

СОБСТВЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ В АДСОРБИРОВАННЫХ МОНОСЛОЯХ

Г.В.Уймин

Рассмотрены структурные нерегулярности монослоев на поверхности с глубоким потенциальным рельефом при концентрациях адатомов близких к $1/3$ и $1/6$.

Физика поверхностных явлений в последнее время привлекает особое внимание исследователей, в частности, раздел ее, касающийся свойств адсорбированных монослоев. В настоящей работе рассматриваются свойства монослоев адсорбированных атомов (адатомов) на плотноупакован-

ной грани (011) объемно-центрированного кристалла типа вольфрама. Подробную информацию о таких рода системах можно найти в обзоре [1].

Структура субмонослойного покрытия зависит от нескольких факторов: энергии взаимодействия адатомов, их концентрации, периодического потенциального рельефа подложки и температуры.

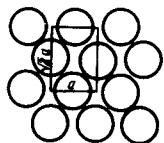


Рис. 1. Расположение атомов вольфрама грани (011). Постоянная решетки a принята за единицу длины. За единицу энергии взята энергия взаимодействия адатомов, раздвинутых на единичное расстояние

Взаимодействие адатомов в рассматриваемом случае имеет характер диполь-дипольного отталкивания. Происхождение его нетрудно понять. Щелочной атом, садясь на поверхность, отдает свой внешний электрон в зону проводимости металла. За счет электростатического изображения формируется диполь, ориентированный по нормали к поверхности. Энергия взаимодействия адатомов двумерно-изотропна и убывает с расстоянием r , как r^{-3} . Без учета взаимодействия "монослой-подложка" адатомы образовали бы правильную треугольную решетку с межатомным расстоянием, определяемым их концентрацией. Очевидно, что такая решетка несоизмерима со структурой грани (011) W . Потенциальный рельеф такой поверхности схематически показан на рис.1. Если он "мелок" в сравнении с энергией взаимодействия адатомов, правильная треугольная решетка слегка модулируется периодичностью подложки. Если же рельеф "глубокий"¹⁾, адатомы заполняют потенциальные ямы, а расположение занятых ям регулируется взаимодействием адатомов. Оптимальную конфигурацию заполненных ям нетрудно определить с помощью численного расчета (см. [3]), если концентрация адатомов c , т.е. отношение их числа M_a к числу минимумов потенциального рельефа поверхности подложки N , равна p^{-1} (p — целое число). В этом случае элементарная ячейка решетки монослоя содержит один атом, а ее площадь в единицах площади элементарной ячейки поверхности равна p . При других концентрациях $c = m/n$ ($m < n$ — целые числа) оптимальная конфигурация монослоя должна соответствовать регулярной решетке, по крайней мере, с m адатомами в элементарной ячейке. Структуры такого рода являются соизмеримыми со структурой поверхности подложки.

Экспериментально методом дифракции медленных электронов наблюдаются (см. обзор [1]) при $c \gtrsim 1/3$ несогласованные (правильные треугольные), а также некоторые простейшие согласованные структуры с $p = 3, 4, 6, 9, 12, 21$. Не будем останавливаться на вопросе, почему не наблюдаются структуры с остальными p , а рассмотрим, как устроен монослой при концентрациях, близких к $1/3$ и $1/6$. В этих случаях периодические согласованные структуры конечно же могут существовать, однако элементарная ячейка при этом содержит много атомов. Образование же решеток с большими элементарными ячейками требует довольно низ-

¹⁾ О критерии того, "мелок" потенциальный рельеф или "глубок" см. [2].

ких температур, которые экспоненциально увеличивают время миграции адатомов по поверхности. Естественными в таких ситуациях становятся простейшие согласованные структуры с дефектами. Ими могут быть вакансии в решетке адатомов, адатомы, заполняющие свободные минимумы потенциального рельефа (будем в дальнейшем называть их просто дефектами), "двойники", границы зерен и др. Способ расчета энергии вакансионно-дефектной (ниже используется сокращение "В-Д") структуры приводятся ниже.

Взаимодействие адатомов в монослое равно

$$E = 1/2 \sum_{i \neq j} |r_i - r_j|^{-3}, \quad (1)$$

где r_i - координата заполненной ямы в периодической согласованной структуре. Все расстояния, а также энергия обезразмерены (см. примечание к рис.1). Мы задаемся вполне определенной концентрацией, не совпадающей с $1/p$ ($p = 3,6$), тем самым определяя разность числа вакансий M_v и дефектов M_d :

$$M = |M_v - M_d|, \quad (2)$$

$$c = p^{-1} \pm M/N. \quad (3)$$

Знак плюс в (3) соответствует дефектной структуре, минус - вакансионной. Энергия монослоя с концентрацией, близкой к $1/p$, такова:

$$E(c) = E(c = p^{-1}) + M_v \epsilon_v + \sum_{\alpha} M_d^{(\alpha)} \epsilon_d^{(\alpha)} + E_{ВЗ}. \quad (4)$$

