



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •  
• МОСКВА •  
• КРАСНОДАР •  
2016



Г. Г. ВЛАДИМИРОВ

# ФИЗИКА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

*РЕКОМЕНДОВАНО*

*Ученым советом Санкт-Петербургского  
государственного университета в качестве учебного пособия  
для студентов направлений подготовки «Физика»,  
«Прикладные математика и физика»,  
«Радиофизика»*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ · МОСКВА · КРАСНОДАР  
2016

ББК 22.37я73

В 57

**Владимиров Г. Г.**

**В 57** Физика поверхности твердых тел: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2016. — 352 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

**ISBN 978-5-8114-1997-5**

В пособии рассматриваются особенности физико-химических свойств, возникающих вследствие образования поверхности. Приводятся данные по термодинамике поверхности и равновесной структуре кристаллов. Подробно рассматриваются изменения атомной структуры на поверхности — релаксация, реконструкция, фасетирование, а также механизмы, отвечающие за структурную перестройку. Большое внимание уделено трансформации электронной структуры — причинам возникновения поверхностных состояний и особенностям поверхностной зоны Бриллюэна. Рассмотрены кинетика адсорбции, анализируются силы, приводящие к физической и химической адсорбции, электронная структура адсорбирующихся частиц, их связь с поверхностью, поверхностная диффузия и реакции на поверхности. Представлены механизмы роста тонких пленок и особенности проводимости в них.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки «Физика», «Прикладная математика и физика», «Радиофизика» и другим физико-математическим и техническим направлениям, а также для аспирантов, соискателей и научных сотрудников, специализирующихся в области физики и химии поверхности, физики наноструктур.

**ББК 22.37я73**

**Рецензенты:**

*В. Ф. АГЕКЯН* — доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой физики твердого тела Санкт-Петербургского государственного университета; *А. С. ШУЛАКОВ* — доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой электроники твердого тела Санкт-Петербургского государственного университета.

**Обложка**

*Е. А. ВЛАСОВА*

*Охраняется законом РФ об авторском праве.  
Воспроизведение всей книги или любой ее части  
запрещается без письменного разрешения издателя.  
Любые попытки нарушения закона  
будут преследоваться в судебном порядке.*

© Издательство «Лань», 2016

© Г. Г. Владимиров, 2016

© Издательство «Лань»,

художественное оформление, 2016



## ПРЕДИСЛОВИЕ

**Ф**изика поверхности твердых тел, сформировавшаяся как особый раздел в результате работ Ирвина Ленгмюра, в настоящее время приобрела особое значение в связи с развитием таких направлений, как микро- и наноэлектроника, разработкой катализаторов нового поколения, созданием избирательно действующих лекарственных препаратов и т. п. Разнообразные электронные, атомные и молекулярные процессы на межфазовых границах, на поверхностях играют огромную, иногда решающую роль в явлениях гетерогенного катализа, адсорбции, коррозии, в явлениях на поверхностях биологических систем, влияют на механические свойства.

Это обстоятельство выдвигает на первый план проблемы изучения явлений, имеющих место на межфазовых границах. XXI век — век неоднородных, контрастных систем. В XX веке были достигнуты огромные успехи в понимании свойств твердых тел. Разработаны и широко используются устройства и приборы, кардинально изменившие среду нашего существования, наши представления. Во многом это связано с созданием полупроводниковых, микроэлектронных устройств, работа которых основана на использовании процессов, происходящих на границе между контрастными по своим свойствам материалами. В настоящее время в связи с прогрессирующей миниатюризацией систем многократно возрастает значение явлений на поверхности раздела.

Важная роль пограничных явлений требует от специалистов, работающих в области физики и химии контактирующих систем, четкого понимания особенностей свойств пограничной области. Поверхность твердого тела, граничащая с вакуумом, является простейшей моделью межфазовой границы, процессы, происходящие на ней, имеют много общего с тем, что происходит на контакте разных материалов.

Пособие основано на курсе лекций, читаемых в течение уже многих лет в Санкт-Петербургском государственном университете. Его цель — дать начальные сведения о поверхностных явлениях. Невозможно в одном курсе рассмотреть все многообразие происходящего на границе с вакуумом. Поэтому приходится ограничиваться только основными моментами, к которым

можно отнести атомную и электроную структуру, адсорбцию чужеродных частиц, начальный этап формирования тонких пленок. Вопросы, связанные с явлениями в приповерхностных слоях, с образованием области объемного заряда должны быть предметом рассмотрения в других курсах. Также не обсуждаются методы исследований физико-химических свойств, которые были предметом целого ряда монографий, анализ которых широко представлен в имеющейся литературе. Считается, что слушатели достаточно знакомы с достоинствами и ограничениями этих методов.

Хочу выразить признательность профессорам М. А. Митцеву, А. С. Шулакову, В. Ф. Агекяну, Г. С. Жданову, взявшим на себя труд познакомиться с текстом пособия. Их ценные критические замечания и моральная поддержка способствовали завершению этой работы. За ошибки, неточности и прочие дефекты ответственность несу только я. Буду признателен за любые комментарии.

## ГЛАВА ПЕРВАЯ

# ВВЕДЕНИЕ

### 1.1. ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОВЕРХНОСТИ

**Ф**изические процессы на поверхности давно привлекали внимание и осознанно или неосознанно использовались человеком. Первое упоминание об этом содержится в клинописях, которые датируются правлением Хаммурапи в Вавилоне (XVIII в. до н. э.) [1]. Основываясь на поведении расплывающейся по воде пленки масла, пытались предсказать ход военных кампаний, течение болезни и т. д. — такая форма гадания известна как *лекомантия*.

В Древней Греции широко использовались древесный уголь и отбеливающие глины для очистки вина и осветления масел. Было известно, что морские волны можно успокоить, вылив масло. Попытку объяснить это предпринял в начале нашей эры еще Плиний Старший в своей знаменитой «Естественной истории» (Plinius “Natural history”).

Наибольший интерес всегда вызывали процессы, в той или иной степени связанные с сорбцией. *Сорбция* — поглощение каким-либо телом газов, паров или растворенных веществ (*sorbeo* — поглощение (*лат.*)). Сорбцию можно разделить на *абсорбцию* и *адсорбцию*. Под *абсорбцией* понимают поглощение вещества всем *объемом* поглощающего тела. Ее можно рассматривать как растворение извлекаемого из окружающей среды вещества в *абсорбенте* — твердом теле или жидкости. *Адсорбция* — концентрирование вещества из объема фаз на *поверхности раздела* между ними. Например, при контакте твердого тела с газом на границе раздела образуется слой молекул или их фрагментов, входящих в состав окружающей твердое тело среды. Основными участниками процесса адсорбции является вещество, которое адсорбируется — *адсорбат*, и тело, на поверхности которого происходит адсорбция — *адсорбент*.

Серьезные исследования адсорбции начались в конце XVIII века. К. В. Шееле (1773) и аббат Ф. Фонтана (1775) выполнили ряд работ, в которых была показана возможность поглощения газов древесным углем в объемах, значительно превышающих собственный объем. В 1785 г. Т. Е. Ловиц обнаружил сорбцию растворенных в жидкости веществ древесным углем и предложил использовать это явление для дезодорации (уничтожения запахов) и обесцвечивания растворов, в качестве антисептического средства,

в частности для очистки питьевой воды, спирта, фармацевтических препаратов. Позднее эта особенность была использована Н. Д. Зеленским при разработке противогАЗа.

Интерес к этой области науки усилился в XIX веке. Был выполнен ряд экспериментов, продемонстрировавших ускоряющее действие присутствия твердых тел на реакцию в растворах и газах (1818 г. — Л. Тенар, Г. Дэви; 1822 г. — И. В. Дёберейнер). Это явление было названо Берцелиусом *каталитическим* действием. Результаты этих исследований привлекли внимание Майкла Фарадея, больше известного работами в области электричества и магнетизма. Он обнаружил, что в присутствии губчатой платины реакция водорода и кислорода проходит при аномально низкой температуре. Им было показано, что крайне низкий коэффициент трения на поверхности льда при температуре ниже точки плавления может быть объяснен существованием квазижидкой пленки воды. Фарадеем была разработана качественная теория катализа, сохранившая свое значение по настоящее время. Наконец, в 1877 г. Дж. Гиббс опубликовал ставшую классической работу «Равновесие гетерогенных веществ», во второй части которой было дано описание термодинамики поверхностных явлений.

Начало XX века ознаменовалось фундаментальными исследованиями взаимодействия газов с твердыми телами И. Ленгмюра, заложивших основы физики и химии эмиссионных и адсорбционных явлений. Его работы окончательно показали, что наука о поверхности, о происходящих на ней процессах является специальной областью физики — *физикой поверхности*.

Интерес к изучению поверхностных явлений не ослабевает и в настоящее время. И это естественно, поскольку поверхность и происходящее на ней играют необычайно важную роль в природе. Примеры можно привести из любой области.

Очевидна роль адсорбции в обмене энергией между газом и поверхностью нашей планеты. Без этого была бы невозможна жизнь на Земле — температура атмосферы приближалась бы к абсолютному нулю. Не меньшее значение имеют адсорбционные процессы для формирования климата. Достаточно сказать, что с одного гектара водной поверхности (озеро) в умеренном климате испаряется 15 т воды за сутки. Интересно, что с той же площади лиственный лес (буковый) отдает в атмосферу в десятки раз больше — около 200 т [2]. Это явление играет огромную роль в почвообразовании, при эрозии.

Адсорбция является необходимым этапом в процессе обмена веществ между клеткой и внешней средой. Многие характеристики биологических мембран живой клетки определяются свойствами их поверхностей, общая площадь которых в организме человека достигает десятков тысяч квадратных метров [3].

