci.* **51**, 451 (1975).
 106. T. Grimley, S. Walker, *ibid.* **14**, 395 (1969).
 107. J. Friedel, *Nuovo Cimento, Suppl.* **7**, 287 (1958).
 108. А. М. Габович, Э. А. Пашинский, *ФТТ* **18**, 377 (1976).
 109. T. Einstein, J. R. Schrieffler, *Phys. Rev. B7*, 3629 (1973).
 110. А. Г. Хачатуров, Теория фазовых превращений и структура твердых растворов, М., «Наука», 1974.
 111. S. L. Cunningham, *Le Vide* **28**, 167, 171 (1973).
 112. Э. Мюллер, Т. Цонь, Автоионная микроскопия, М., «Металлургия», 1972.
 113. G. Ehrlich, F. G. Hudde, *J. Chem. Phys.* **44**, 1039 (1966).
 114. W. R. Graham, G. Ehrlich, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1407 (1973); **32**, 1309 (1974).
 115. D. W. Bassett, *Surface Sci.* **23**, 240 (1970).
 116. D. W. Bassett, D. R. Tice, *ibid.* **40**, 499 (1973).

117. D. W. Bassett, *ibid.* 53, 74 (1975).
118. T. T. Tsong, *Phys. Rev. B6*, 417 (1972).
119. T. T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.* 31, 1207 (1973).
120. T. Sakata, S. Nakamura, *Japan. J. Appl. Phys.* 14, 943 (1975).
121. Б. С. Агейкин, Ю. Г. Птушинский, Б. П. Полозов, *ФТТ* 12, 221 (1970).
122. I. Langmuir, *Phys. Rev.* 22, 357 (1923).
123. A. J. Bennett, *J. Chem. Phys.* 49, 1340 (1968).
124. J. P. Muskat, D. M. Newns, *Sol. State Comm.* 11, 737 (1972).
125. J. P. Muskat, D. M. Newns, *J. Phys. C7*, 2630 (1974).
126. Л. А. Большов, А. П. Напартович, *ЖЭТФ* 64, 1404 (1973).
127. Л. А. Большов, Автографат кандидатской диссертации, М., Ин-т теор. физики им. Л. Д. Ландау АН СССР, 1973.
128. E. P. Gutfopoulos, J. D. Levine, *J. Appl. Phys.* 33, 67 (1962).
129. J. D. Levine, E. P. Gutfopoulos, *Surface Sci.* 1, 171, 225, 349 (1964).
130. E. P. Gutfopoulos, D. Steiner, Report of 27th Annual Conference on Physical Electronics, MIT, Cambridge, USA, 1967, p. 169.
131. N. S. Rasmussen, C. Warner, *J. Appl. Phys.* 35, 2589 (1964).
132. H. E. Albrecht, *Phys. Stat. Sol. a9*, 125 (1972).
133. V. K. Medvedev, A. G. Naumovets, T. P. Smereka, *Surface Sci.* 34, 368 (1973).
134. E. Bauer, H. Ropra, G. Todd, F. Bonczek, *J. Appl. Phys.* 45, 5164 (1974).
135. E. Bauer, F. Bonczek, H. Ropra, G. Todd, *Surface Sci.* 53, 87 (1975).
136. Н. И. Ионов, М. А. Митцев, *ФТТ* 17, 1607 (1975).
137. В. М. Гаврилюк, УФЖ 4, 734 (1959).
138. J. C. Tracy, *J. Chem. Phys.* 56, 2736, 2748 (1972).
139. J. C. Tracy, R. W. Palmberg, *ibid.* 51, 4852 (1969).
140. Д. А. Городецкий, Ю. П. Мельник, А. А. Ясько, УФЖ 12, 649 (1967).
141. J. B. Taylor, I. Langmuir, *Phys. Rev.* 44, 423 (1933).
142. N. D. Lang, W. Kohn, *ibid. B3*, 1215 (1971).
143. Г. Н. Шуппе, в кн. Эмиссионная электроника, Рязань, «Московский рабочий», Рязанское отделение, 1974, с. 3.
144. K. F. Wojsiechowski, *Surface Sci.* 55, 246 (1976).
145. A. U. MacRae, K. Müller, J. J. Landier, J. Morrison, J. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* 22, 1048 (1969).