Суммирование по α -типу дефекта - возникло в (4) из-за того, что в периодической решетке с одним адатомом на элементарную ячейку возможно существование нескольких типов дефектов и только один тип вакансий. Энергия взаимодействия таких систем равна

$$E_{ВЗ} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} |r_i^{(v)} - r_j^{(v)}|^{-3} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} |r_i^{(d)} - r_j^{(d)}|^{-3} - \sum_{i, j} |r_i^{(v)} - r_j^{(d)}|^{-3}. \quad (5)$$

Энергия одиночных вакансий ϵ_v и дефектов ϵ_d считались численно. Данные приведены в таблице:

c	1/3		1/6	
	-	1	2	3
$\epsilon_v + \epsilon_d^{(\alpha)}$	3,159	1,803	1,728	1,795

Отметим здесь несколько главных особенностей В-Д структур.

Первая - очевидно из (5), что два однотипных объекта, например, вакансии, отталкиваются. Однако, при сближении они могут образовать связанные состояния с помощью В-Д пары. При этом эффективная энергия взаимодействия вакансий становится отрицательной. Такие вакансионные "молекулы" характерны для монослоев с концентрацией адато-

мов, близкой к 1/3. Несколько простейших "молекул" показаны на рис.2. Следует отметить тенденцию к образованию длинных "молекул".

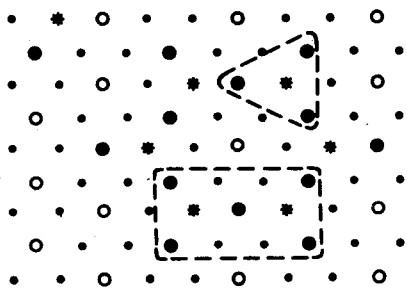


Рис. 2. Схематически показаны: "ямки" потенциального рельефа (●); регулярная структура, соответствующая $C = 1/3(0)$; вакансии (○); дефекты (*). Шестивакансионная "молекула", свернутая в кольцо, образует зародыш фазы с $C = 1/4$. Также выделены двух- и трехвакансионная молекулы. Их энергии связи равны: $\epsilon_{2v} - 2\epsilon_v = -0,128$, $\epsilon_{3v} - (\epsilon_{2v} + \epsilon_v) = -0,102$

При других концентрациях, а особенно при c , близких к 1/6, одиночные вакансии не связываются в "молекулы", а "одеваются" (как в случае полярона) в "шубу" из В-Д пар. Так, вакансия изображенная на рис.3, содержит в основном состоянии 17 пар, а энергия ее при добавлении последующих пар меняется весьма медленно:

$$E(n+1) - E(n) \approx 3,3 \cdot 10^{-6}, \quad (6)$$

где $E(n)$ — энергия вакансии, одетой n В-Д парами. Средняя длина такой вакансии огромна: $\sim 10^6 T$, T — обезразмеренная температура.

Я намеренно рассмотрел только случаи концентраций, близких к 1/3 и 1/6. В них наиболее ярко проявляются коллективные свойства вакансий и дефектов.

Свойства монослоев с подобными дефектами можно проверять в экспериментах, подобных [4], по диффузии субмонослойных покрытий. Так, "молекулы" диффундируют слабо, в то время, как длинная вакансия (рис.3) должна мигрировать весьма быстро.

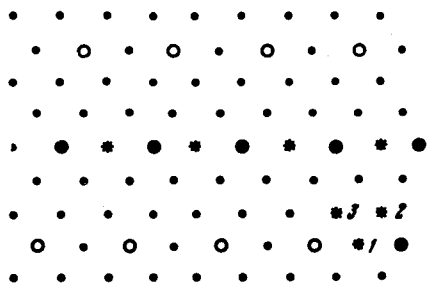


Рис. 3. $C = 1/6$. Обозначения те же, что и на рис. 2. Показана вакансия, содержащая четыре В-Д пары, а также три типа дефектов

Подробности о свойствах монослоев с дефектами можно будет найти в последующих публикациях.

Институт теоретической физики
им. Л.Д.Ландау
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
21 июня 1979 г.

Литература

- [1] Л.А.Большов, А.Л.Напартович, А.Г.Наумовец, А.Г.Федорус. УФН, 122, 125, 1977.
- [2] В.Л.Покровский, А.Л.Талапов. ЖЭТФ, 75, 1151, 1978.
- [3] V.L.Pokrovsky, G.V.Uimin. J. Phys. C., 11, 3535, 1978.
- [4] Ю.С.Ведула, А.Т.Лобурец, А.Г.Наумовец. Письма в ЖЭТФ, 28, 258, 1978.
-