Когезия (сцепление), адгезия (прилипание), смачивание, скольжение и трение, деформация, разрушение и диспергирование, рост кристаллов, формирование пленок, возникновение новых фаз в первоначально однородной среде — вот лишь небольшой перечень проблем, рассмотрение которых невозможно без учета процессов, происходящих на поверхностях и границах раздела фаз.





*Карл Вильгельм Шееле (Carl Wilhelm Scheele, 1742–1786).* Шведский химик, член Королевской шведской академии наук с 1775 г.



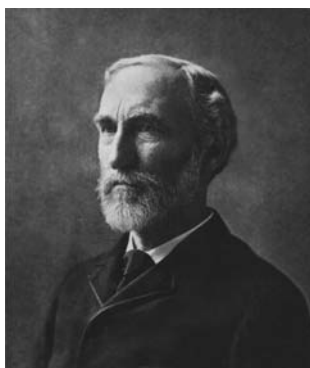
*Феличе Фонтана (Felice Fontana, 1730–1805).* Аббат, профессор физики в Пизе, затем директор музея во Флоренции



*Товий Егорович Ловиц (Иоганн Тобиас) (25.04.1757–17.12.1804).* Русский химик, академик Петербургской АН (с 1793 г.)



*Майкл Фарадей (Michael Faraday, 1791–1867).* Английский физик, член Лондонского королевского общества (1824) и множества других научных организаций, в том числе иностранный почетный член Петербургской академии наук (1830)



*Джозайя Уиллард Гиббс (Josiah Willard Gibbs, 1839–1903).* Американский физик-теоретик, один из основателей химической термодинамики и статистической механики



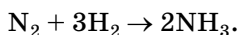
*Ирвинг Ленгмюр (Irving Langmuir, 1881–1957).* Американский химик, лауреат Нобелевской премии по химии (1932) «за открытия и исследования в области химии поверхностных явлений»

Коррозия — бич машиностроения, уносящая ежегодно более 10% выплавляемого металла, начинается с того, что на поверхности адсорбируются молекулы газа. В дальнейшем процесс усложняется, образуются слои оксида, на поверхности которых продолжается концентрирование чужеродных частиц, атомы кислорода и металла диффундируют навстречу друг другу, происходит наращивание коррозионного слоя. Научиться предотвращать адсорбцию означает справиться с проблемой ржавчины.

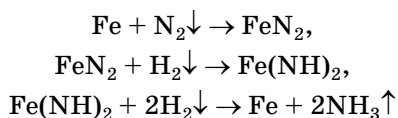
Большое влияние на прочность материалов оказывает *охрупчивание* — переход материала от вязкого состояния к хрупкому под влиянием изменений фаз, состава, в результате перераспределения дефектов кристаллического строения, примесных атомов или разных внешних воздействий. Одной из главных причин *зернограничного охрупчивания* является *сегрегация* примесей из объема на границе зерен (*segregatic* — отделение (лат.)). Даже при ничтожно малых концентрациях примесей в объеме за счет сегрегации их вследствие диффузии поверхность образцов может быть покрыта сплошным слоем чужеродных частиц.

В настоящее время десятки институтов работают над проблемой гетерогенного катализа. *Катализ* — изменение скорости химической реакции в присутствии веществ-*катализаторов*, многократно вступающих в промежуточное взаимодействие с участниками реакции, но неизменно восстанавливающих по окончании цикла свои свойства и состав. Различают гомогенный и гетерогенный катализ. При *гомогенном катализе* катализатор и реагирующее вещество образуют однородную систему. Например, окисление CO до CO<sub>2</sub> требует значительно меньших энергетических затрат в присутствии паров воды.

При *гетерогенном катализе* катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазовых состояниях и отделены границей раздела. Чаще всего катализатором является твердое тело, а реагирующие вещества находятся в газовой или жидкой фазе. Примером может служить синтез аммиака. Для образования молекулы должна быть осуществлена реакция.



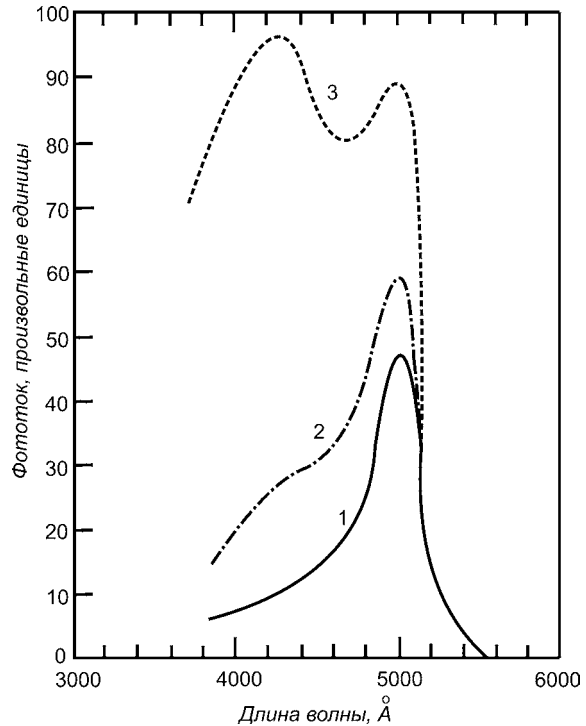
Реакция между молекулами азота и водорода значительно облегчается в присутствии железа. Процесс на элементарном уровне в деталях пока неизвестен. Есть основания полагать, что он идет по следующей схеме [4]:



( $\downarrow$  и  $\uparrow$  — адсорбция и десорбция соответственно).

Каталитические процессы, приводящие к резкому ускорению реакций и снижению энергетических затрат, к удешевлению продукции, широко используются в современной промышленности. Именно это обстоятельство стимулирует исследования адсорбции и химических реакций на поверхности твердых тел. Разработка эффективных катализаторов требует ясного понимания стадий, лимитирующих скорости и энергии процессов, знания наиболее активных мест на поверхности и роли физико-химических свойств материалов, изучения влияния адсорбирующихся частиц на характеристики катализаторов.

Следует отметить еще одну область знаний, где крайне необходимо понимание явлений, происходящих на поверхности, — *твердотельную электронику*.



**Рис. 1.1**  
Влияние влажности окружающей атмосферы на спектральную фотопроводимость кристаллов CdS [6]:

1 — 100%-ная влажность; 2 — 50%-ная влажность; 3 — вакуум  $10^{-2}$  мм рт. ст.

Особые свойства поверхности, а также адсорбция на ней чужеродных частиц способны придать новое качество полупроводниковым приборам, причем не всегда полезное. Так, возникающие при адсорбции на поверхности транзисторов инверсионные слои создают проводящие поверхностные каналы, что зачастую является причиной увеличения обратных токов и отсутствия их насыщения, причиной снижения пробивного напряжения. Анализ показывает, что причины выхода электронных схем из строя в 39% случаев связаны с поверхностными явлениями [5]. Спектральные характеристики фотоэлементов в значительной степени определяются рекомбинационными свойствами поверхности. В качестве примера на рисунке 1.1 приведены спектральные зависимости фотопроводимости кристаллов CdS при различной влажности атмосферы [6].

В результате воздействия паров воды резко сужается интервал спектральной чувствительности и понижается величина фотоотклика. При этом изменяются и шумовые характеристики приборов.

Не надо думать, что чувствительность к адсорбции является прерогативой только полупроводниковых приборов. Контакт, например, металлических пленочных сопротивлений с атмосферой приводит к практически непрекращающемуся изменению их параметров.

Эти проблемы приобрели еще бóльшую актуальность, когда началось широкое использование микроэлектронных приборов, у которых отношение поверхность/объем достигает  $10^4 \dots 10^5 \text{ см}^{-1}$ . При таком соотношении

характеристики элементов преимущественно определяются свойствами поверхности. Необходимость увеличения быстродействия приборов, снижения их энергопотребления и уменьшения расхода материалов требует дальнейшего уменьшения размеров электронных устройств. На повестке дня стоит задача разработки приборов, состоящих из считанного количества атомов, — создание *нанoeлектронных устройств*. Очевидно, что такие объекты должны обладать особыми физико-химическими свойствами, отличными от свойств массивных твердых тел. Изучение таких объектов является одной из важнейших задач физики поверхности.

При адсорбции изменяются не только электронные свойства. Даже механические характеристики могут быть изменены на порядки. Хорошо известен, например, адсорбционный эффект (эффект Ребиндера), проявляющийся в снижении прочности, облегчении деформации и разрушения твердых тел, возникновении хрупкости, уменьшении долговечности, облегчении диспергирования под действием адсорбции [7]. Не случайно при механической обработке металлов широко используются различные эмульсии. Другой пример: в [8] исследовалось относительное уменьшение степени износа стали с хромовым покрытием, поверхность которой облучалась ионами азота с энергией 30 кэВ, в зависимости от дозы облучения. Отчетливо видно (рис. 1.2), что оптимальная обработка поверхности приводит к увеличению стойкости деталей в разы. Механизм такого эффекта сложен и недостаточно ясен. Кроме явно химических процессов: образование интерметаллических соединений, стимулированных энергичными ионами, реакции и т. п. — важны напряжения сжатия, возникающие в результате имплантации атомов, увеличение дефектности поверхностного слоя. Изменение атомной структуры, видимо, наиболее существенно, поскольку величина, характеризующая степень изнашиваемости, оказывается не зависящей от химических свойств бомбардирующих ионов (В, N, Ar или Mo).