146. S. Andersson, U. Jostell, *Surface Sci.* 46, 625 (1974).
147. Z. Sidorski, *Acta Phys. Polon.* A42, 437 (1972).
148. Ю. С. Ведула, А. Г. Наумовец, УФЖ 18, 1000 (1973).
149. А. В. Гарнов, Н. А. Горбатый, Б. И. Карапачев, Изв. АН СССР сер. физ. 35, 341 (1971).
150. В. Б. Воронин, *ФТТ* 9, 2242 (1967).
151. В. Б. Воронин, А. Г. Наумовец, Изв. АН СССР, сер. физ. 35, 355 (1971).
152. Я. П. Зингерман, В. А. Ищук, *ФТТ* 8, 912 (1966).
153. R. J. Estepur, J. Anderson, W. Danforth, *Surface Sci.* 4, 286 (1966).
154. Д. А. Городецкий, Ю. П. Мельник, Изв. АН СССР, сер. физ. 35, 1064 (1971).
155. В. Н. Шредник, Радиотехн. и электрон. 5, 1208 (1960).
156. Н. К. Адам, Физика и химия поверхности, М.—Л., Гостехиздат, 1947.
157. Я. де Бур, Динамический характер адсорбции, М., ИЛ, 1962.
158. R. E. Peierls, Ann. Inst. Henri Poincaré 5, 1771 (1935).
159. Л. Д. Ландау, *ЖЭТФ* 7, 627 (1937); то же: Собрание трудов т. 1, М., «Наука», 1969, с. 253.
160. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., «Наука», 1964, гл. XV.
161. Дж. Дэш, Физ. низких темп. 1, 839 (1975).
162. B. Jancovic, *Phys. Rev. Lett.* 19, 20 (1967).
163. S. C. Ying, *Phys. Rev. B3*, 4160 (1971).
164. А. С. Долгов, *ФТТ* 7, 2037 (1973).
165. J. G. Dash, *Progr. Surface and Membrane Sci.* 7, 95 (1973).
166. R. J. Estepur, E. G. MacRae, *Surface Sci.* 25, 1 (1971).
167. Л. А. Большов, А. М. Дыхне, А. П. Напартович, в кн. XV Всесоюзная конференция по эмиссионной электронике. Краткие содержания докладов, т. 1, Киев, ИФ АН УССР, 1973, с. 6.
168. Л. Д. Ландау, в «Сборнике, посвященном 70-летию академика А. Ф. Иоффе», М.—Л., Изд. АН СССР, 1950, с. 44; то же: Собрание трудов, т. 2, М., «Наука», 1969, с. 119.
169. U. Gademann, *Ann. d. Phys. (Lpz.)* 26, 283 (1971).

170. М. Кабураги, Ё. Канамори, Japan J. Appl. Phys., Suppl. 2 (pt. 2), 145 (1974).
171. С. Домб, Adv. Phys. 9, 149 (1960).
172. Л. А. Большов, ФТТ 13, 1679 (1971).
173. В. Ф. Дворянкин, А. Ю. Митягин, Кристаллография 12, 1112 (1967).
174. С. В. Duke, Adv. Chem. Phys. 27, 1 (1974).
175. J. B. Pendry, Low Energy Electron Diffraction, Lnd., Academic Press, 1974.
176. E. W. Müller, T. T. Tsong, Progr. Surface Sci. 4 (pt. 1), 1 (1973).
177. T. N. Rhodin, D. S. Y. Tong, Phys. Today 28 (10), 23 (1975).
178. P. M. Marcus, J. E. Demuth, D. W. Jepsen, Surface Sci. 53, 501 (1975).
179. H. Niehus, E. Bauer, ibid. 47, 222 (1975).
180. E. Taglauer, W. Heiland, ibid., p. 234.
181. D. V. Morgan, Contemp. Phys. 16, 221 (1975).
182. H. H. Brongersma, J. B. Theeten, Surface Sci. 54, 519 (1976).
183. А. Ф. Андреев, УФН 105, 113 (1971).
184. А. А. Харламов, О. А. Панченко, И. Н. Яковкин, ЖЭТФ 71, 930 (1976).