Большое практическое значение поверхностных и адсорбционных процессов стимулировало их изучение. С момента появления первых работ выполнена уже не одна тысяча исследований. Однако и сегодня еще далеко до детального понимания поверхностных явлений, отсутствует возможность надежно предсказывать свойства поверхностной области и тенденции их изменений. Одна из причин такого неудовлетворительного состояния зак-

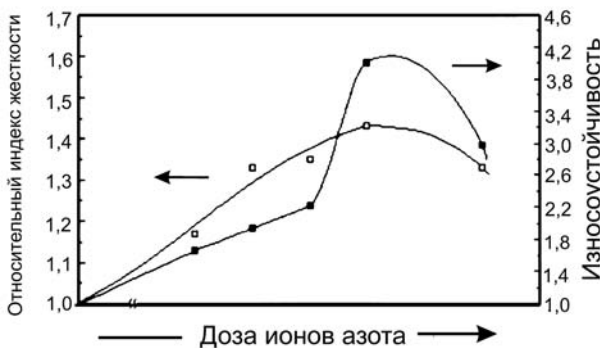


Рис. 1.2  
Изменение относительной жесткости и износоустойчивости хромового покрытия при бомбардировке ионами азота [8]

лючается в том, что лишь в конце 1960-х гг. экспериментаторы получили возможность проводить исследования в четко определенных, контролируемых условиях с использованием методик, позволяющих получить количественную информацию. В настоящее время стало возможным:

1) исследовать *монокристаллические* образцы, имеющие высокую степень чистоты и заданную *кристаллографическую ориентацию* поверхности;

2) поддерживать поверхность чистой в течение времени, достаточного для проведения экспериментов, что стало возможным благодаря успехам техники получения и измерения *сверхвысокого вакуума*;

3) контролировать *элементный и химический состав* поверхности при помощи электронной и ионной спектроскопии;

4) определять *расположение атомов* в поверхностном слое методами дифракции медленных и быстрых электронов, автоионной микроскопии, рассеяния ионов, электронной микроскопии сверхвысокого разрешения, дифракции фотоэлектронов, сканирующей туннельной микроскопии, микроскопии атомных сил и др.;

5) исследовать *энергетическую структуру электронных состояний*, как заполненных, так и свободных, используя технику фотоэлектронной, вторично-эмиссионной, ионно-нейтрализационной спектроскопии, сканирующей туннельной спектроскопии, обращенной фотоэмиссии;

6) фиксировать *колебания поверхностных комплексов* при помощи инфракрасной спектроскопии, исследуя спектры потерь медленных электронов, а также методами рассеяния атомарных и молекулярных пучков.

В результате резкого повышения уровня экспериментов появилась возможность всесторонне охарактеризовать процессы, происходящие на поверхности, получить хорошо воспроизводимые результаты. Тем самым была создана база для теоретического описания поверхностных явлений.

Нельзя сказать, что раньше не предпринималось попыток математически описать поверхностные и адсорбционные явления. Однако имеющиеся трудности долго не позволяли добиться значимых результатов. И дело заключалось не только в отсутствии добротного экспериментального материала. При изучении поверхностных явлений имеют дело с задачами, в которых отсутствует трансляционная инвариантность, а значит, к ним не применимы методы, хорошо разработанные для кристаллических твердых тел. Очень большое число частиц, участвующих в поверхностных явлениях, сильно усложняет использование методов квантовой химии. Это потребовало разработки нового теоретического аппарата, а также использования быстродействующих вычислительных машин. Существенный прогресс в этих направлениях позволил к настоящему времени достичь определенных успехов. Наука о поверхности постепенно выходит из младенческого возраста.

Первая задача, возникающая перед экспериментатором при изучении свойств поверхностей, — получение чистой поверхности. Поэтому прежде чем рассматривать особенности атомного и электронного строения, связанные с обрывом кристаллической решетки, целесообразно остановиться на методах очистки поверхности от посторонних частиц.

## 1.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Наличие примесей в поверхностных слоях сказывается на физико-химических свойствах поверхности, на характере адсорбционных процессов, на механизмах формирования пленок. Насколько следует быть осторожным, показывает такой пример. Раньше в подавляющем количестве экспериментов опыты проводились в стеклянных отпаянных приборах. Для получения сверхвысокого вакуума необходим высокотемпературный прогрев при температуре  $T = 480^\circ\text{C}$ , что позволяет избавиться от газоотделения со стенок прибора. Исследования показали, что после такой обработки Si и Ge независимо от легирования всегда имеют на поверхности слой с  $p$ -проводимостью. Только когда была понижена температура отжига до  $\sim 150^\circ\text{C}$ , удалось избавиться от этого. Оказалось, что при обезгаживании приборов со стеклянных стенок десорбируются продукты разложения стекла, в состав которых входит бор. В результате на поверхности образуется слой толщиной несколько микрон, проводимость которого определяется этими загрязнениями, а не свойствами исходного материала [9].

В настоящее время разработан ряд методов, позволяющих получать поверхность приемлемой чистоты. За таковую можно принять поверхность, содержащую менее 1...3% загрязнений. Допустимость такого уровня определяется рядом причин. (i) Хорошая воспроизводимость экспериментальных результатов, как для чистых поверхностей, так и для адсорбционных систем при различных концентрациях адсорбата. (ii) Наиболее доступные и широко применяемые для анализа состава поверхности методы — электронная оже-спектроскопия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия — имеют предел детектирования примесей на указанном выше уровне.

Другим неперемнным условием современного эксперимента является определенность атомного строения, что возможно только в случае использования в качестве объектов монокристаллических образцов. Образцы нужной конфигурации чаще всего вырезают из слитка, кристаллографическая ориентация которого предварительно определяется рентгеновскими методами. Размеры образца диктуются экспериментальными условиями: шириной пучка, с помощью которого проводятся исследования, особенностями регистрирующей аппаратуры, способами крепления образца и его нагрева, методами очистки поверхности и т. д. Обычно они составляют  $10 \times 5 \times 0,2 \text{ мм}^3$ . Небольшая толщина определяется желательностью нагрева образцов, что облегчается при малом их объеме.

При резке всегда возникает ошибка в ориентации поверхности, ее «выбирают» при помощи механической шлифовки, а на конечном этапе — полировки. После механической обработки поверхностный слой оказывается сильно нарушенным. Глубина деструктурированной области весьма значительна даже при использовании очень мелких шлифовочных порошков. Как видно из рисунка 1.3, она составляет несколько тысяч атомных слоев [10]. Поэтому следующим этапом является химическое травление, убирающее деструктурированный слой. Именно эта операция и накладывает огра-

ничение на минимальную толщину образцов. Использование более тонких пластин чревато, поскольку стравливание может происходить с большей скоростью в местах дефектов, скопления примесей и др. В результате возможно появление сквозных отверстий, что явно нежелательно.

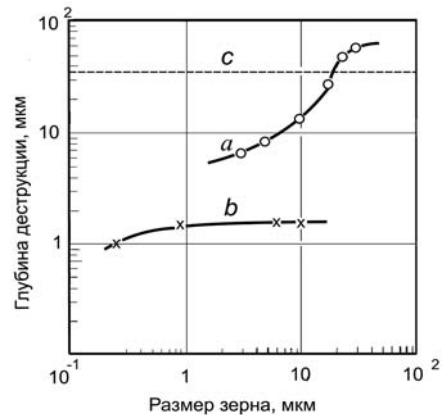
После таких операций поверхность загрязнена продуктами реакции, которые не удаляются даже при тщательной промывке. Кроме того, в результате контакта с атмосферой поверхность оказывается покрыта шубой из молекул адсорбированных газов. Требуется тщательная и зачастую весьма трудоемкая очистка поверхности от чужеродных частиц уже в измерительной камере в условиях сверхвысокого вакуума. Однако на этом дело не заканчивается. Необходим постоянный контроль за составом поверхностного слоя, поскольку с течением времени возможно появление посторонних частиц, чаще всего С, О, S [11]. Атомы этих элементов могут появляться вследствие адсорбции молекул остаточных газов и последующей их диссоциации. Другой причиной появления на поверхности чужеродных частиц может быть сегрегация примесей из объема. В ходе длительных экспериментов приходится повторять операцию очистки поверхности.

Разные материалы требуют различных методов очистки поверхности. Нередко приходится использовать комбинации методов, некоторые из которых рассмотрены ниже.

### 1.2.1. ПРОГРЕВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Это наиболее просто осуществимый способ. При повышении температуры уменьшается время жизни адсорбированных частиц — они десорбируются. Процесс идет тем быстрее, чем выше температура образца. Поэтому стараются использовать  $T$ , близкую к температуре плавления  $T_{пл}$ .

К сожалению, чистые поверхности таким способом могут быть получены только у нескольких элементов — у As, С, Nb и Ta [11], а также у Si. В остальных случаях, даже в случае таких тугоплавких металлов, как W, Mo, Re и др., допускающих прогрев при очень высоких, более  $2500^{\circ}\text{C}$ , температурах, это не удается. На поверхности этих металлов имеется пленка углерода настолько прочно связанная, что она не может быть удалена даже при  $T \approx T_{пл}$ . В случае Ge на поверхности расплава видны островки шлака, состоящие, вероятно, из оксидов. Упругость их паров ( $\text{GeO}_2$  и даже сравнительно летучей GeO) настолько мала, что для их удаления необходимы



**Рис. 1.3**  
Глубина деструктурированной области при обработке поверхности порошками с различным размером зерна [10]:  
a — шлифовка; b — полировка; c — глубина нарушений при химическом травлении.

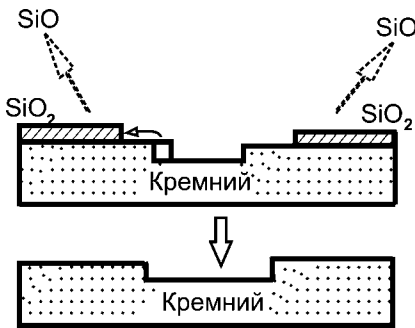


Рис. 1.4

Очистка поверхности Si происходит в результате образования монооксида на границе колодца

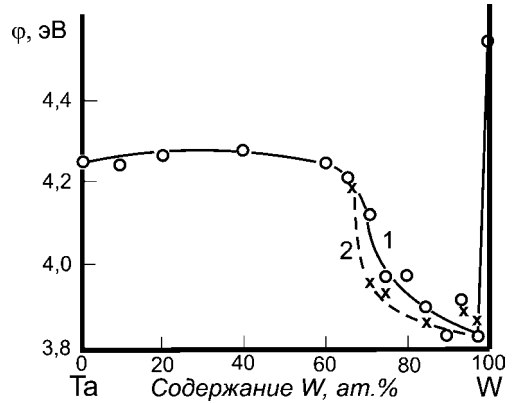


Рис. 1.5

Зависимость работы выхода сплавов W-Ta при 1600 К от содержания вольфрама [13]:  
1 — после прогрева при 2000 К в течение 50 ч; 2 — 2300 К в течение 15 ч.

температуры, значительно превышающие  $T_{\text{пл}}(\text{Ge}) = 1210 \text{ К}$ . Несколько проще ситуация в случае кремния. Прогрев при 1550 К позволяет получить достаточно чистую поверхность ( $T_{\text{пл}}(\text{Si}) = 1683 \text{ К}$ ). Молекулы оксида  $\text{SiO}_2$ , которым обычно покрыты образцы кремния, имеют высокую величину энергии связи с подложкой и не десорбируются даже при высоких  $T$ . Однако при нагревании в пленке оксида образуются ямки гексагональной на грани (111) или квадратной на грани (100) формы. Полагают [12], что их возникновение вызывается различиями в коэффициентах термического расширения кремния и оксидной пленки. Появление «колодцев» открывает возможность миграции атомов кремния к краям оксида (рис. 1.4). В результате реакции  $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow 2\text{SiO}$  появляются молекулы монооксида, которые легко десорбируются. Происходит расширение колодцев, что и приводит к очищению поверхности. Конкретная технология очистки во многом определяется пред историей образца. Так, Si, протравленный предварительно в парах  $\text{HBr}$ , очищается при 1100 К за 1 ч, а обработанный этиловым спиртом — только за 10 ч.

Очевидно, что термическая очистка возможна только для тех кристаллов, температура плавления которых достаточно высока по сравнению с температурой десорбции чужеродных частиц. Кроме того, крупным недостатком этого метода является возможность сегрегации примесей из объема, а также изменения химического состава в результате реакции между компонентами или диссоциации соединений. Указанные процессы стимулируются повышенной температурой. Насколько это может быть существенно, можно убедиться на примере исследований работы выхода  $\phi$  сплава W с Ta. Из приведенной на рисунке 1.5 зависимости  $\phi$  от объемной концентрации составляющих видно, что уже при незначительной доле процента концентрации Ta наблюдается резкое уменьшение  $\phi$  [13]. Объемные эффекты, способные вызвать изменение работы выхода (увеличение постоянной



решетки, разная химическая природа атомов и т. д.), перекрываются более мощным — образованием на поверхности адсорбированной пленки, состоящей из более легкоплавкого компонента, в данном случае — тантала.

Чрезвычайно важен температурный режим. Например, при исследовании титана оказалось, что при  $T \sim 350^\circ\text{C}$  на его поверхности образуется пленка углерода [14]. Однако при температуре ниже или выше углерод вновь растворяется в объеме образца.

Очистку поверхности высокотемпературным прогревом особенно опасно использовать в случае соединений, сплавов и растворов, когда повышение температуры может привести к нарушениям в стехиометрии, к изменениям химического и фазового состава. Например, в случае карбида кремния при высокой температуре испаряются атомы кремния, в результате чего поверхность оказывается покрытой слоем углерода. Иногда этим пользуются в практических целях. Например, таким способом пытаются получать монослойный графит — графен [15].

Кроме того, для высокотемпературного прогрева требуется достаточно большая мощность, что может привести к разогреву окружающих деталей и арматуры, на которой размещается образец. Следствием этого может быть реадсорбция на образец инородных частиц, а также их поступление на рабочую область из-за поверхностной диффузии с периферийных участков.

### 1.2.2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

В ряде случаев от загрязнений удастся избавиться путем *газотранспортной реакции*. Метод состоит в напуске в систему газов, хорошо реагирующих с находящимися на поверхности примесями. В результате взаимодействия с адсорбированными на поверхности образца частицами должны образовываться легко десорбируемые продукты, которые могут быть удалены с поверхности при невысоких температурах.

В качестве примера можно привести процедуру, обычно используемую для очистки поверхности тугоплавких металлов (W, Mo и др.). Как уже говорилось, на вольфраме после высокотемпературного отжига остается пленка углерода. Чтобы избавиться от нее, в прибор напускают кислород до давления  $10^{-4} \dots 10^{-3}$  Па. В этой атмосфере при умеренном прогреве (1300...1500 К) образуется окись углерода, которая легко удаляется с поверхности. Реакция возможна и при более низкой  $T$ , но указанный интервал наиболее оптимален. Удаление углерода с поверхности приводит к появлению диффузионного потока этих же атомов из объема, поскольку происходит нарушение равновесного распределения. Он увеличивается с повышением температуры, и это позволяет сократить время очистки. При более высоких температурах становится существенным обратный процесс — растворение углерода в объеме W, а также ускорение окисления вольфрама. Указанные процессы и накладывают ограничение на температурный интервал.

После такой обработки поверхность оказывается покрытой слоем окислов. К счастью, они достаточно легко удаляются кратковременным высокотемпературным прогревом («вспышкой») в сверхвысоком вакууме. Такую

процедуру называют обезуглероживанием. Она достаточно длительна. Общее время составляет 20...40 ч. Однако не у всех материалов это возможно. Так, окислы хрома настолько прочно связаны с поверхностью, что не могут быть удалены прогревом.

Кислород не единственный газ, используемый для удаления загрязнений с поверхности твердых тел. Не менее широко применяется и водород. В некоторых случаях выгоднее использовать газы более сложного состава. Например, для очистки поверхности никеля рекомендуют применять смесь NO и NH<sub>3</sub>. Причина, видимо, заключается в более эффективной диссоциации этих молекул на поверхности металла, что является необходимым этапом реакции с атомами примесей.

Конечно, метод не идеален. Прежде всего следует отметить избирательный характер происходящих реакций. Нужно учитывать, что ход и направление реакций, происходящих на поверхности, могут кардинально отличаться от имеющих в газовой фазе. Кроме того, прогрев в газовой атмосфере может привести к растворению этих газов в объеме образца. Все это требует тщательного подбора используемых газов, а также температурных режимов. Насколько это существенно, можно судить по результатам, полученным при очистке поверхности GaN с использованием аммиака [16]. Отжиг в атмосфере газа при 820°C приводит к обеднению поверхности азотом — стехиометрическое соотношение равно 2,4. При этом поверхностный слой имеет структуру  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R30^\circ$ . Отжиг при несколько более высокой температуре в 840°C вызывает резкое уменьшение концентрации атомов Ga — стехиометрическое соотношение составляет всего лишь 1,4. Отличается и строение решетки на поверхности. В обозначениях, предложенных Э. Вуд, ячейка соответствует структуре (2×2).

Рекомендации по технологии очистки поверхностей многих металлов при помощи газотранспортной реакции приведены в обзорной работе [17].

### 1.2.3. ИОННАЯ БОМБАРДИРОВКА

Это один из наиболее широко используемых методов, особенно для очистки поверхностей легкоплавких металлов, сплавов, полупроводников. Поверхность кристалла бомбардируется ионами с энергией ~ 1 кэВ и плотностью тока в несколько мкА/см<sup>2</sup>. Ионы такой малой энергии взаимодействуют практически только с поверхностными атомами. В результате им может быть передана энергия, достаточная для десорбции. Выбор сорта ионов определяется свойствами объекта исследования и условиями эксперимента. Высокие требования предъявляются к чистоте используемого газа. Концентрация примесей не должна превышать 0,1%. Преимущественно используются ионы инертных газов, что позволяет избежать химической реакции бомбардирующих частиц с атомами подложки. При бомбардировке образец может находиться при комнатной или несколько повышенной температуре. Последнее обеспечивает сегрегацию примесей из объема, а также увеличивает скорость поверхностной диффузии с тех граней образца, которые не подвергаются бомбардировке. Это ускоряет процесс получения чистой поверхности.

Бомбардировка образца сопровождается рядом нежелательных эффектов. Происходит внедрение бомбардирующих частиц в объем образца. Кроме того, возникает большое количество структурных дефектов — вакансий, междоузельных атомов и др. Их количество настолько велико, что поверхностный слой аморфизуется. Об этом свидетельствует тот факт, что в большинстве случаев отсутствует дифракционная картина. Для восстановления кристаллической структуры и удаления внедренных атомов по окончании бомбардировки необходим отжиг. Но в этом случае он может быть проведен при сравнительно низкой температуре, т. е. при такой, которая хотя и недостаточна для десорбции частиц с поверхности, но обеспечивает быстрое перемещение атомов по поверхности. Обычно она составляет  $\sim (2/3)T_{пл}$ .

Метод требует аккуратности. В случае сложных соединений (бинарные полупроводники, тройные соединения и т. д.) возможны значительные *изменения стехиометрии* в поверхностной области вследствие избирательности ионного травления. Кроме того, методу присущи все недостатки температурного отжига, хотя и в меньшей степени, чем в случае высокотемпературной очистки.

Важен также угол, под которым частицы падают на поверхность. При скольжении падений наиболее сильно *распыляются выступающие участки* поверхности. При этом плоские участки могут остаться загрязненными.

Еще один недостаток — «*растравливание*» мест скопления дефектов, границ зерен, границ доменов.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный опыт получения чистых поверхностей различных материалов. Это позволяет на основе литературных данных выбрать оптимальную технологию. Сводка рецептов приводится в обзорной статье Маскета, Маклина и др. [11].

Если известная процедура отсутствует, то рекомендуют использовать следующую последовательность.