185. G. A. Somorjai, H. H. Fagrell, Adv. Chem. Phys. 20, 215 (1971).
186. J. J. Lander, Surface Sci. 1, 125 (1964).
187. A. Ignatiev, F. Jones, H. D. Shih, D. W. Jepsen, P. M. Marcus, Phys. Rev. B11, 4787 (1975).
188. D. Cheng, R. Wallis, M. Megerle, G. Somorjai, ibid. B12, 5599 (1975).
189. E. A. Wood, J. Appl. Phys. 35, 1306 (1964).
190. P. W. Palmberg, Surface Sci. 25, 598 (1971).
191. A. Ignatiev, A. V. Jones, T. N. Rhodin, ibid. 30, 573 (1972).
192. A. Ignatiev, T. N. Rhodin, S. Y. Tong, ibid. 42, 37 (1974).
193. J. J. Lander, J. Morrison, ibid. 6, 1 (1967).
194. H. M. Kramer, J. Suzanne, ibid. 54, 659 (1976).
195. J. K. Kjems, L. Passell, H. Taub, J. G. Dash, Phys. Rev. Lett. 32, 724 (1974).
196. M. Bretz, J. G. Dash, D. C. Hickernell, E. O. McLean, O. E. Vuckles, Phys. Rev. A8, 1589 (1973).
197. L. H. Germer, J. W. May, Surface Sci. 4, 452 (1966); 7, 430 (1967).
198. P. W. Tamm, L. D. Schmidt, J. Chem. Phys. 51, 5352 (1969).
199. G. A. Somorjai, F. Z. Szalkowski, ibid. 54, 389 (1971).
200. G. Ertl, J. Küppers, Surface Sci. 21, 65 (1970).
201. G. Ertl, M. Plancher, ibid. 48, 364 (1975).
202. Д. А. Городецкий, А. А. Ясько, ФТТ 13, 1298 (1971).
203. Б. А. Бойко, Д. А. Городецкий, А. А. Ясько, ФТТ 15, 3145 (1973).
204. А. Игнатьев, F. Jones, D. W. Jepsen, P. M. Marcus, Phys. Rev. B11, 4780 (1975).
205. J. J. Lander, J. Morrison, Surface Sci. 17, 469 (1969).
206. J. Oudar, J. Vac. Sci. and Technol. 9, 657 (1972).
207. M. Kostelitz, J. L. Domange, J. Oudar, Surface Sci. 34, 431 (1973).
208. G. Berthier, M. Perdereau, J. Oudar, ibid. 36, 225.
209. J. E. Demuth, T. N. Rhodin, ibid. 45, 249 (1974).
210. I. Szumerska, M. Lipski, J. Catalysis 41, 197 (1976).
211. L. H. Germer, A. U. McBae, J. Appl. Phys. 33, 2923 (1962).
212. E. Bauer, Techn. Met. Res. 2 (pt. 2), 559 (1969).
213. Э. Я. Зандберг, А. Я. Тонтегоде, Ф. К. Юсифов, ЖТФ 41, 2420, (1971).
214. Э. Я. Зандберг, ЖТФ 44, 1809 (1974).
215. Э. Я. Зандберг, Е. В. Рутъков, А. Я. Тонтегоде, Письма ЖТФ 1, 741 (1975).
216. Э. Я. Зандберг, Н. Д. Потехина, Е. В. Рутъков, А. Я. Тонтегоде, ibid., с. 805.
217. В. К. Медведев, В. Н. Погорелый, А. И. Якивчук, Письма ЖЭТФ 24, 489 (1976).
218. P. J. Estrup, цит. в ²⁴ сборник, р. 19—1.
219. J. C. Buchholz, M. G. Lagally, Phys. Rev. Lett. 35, 442 (1975).
220. В. Н. Шредник, Г. А. Одышария, Изв. АН СССР, сер. физ. 33, 536 (1969).
221. О. Л. Голубев, Г. А. Одышария, В. Н. Шредник, ibid. 35, 345 (1971).
222. R. J. Rollefson, Phys. Rev. Lett. 29, 410 (1972).
223. В. В. Гейченко, В. В. Кочелаап, УФЖ 20, 1328 (1975).
224. G. Douen, G. Ertl, M. Plancher, J. Chem. Phys. 62, 2957 (1975).