1. «Мягкое» ионное травление (малый ток ионов с невысокой энергией) до прогрева образца, чтобы удалить примеси, оставшиеся от промывок и адсорбированные на атмосфере. Если начинать с прогрева, то инородные частицы могут продиффундировать в объем, что затруднит их удаление в дальнейшем.

2. Обезгаживание образца прогревом при температуре, близкой к  $T_{пл}$ , если это не вызывает изменений химического состава.

3. Бомбардировка поверхности ионами газа, например инертного  $Ar^+$ , ее следует продолжать до тех пор, пока анализ состава поверхности не укажет на отсутствие чужеродных атомов.

4. Отжиг при  $\sim (2/3)T_{пл}$  для залечивания дефектов и восстановления кристаллической структуры, после чего вновь необходимо провести контроль атомного состава поверхности. Если после отжига на поверхности появляются инородные атомы, что свидетельствует об их диффузии из объема, то полезно определить  $T$ , при которой максимальна скорость их поступления. В дальнейшем ионную бомбардировку следует проводить при нагревании образца до этой температуры. Результаты получаются лучше, если чередовать бомбардировку и отжиг.

#### 1.2.4. РАСКАЛЫВАНИЕ В СВЕРХВЫСОКОМ ВАКУУМЕ

Привлекательно создавать поверхность непосредственно в экспериментальном приборе, избежав тем самым контакта с атмосферой — одним из наиболее важных источников загрязнений. Такая поверхность может быть получена путем раскалывания кристалла в сверхвысоком вакууме.

Известен ряд способов раскалывания. Один из них заключается в ударе клином по образцу (рис. 1.6). Предварительно на боковых гранях параллелепипеда делаются надрезы-канавки в нужном направлении. Клин, изготовленный из твердого материала, совмещают с надрезами и затем либо давят на него, либо ударяют по нему бойком [18]. Последний можно изготовить из магнитного материала, что позволяет управлять его положением извне прибора с помощью магнита. В другом способе используется разность коэффициентов термического расширения скалывающего устройства.

Возникающая при раскалывании кристалла поверхность не является идеально плоской. На ней присутствуют участки с другим кристаллографическим строением. На рисунке 1.7 приведено изображение поверхности Si(111), которая была получена сколом в высоком вакууме [19]. Большую часть занимают плоские участки. Их размеры составляют несколько десятков мкм. Наряду с ними имеются места с некоторым наклоном ( $\sim 2...5^\circ$ ) по отношению к основной плоскости, протяженность которых существенно меньше (несколько мкм). Наконец встречаются участки шириной порядка 1 мкм, занимаемые ступенчатыми гранями. Причем высота ступеней у различных материалов может отличаться. Так, в случае Si она равна одной постоянной решетки, а у ZnO(0001) — двум.

Большим преимуществом метода является то, что содержание примесей на образующейся поверхности не отличается от объемного. Однако он не так идеален, как это может показаться на первый взгляд. Это связано с рядом причин.

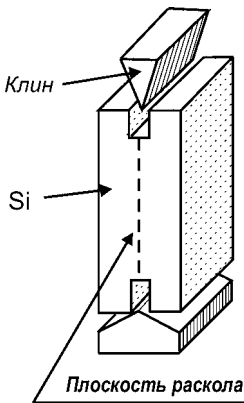


Рис. 1.6  
Устройство для раскалывания кристалла в вакууме [18]

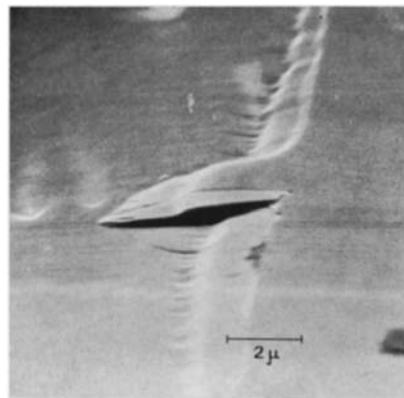


Рис. 1.7  
Поверхность Si(111), полученная сколом в вакууме [19]

1. В момент раскалывания выделяется газ как с трущихся при перемещении деталей, так и из объема и с поверхности раскалываемого образца. Это хорошо видно даже по показаниям вакуумметра: давление остаточных газов повышается, если не предпринимать специальных мер, на 2...3 порядка.

2. Раскалывание сопровождается пластической деформацией поверхностных слоев, следствием чего является появление большого количества разнообразных дефектов. При этом необходимо иметь в виду, что количество ступеней и выступов находится в прямой связи со степенью совершенства и чистоты объема используемого кристалла [20]. Поэтому после раскалывания кристалла желателен прогрев для их залечивания, а прогрев имеет свои недостатки, о которых уже говорилось в п. 1.2.1.

3. После раскалывания получается только одна чистая поверхность, боковые и тыльная стороны по-прежнему загрязнены. Они могут стать источником загрязнения полученной расколом поверхности, если окажется возможной поверхностная диффузия чужеродных частиц на лицевую сторону. В случае молекул газа этот процесс может быть достаточно интенсивным уже при комнатной и даже более низкой температуре.

4. Серьезным ограничением метода является то обстоятельство, что могут быть получены поверхности только избранной кристаллографической ориентации. Раскалывание происходит по специфичным для каждого типа кристаллов плоскостям. Примеры того, какие из плоскостей могут быть получены, приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Направления раскола  
некоторых монокристаллов

Кристалл	Плоскость раскола
Кристаллы IV группы (Si, Ge)	(111)
$A_3B_5$ , $A_2B_6$ (GaAs, CdTe)	(110)
$A_4B_4$ , $A_1B_7$ (PbS, AgBr). Оксиды со структурой каменной соли	(100)
$A_2B_6$ (вюрцит) (CdS, CdSe, ZnO)	(11 $\bar{2}$ 0) (0001)

### 1.2.5.

#### НЕКОТОРЫЕ СПЕЦИФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Помимо упомянутых выше имеется еще ряд приемов, позволяющих добиться нужной чистоты поверхности. Однако их использование возможно только для ограниченного круга образцов.

В первую очередь к таким методам следует отнести испарение в сильных электрических полях. Э. Мюллером было показано, что наличие электрического поля напряженностью 2...5 В/Å понижает энергию десорбции частиц настолько, что десорбция становится возможной при комнатной температуре и ниже даже в случае сильной связи частицы с поверхностью [21]. Это позволяет с помощью испарения полем удалить нескольких верхних слоев и получить чистую поверхность, не нарушая при этом расположения атомов. К сожалению, поля достаточной величины могут быть созданы лишь у вершины острий, имеющих малый, порядка 1000 Å и меньше, радиус закругления. Остальная часть острия, у поверхности которой напряженность поля недостаточна для испарения, остается покрытой загрязнениями, которые могут вследствие поверхностной диффузии вновь появиться на

вершине. Кроме того, этот способ не всегда позволяет добиться нужного результата. Известны случаи, когда для удаления примесных атомов требуются значительно более высокие поля, чем для удаления атомов подложки. Это приводит к тому, что атомные слои подложки удаляются, а чужеродные атомы просто перемещаются на нижерасположенные слои, оставаясь на поверхности.

В последнее время все большее распространение получает очистка поверхности при помощи лазерного излучения, когда на поверхность направляется концентрированный пучок света. Многочисленные эксперименты показывают, что основным эффектом такого воздействия является тепловой нагрев, практически тепловой удар. В результате происходит десорбция поверхностных слоев образца. Этот способ обладает всеми недостатками, о которых уже говорилось в п. 1.2.1, где рассматривался способ термической очистки поверхности. Только диффузия из объема меньше выражена, поскольку требуется некоторое время для распространения теплового фронта. Кроме того, при воздействии лазерного пучка очищается небольшой локальный участок, и следовательно, загрязнения могут появиться вновь из-за поверхностной диффузии с соседних участков. Имеются также сведения, что такое локальное облучение приводит к значительному увеличению концентрации дефектов [22], что может изменить свойства поверхности.

В случае слоистых материалов, таких как графит или топологические изоляторы ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и др.), чистая поверхность может быть получена с помощью механического отщепления. Процедура может быть осуществлена непосредственно в сверхвысоковакуумной камере.

Наконец, чистая поверхность некоторых материалов может быть получена путем выращивания эпитаксиальных пленок. Под *эпитаксией* понимают ориентированное нарастание одного вещества на поверхности другого. Если это имеет место на собственной подложке, то процесс называют *автоэпитаксией*. Если на инородной — *гетероэпитаксией* или просто *эпитаксией*. Этот способ очень сложен в экспериментальном отношении. В каждом отдельном случае требуется разработка специальной технологии высокого уровня. Однако, видимо, этот метод является единственно возможным для создания монокристаллических поверхностей таких химически нестойких веществ, как, например, щелочные и щелочноземельные металлы.



## ГЛАВА ВТОРАЯ

# ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И РАВНОВЕСНАЯ ФОРМА КРИСТАЛЛОВ

**Н**аличие обрыва кристаллической решетки отражается на физико-химических свойствах области, примыкающей к границе раздела. В первую очередь это сказывается на энергетических характеристиках системы.

### 2.1. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТИ

Термодинамика для систем, ограниченных поверхностью, была разработана Гиббсом. Как известно, однокомпонентная система в состоянии равновесия может быть полностью охарактеризована величиной полной энергии, которая является однозначной функцией *экстенсивных* параметров: энтропии  $S$ , объема  $V$  и числа частиц  $N$ . (Под *экстенсивными* параметрами понимаются характеристики, обладающие аддитивностью. Значение их для системы равно сумме значений для всех составляющих частей.)

$$E = E(S, N, V). \quad (2.1.1)$$

Поэтому для любого изменения состояния системы имеем:

$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} dS + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} dV + \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} dN. \quad (2.1.2)$$

Частные производные в правой части уравнения можно рассматривать как определения соответственно температуры ( $T$ ), давления ( $P$ ), химического потенциала ( $\mu$ ):

$$dE = TdS - PdV + \mu dN. \quad (2.1.3)$$

Уравнение является однородным по отношению к первой степени экстенсивных параметров. Вследствие этого оно может быть проинтегрировано при постоянных значениях *интенсивных* величин, к которым в данном случае относятся  $T$ ,  $P$  и  $\mu$ . (Интенсивными называются параметры, сохраняющие свое значение независимо от величины фазы.) Используя теорему Эйлера, получаем

$$E = TS - PV + \mu N. \quad (2.1.4)$$

Физически такая операция означает увеличение весового количества системы без изменения ее природы. Это позволяет получить соотношение между интенсивными переменными. Дифференцируя (2.1.4) и учитывая (2.1.3), имеем:

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (2.1.5)$$

— известное *уравнение Гиббса — Дюгема*, связывающее интенсивные параметры друг с другом в дифференциальной форме.

До сих пор пренебрегалось наличием у нашей системы поверхности. Очевидно, что учет этого обстоятельства должен привести к изменению  $E$  на величину, пропорциональную площади поверхности  $A$ :

$$E = TS - PV + \mu N + \gamma A. \quad (2.1.6)$$

Коэффициент пропорциональности  $\gamma$  называют *поверхностным натяжением*. Величина последнего слагаемого положительна, поскольку из физических соображений ясно, что необходимо затратить энергию для разрыва связей между частицами твердого тела при образовании поверхности. В противном случае существование твердого тела было бы энергетически невыгодно.

Поверхностное натяжение — это искусственное понятие [23]. Его введение возможно по следующим соображениям. Во-первых, размерность величины свободной энергии, приходящейся на единицу площади, — Дж/м<sup>2</sup> — совпадает с размерностью силы, действующей тангенциально поверхности на отрезок единичной длины, — Н/м. Во-вторых, в ряде задач оказывается удобнее оперировать с силами, действующими на границах раздела. Например, в случае системы, состоящей из несмешивающихся жидкостей  $B$  и  $C$ , условия равновесия (например, площадь, занимаемую жидкостью  $B$ ), конечно, можно получить, рассматривая энергию системы. Но в некоторых случаях проще это сделать, игнорируя изменения площадей, занимаемых жидкостями, и используя представления о том, что каждая из поверхностей оказывает некоторое «поверхностное натяжение», приложенное к их границам, так как равновесие «натяжений» обычно самоочевидно. У систем, допускающих перестройку атомарной структуры (например, жидкость), поверхностное натяжение представляет собой лишь математическое понятие, эквивалентное *удельной поверхностной энергии*. Несколько по-другому дело обстоит с твердыми телами, имеющими кристаллическую структуру.

В нашей повседневной практике мы постоянно имеем дело с телами, форма и размеры которых определены поверхностью. На бытовом уровне определение формы и размеров тел не вызывает затруднений вследствие изменений на поверхности каких-либо физических свойств, например твердости или цвета. Однако на микроскопическом уровне таких представлений недостаточно. Тело состоит из атомов, имеющих трехмерные размеры. Рассматривать в них какие-либо избранные точки бессмысленно. Поэтому макроскопическое представление о поверхности твердого тела как о границе, имеющей бесконечно малую толщину, в данном случае непригодно. Она



обладает *конечной толщиной* в один или несколько атомных слоев. Поверхностный слой обладает особыми свойствами, часто сильно отличающимися от объемных, что позволяет выделить эту область в твердом теле.

Толщину поверхностной области однозначно определить нельзя. Причем это *нельзя сделать по принципиальным соображениям*. Обрыв решетки на поверхности по-разному отражается на свойствах материала. Так, например, влияние поверхности на межплоскостное расстояние затухает достаточно быстро с удалением от поверхности. В большинстве случаев оно практически не ощущается уже на глубине 5...7 постоянных решетки. С другой стороны, область пространственного заряда, возникающая вследствие особенностей электронной структуры на поверхности, может распространяться на сотни и тысячи атомных слоев. Поэтому толщина поверхностной области определяется теми физико-химическими свойствами, которые анализируются в каждом конкретном случае.

Рассмотрим для простоты двухфазную систему, состоящую из полубесконечного твердого тела и находящегося с ним в равновесии пара. Очевидно, что в поверхностной области, которая предполагается плоской в данном случае, имеется плавный переход физических свойств от значений, соответствующих одной фазе, до значений, характеризующих другую. В качестве примера на рисунке 2.1 схематически приведено изменение плотности вдоль нормали к поверхности. Пространство можно разделить на три области. Выберем их так, чтобы две из них представляли собой однородные фазы — твердое тело (область 1) и газ (область 2). Третья же является переходной или поверхностной (область s). В соответствии с определением экстенсивных величин имеем:

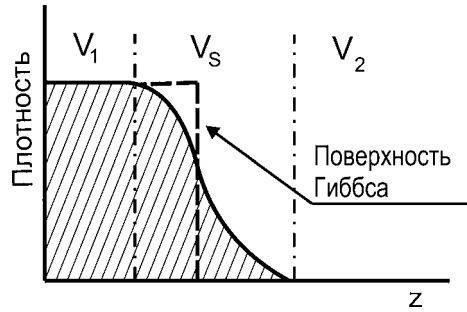


Рис. 2.1  
Распределение плотности вещества в зависимости от координаты по нормали к поверхности

$$S = S_1 + S_2 + S_s, \quad (2.1.7a)$$

$$V = V_1 + V_2 + V_s, \quad (2.1.7b)$$

$$N = N_1 + N_2 + N_s. \quad (2.1.7c)$$

Выбор границ объемных фаз однозначно определяет и величины, относящиеся к области раздела, которые называют *поверхностными избытками*. Очевидно, что в случае гомогенной системы поверхность раздела отсутствует и все избытки равны нулю. В общем случае выбор положения границ неоднозначен, что приводит к неопределенности поверхностных избытков.

В качестве примера рассмотрим изменение состояния системы вследствие растяжения. Хотя вывод, приведенный Зенгуилом в [1], не является безупречным [24], [25], получаемый результат не вызывает возражений. Предположим, что вызываемое растяжением увеличение размеров мало

и процесс может быть адекватно описан линейной теорией упругости [26]. Воздействие силы приводит к увеличению поверхности:

$$dA = A \sum_{i,j} \delta_{ij} d\varepsilon_{ij}, \quad (2.1.8)$$

где  $\varepsilon_{ij}$  — компоненты тензора деформации поверхности;  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера. В выражении для изменения энергии появляется дополнительный член, связанный с растяжением:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN + A \sum_{i,j} \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}, \quad (2.1.9)$$

где  $\sigma_{ij}$  — компоненты тензора напряжения. Величины компонентов обоих тензоров определяются аналогично объемному случаю. Например, построим плоскость, перпендикулярную поверхности и обозначим нормаль к этой плоскости направлением  $j$ . Тогда величина  $\sigma_{ij}$  представляет собой силу, действующую на отрезок единичной длины пересечения плоскости и поверхности в  $i$ -направлении.

Дифференцируя (2.1.6) и учитывая (2.1.8) и (2.1.9), получаем

$$Ad\gamma + SdT - VdP + Nd\mu + A \sum_{i,j} (\gamma\delta_{ij} - \sigma_{ij}) d\varepsilon_{ij} = 0. \quad (2.1.10)$$

Это выражение можно трансформировать, сведя его к соотношению только поверхностных избытков. Для этого воспользуемся тем фактом, что для каждой из объемных фаз в отдельности справедливо уравнение Гиббса — Дюгема (2.1.5). В результате получаем

$$Ad\gamma + S_s dT - V_s dP + N_s d\mu + A \sum_{i,j} (\gamma\delta_{ij} - \sigma_{ij}) d\varepsilon_{ij} = 0. \quad (2.1.11)$$

Уравнение можно существенно упростить, если учесть то обстоятельство, что не все из пяти переменных:  $\gamma$ ,  $T$ ,  $P$ ,  $\mu$ ,  $\varepsilon$  — являются независимыми. Для однородных фаз можно ввести плотности  $s_i$  и  $\rho_i$  такие, что

$$S_i = s_i V_i \quad \text{и} \quad N_i = \rho_i V_i \quad (i = 1, 2). \quad (2.1.12)$$

Используя снова уравнение Гиббса — Дюгема (2.1.5), можно, например, получить соотношение между  $d\mu$  или  $dP$  и  $dT$ :

$$\begin{aligned} d\mu &= \frac{s_1 - s_2}{\rho_2 - \rho_1} dT, \\ dP &= \frac{\rho_2 s_1 - \rho_1 s_2}{\rho_2 - \rho_1} dT. \end{aligned} \quad (2.1.13)$$

Подставляя эти выражения в (2.1.11), в результате получаем

$$Ad\gamma + \left\{ S_s - V_s \frac{s_1 \rho_2 - s_2 \rho_1}{\rho_2 - \rho_1} + N_s \frac{s_1 - s_2}{\rho_2 - \rho_1} \right\} dT + A \sum_{i,j} (\gamma\delta_{ij} - \sigma_{ij}) d\varepsilon_{ij} = 0. \quad (2.1.14)$$

Выражение в фигурных скобках не зависит от конкретного выбора положения границ областей. Его величина является функцией только полных значений  $V$ ,  $S$ ,  $N$ . В этом легко убедиться, используя свойство экстенсивности этих величин (2.1.7). Такая особенность позволила Гиббсу предложить метод рассмотрения поверхностных свойств, позволяющий существенно упростить выражение (2.1.14). Он заключается в том, что реальная система заменяется физически невозможной системой из двух соприкасающихся фаз без переходного слоя (рис. 2.1). При этом избытки экстенсивных величин, таких как энергия, энтропия и др. символически приписываются границе раздела. В этом случае величины  $V_s$  и, соответственно,  $N_s$  равны нулю. Уравнение принимает особенно простую форму:

$$Ad\gamma + S_s dT + A \sum_{i,j} (\gamma\delta_{ij} - \sigma_{ij}) d\varepsilon_{ij} = 0. \quad (2.1.15)$$

Из него следует, что

$$S_s = -A \left. \frac{d\gamma}{dT} \right|_\varepsilon, \quad (2.1.16)$$

$$\sigma_{ij} = \gamma\delta_{ij} + \left. \frac{\partial\gamma}{\partial\varepsilon_{ij}} \right|_T.$$

Последнее соотношение существенно. Оно ясно показывает, что *поверхностное напряжение и поверхностное натяжение — разные величины*. Они совпадают только в одном случае, если  $\gamma$  не меняется с деформацией. Это возможно только тогда, когда система способна свободно перестраиваться, как это имеет место, например, в случае жидкостей. В твердом теле отчасти это возможно при ослаблении поверхностных напряжений путем, например, образования атомных дислокаций и упругой продольной деформации поверхности [27], [28].

## 2.2. АНИЗОТРОПИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ

По определению, величина  $\gamma$  характеризует энергию, которая необходима для разрыва кристалла, отнесенную к единице образующейся поверхности. О связи между удельной поверхностной энергией и энергией когезии  $E_c$  свидетельствуют их зависимости от атомного номера (см. рис. 2.2).  $\gamma$  достаточно хорошо воспроизводит основные особенности вариации  $E_c$ .

Можно сделать оценку величины удельной поверхностной энергии, подсчитав работу, необходимую для разрыва связей между атомами разделяемых слоев. Очевидно, при расчете необходимо учитывать связи атомов с ближайшими соседями. Возникает вопрос, следует ли принимать во внимание взаимодействие со следующими по удаленности соседями. Теоретические расчеты показывают, что, по крайней мере в случае металлов, ответ на этот вопрос зависит от кристаллографической структуры кристалла [30]. В случае гранцентрированных (*гцк*) кристаллов из-за сравнительно боль-

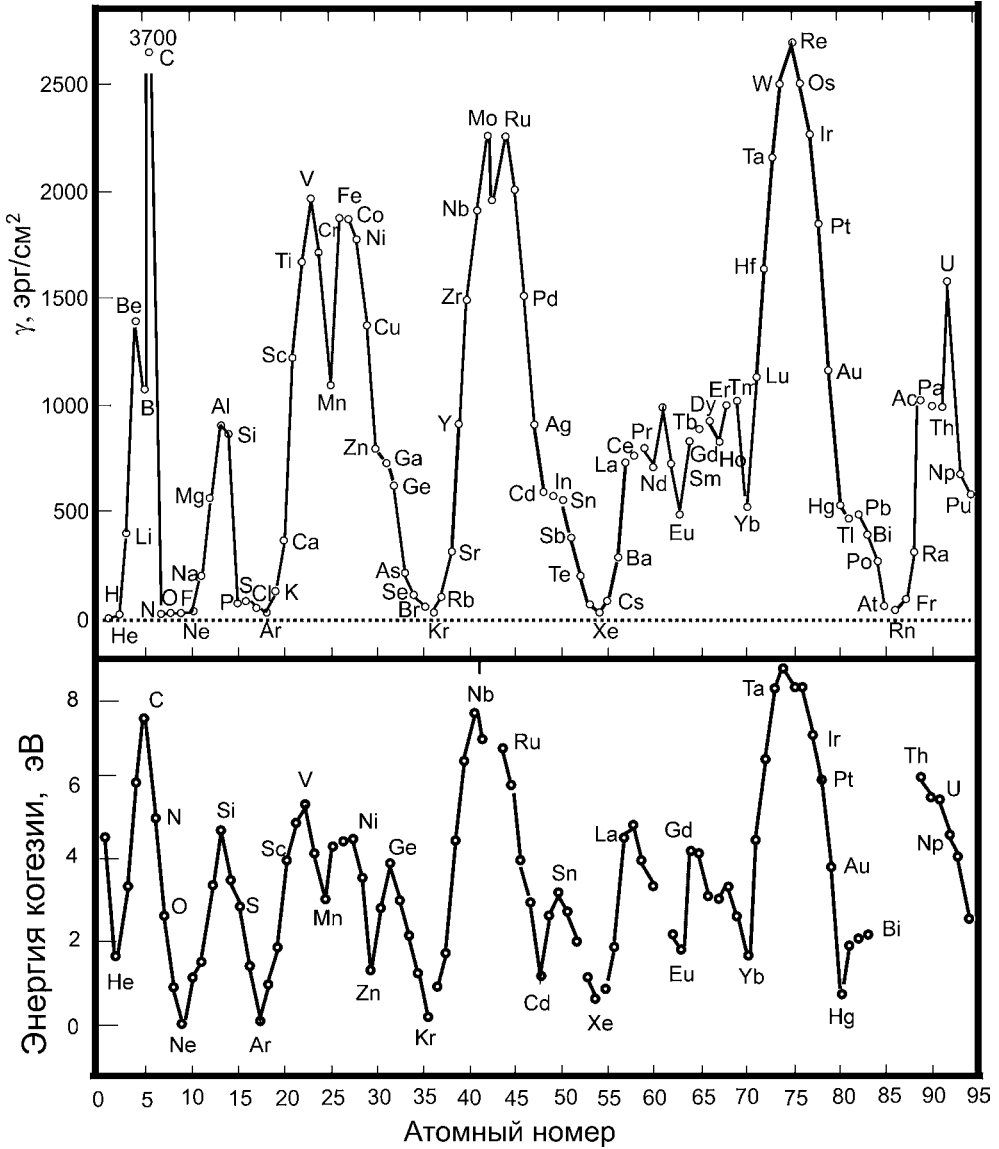


Рис. 2.2  
Зависимости энергии когезии (по [29]) и удельной поверхностной энергии для элементов в жидком состоянии [1] от атомного номера

шого расстояния до следующих по удаленности соседей можно пренебречь разрывом этих связей. Но их рекомендуют учитывать в случае объемноцентрированных (*оцк*) кристаллов. Поскольку в данном случае нас интересует только порядок величины, то будем считать, что существенны связи только с ближайшими соседями и что энергия, приходящаяся на каждую из связей, одинакова и не зависит от числа реально существующих соседей  $Z$ .

Поскольку на разрыв всех связей атома в кристалле необходимо затратить энергию когезии  $E_c$ , можно написать

$$\gamma = E_c \left( 1 - \frac{Z_s}{Z_b} \right) N_s, \quad (2.2.1)$$

где  $Z_b$  — число связей у атома, находящегося в объеме;  $Z_s$  — на поверхности;  $N_s$  — плотность атомов на поверхности. Величину  $Z_s$  можно определить, зная кристаллографическую структуру поверхности грани  $(hkl)$  [31], [32]. При  $h \geq k \geq l$  в случае гранецентрированной решетки имеем:

$$Z_s = 2h + k \quad \text{при } h, k, l \text{ нечетных}; \quad (2.2.2a)$$

$$Z_s = 4h + 2k \quad \text{в остальных случаях}. \quad (2.2.2б)$$

Для объемцентрированной кубической решетки с учетом следующих по удаленности соседей:

$$Z_s = 2h + (h + k + l) \quad \text{при } h + k + l \text{ четных}; \quad (2.2.2в)$$

$$Z_s = 4h + 2(h + k + l) \quad \text{при } h + k + l \text{ нечетных и } h - k - l \geq 0. \quad (2.2.2г)$$

Подставляя типичные значения  $E_c = 3$  эВ,  $1 - Z_s/Z_b = 0,25$ ,  $N_s = 10^{15}$  см<sup>-2</sup>, при использовании CGSE-системы единиц получим:

$$\gamma = 3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12} \cdot 0,25 \cdot 10^{15} = 1200 \text{ эрг/см}^2. \quad (2.2.3)$$

Как следует из рисунка 2.2, это значение по порядку величины соответствует имеющимся экспериментальным данным.

Очевидно, что такой способ может дать только грубую оценку величины  $\gamma$ . В нем не учитывается зависимость энергии связи атома с соседом от имеющегося окружения. Уменьшение числа соседей (*координационного числа*) должно приводить к изменению системы связей, изменению электронной структуры, что должно сопровождаться усилением энергии взаимодействия. Имеется ряд попыток учесть это обстоятельство. В частности, предлагают использовать следующее выражение [33], [34]:

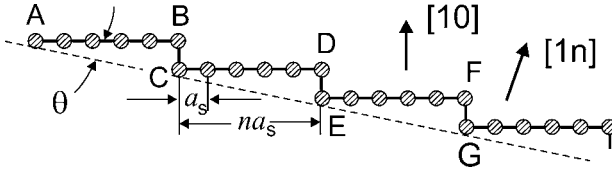
$$\gamma = E_c \left( 1 - \sqrt{\frac{Z_s}{Z_b}} \right) N_s, \quad (2.2.4)$$

или комбинацию (2.2.3) и (2.2.4):

$$\gamma = E_c \left( 2 - \frac{Z_s}{Z_b} - \sqrt{\frac{Z_s}{Z_b}} \right) N_s. \quad (2.2.5)$$

Несколько усовершенствовав это выражение, авторам работы [34] удалось получить удовлетворительное согласие рассчитанных величин  $\gamma$  с экспериментальными результатами.

Зависимость поверхностного натяжения от ориентации грани впервые была рассмотрена Ландау [35]. Для простоты рассмотрим двумерную квадратную решетку, ограниченную поверхностью, которая в двумерном случае представляет собой линию. Пусть она представляет собой аналог виценальной поверхности, которая состоит из моноатомных ступенек, разделенных



**Рис. 2.3**  
 Модель ступенчатой поверхности с длиной террас  $na_s$  и высотой ступени  $a_s$  с ориентацией под углом  $\theta$  к плотноупакованной грани

террасами длиной  $na_s$  ( $a_s$  — постоянная решетки) (рис. 2.3). Если ориентация террас совпадает с гранью (10), тогда грань под углом  $\theta$  есть (1n). Пусть  $n$  — настолько большое число, что можно пренебречь взаимодействием ступенек. Наличие каждой ступени должно приводить к появлению дополнительной поверхностной энергии  $\beta$ . Поскольку на единице длины имеется  $1/(na_s)$  ступенек, то удельная поверхностная энергия грани (1n) представляет собой сумму:

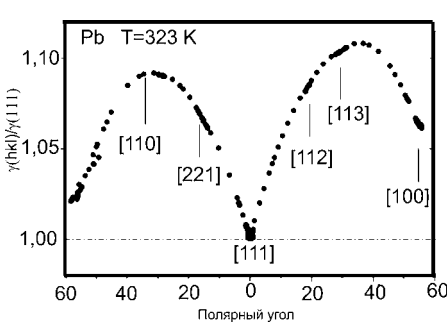
$$\gamma(\theta) = \gamma(0) + \beta \frac{1}{na_s} \cong \gamma(0) + \frac{\beta}{a_s} \theta, \quad \theta > 0, \tag{2.2.6}$$

где учтено, что при больших  $n$   $\theta = \arctg(1/n) \approx 1/n$ .

Если рассмотреть ту же грань (1n), но наклоненную в другую сторону, то те же рассуждения приведут к аналогичному выражению

$$\gamma(\theta) = \gamma(0) - \frac{\beta}{a_s} \theta, \quad \theta < 0. \tag{2.2.7}$$

Таким образом, поверхностная энергия может быть представлена в виде непрерывной функции от угла  $\theta$ , но имеющей скачок производной:



**Рис. 2.4**  
 Зависимость поверхностной энергии Pb от полярного угла [36]

$$\Delta \left( \frac{d\gamma}{d\theta} \right) = 2 \frac{\beta}{a_s}. \tag{2.2.8}$$

Выполненные в последнее время исследования подтвердили такое поведение удельной поверхностной энергии. На рисунке 2.4 приведена зависимость  $\gamma$  от полярного угла в направлении от грани [110] к [100] для кристалла Pb. Зависимость была получена путем изучения формы микрокристалла в сканирующем туннельном микроскопе [36]. Минимальную величину  $\gamma$  имеет на наиболее плотноупакованной у гранецентрированных кристаллов грани (111). Прекрасно видно, что отклонение от нормали к этой грани в любую сторону приводит к возрастанию поверхностной энергии.

Очевидно, чтобы грань (1n) была устойчива и вообще могла существовать, необходимо, чтобы ступеньки отталкивались друг от друга. В противном случае они бы «слились» друг с другом, а это приводит к образованию новой грани. Энергия взаимодействия ступеней вызывается конечностью террасы. Отсутствует вклад в энергию, связанный с взаимодействием ато-

мов. Очевидно, чтобы грань (1n) была устойчива и вообще могла существовать, необходимо, чтобы ступеньки отталкивались друг от друга. В противном случае они бы «слились» друг с другом, а это приводит к образованию новой грани. Энергия взаимодействия ступеней вызывается конечностью террасы. Отсутствует вклад в энергию, связанный с взаимодействием ато-

мов террасы  $AB$  с теми, которые должны быть удалены с участка  $CDF\dots$ ,  $EF\dots$  для образования ступени. Взаимодействие между двумя электрически нейтральными группами атомов, удаленных на большое расстояние друг от друга, есть ван-дер-ваальсовое притяжение. Его отсутствие равносильно появлению отталкивания. В случае двух атомов, находящихся на расстоянии  $r$ , энергия взаимодействия пропорциональна  $1/r^6$ . Суммирование по всем парам (которое равносильно двукратному интегрированию по  $AB\dots$ ,  $CD\dots$ ,  $EF\dots$ ), очевидно, приведет к величине, пропорциональной  $1/n^4$ . Это в случае двумерной решетки. В случае реального трехмерного кристалла аналогичные рассуждения приведут к зависимости  $1/n^3$ . Таким образом, энергию взаимодействия двух ступеней можно записать следующим образом:

$$U_{1-2} = \frac{C}{n^3}, \quad (2.2.9)$$

где  $C$  — некоторая постоянная. Энергия взаимодействия со следующей по удаленности ступенью  $U_{1-3}$  составляет величину  $U_{1-3} = \frac{C}{(2n)^3}$  и т. д.

Учитывая, что количество ступеней на единицу площади равно  $1/(a_s n)$ , дополнительная поверхностная энергия, связанная с взаимодействием ступеней, равна

$$\Delta\gamma = \frac{1}{a_s n} \left( \frac{C}{n^3} + \frac{C}{(2n)^3} + \frac{C}{(3n)^3} + \dots \right) = 1,2 \frac{C}{a_s n^4}. \quad (2.2.10)$$

Чем меньше  $n$ , следовательно, чем короче терраса, тем выше значение поверхностной энергии. Поскольку система стремится иметь минимальное значение энергии, то равновесная огранка кристалла должна преимущественно содержать плоские участки, отвечающие плотноупакованным граням. Причем площади граней с большими индексами, как следует из (2.2.10), должны быть незначительны. Грани же с  $n < 10$  в случае равновесного состояния кристалла практически должны отсутствовать.

Попутно следует заметить, пользуясь таким подходом, легко показать, что устойчивы не только грани типа  $(1n)$ , но и грани  $(2n)$  (где  $n$  — нечетное число). Можно представить себе два варианта строения граней такого типа. Один из них заключается в расположении ступенек на чередующихся расстояниях  $(n+1)/2$  и  $(n-1)/2$  (рис. 2.5а). Другой состоит в фасетировании поверхности, в результате чего возникают грани с несколько различающейся ориентацией:  $\left(1, \frac{n+1}{2}\right)$  и  $\left(1, \frac{n-1}{2}\right)$

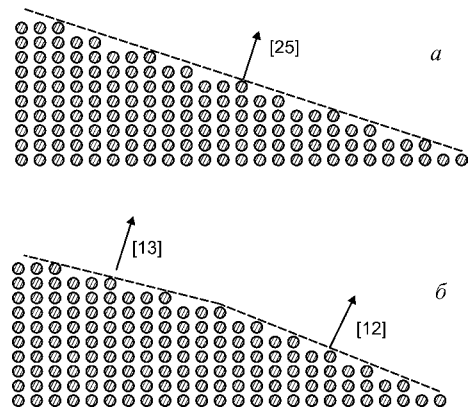


Рис. 2.5  
Возможные варианты расположения атомов на ступенчатой поверхности (25)

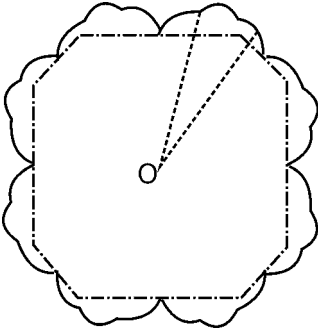


Рис. 2.6

Зависимость поверхностного натяжения от полярного угла при  $T = 0$  (сплошная кривая) и построение Вульфа для определения равновесной формы кристалла (пунктирная линия)

(рис. 2.5б). Расчеты энергий взаимодействия ступеней для обоих случаев показывают, что первый вариант — чередование длины террас — предпочтителен. Образование фасеток оказывается энергетически менее выгодно.

Зависимость поверхностного натяжения от кристаллографической ориентации определяет равновесную форму кристалла. Она должна быть такова, чтобы была минимальной величина

$$\oint \gamma dA \quad (2.2.11)$$

при условии постоянства объема.

Для определения реальной формы кристалла удобно воспользоваться построением Вульфа. Представим зависимость  $\gamma(\theta)$  в полярных координатах (рис. 2.6) и проведем радиус-вектор до пересечения с этой кривой. Далее построим в точке пересечения плоскость, перпендикулярную этому вектору. Повторим эту операцию для всех углов. Внутренняя огибающая результирующего семейства плоскостей будет представлять собой выпуклую фигуру, которая отвечает необходимому условию (2.2.11) минимальности поверхностной энергии.

На рисунке 2.7 приведена рассчитанная для гранецентрированного кристалла равновесная форма [37]. При  $T = 0$  К, учитывая только взаимодействие атомов со своими ближайшими соседями, в случае термодинамического равновесия на поверхности имеются только наиболее плотноупакованные грани (111) и близкие к ней по упаковке грани (001) (рис. 2.7а). Если дополнительно учесть взаимодействие со следующими по удаленности соседями и предположить, что оно имеет притягивающий характер, то форма остается практически неизменной. Несколько меняется лишь соотношение между площадями, занимаемыми гранями. Если же имеется отталкивание, то появляются участки, соответствующие граням (110) (рис. 2.7б).

При увеличении температуры атомы получают возможность перемещения вдоль поверхности. Происходит размытие ребер между гранями. Увеличивается доля поверхности, занятая рыхлыми гранями. На рисунке 2.8 приведено изменение формы *gцк*-кристалла (вид сверху в направлении [100]) в зависимости от условной температуры [37]. За единичное значение  $T$

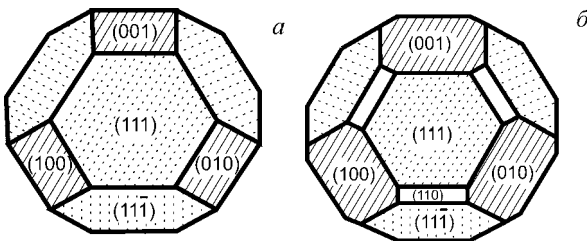


Рис. 2.7

Равновесная форма *gцк*-кристалла при  $T = 0$  К [37]:

*a* — учитывалось только взаимодействие с ближайшими соседями; при притяжении к следующим по удаленности соседям качественно форма не изменяется; *б* — учтено отталкивательное взаимодействие со следующими по удаленности соседями.



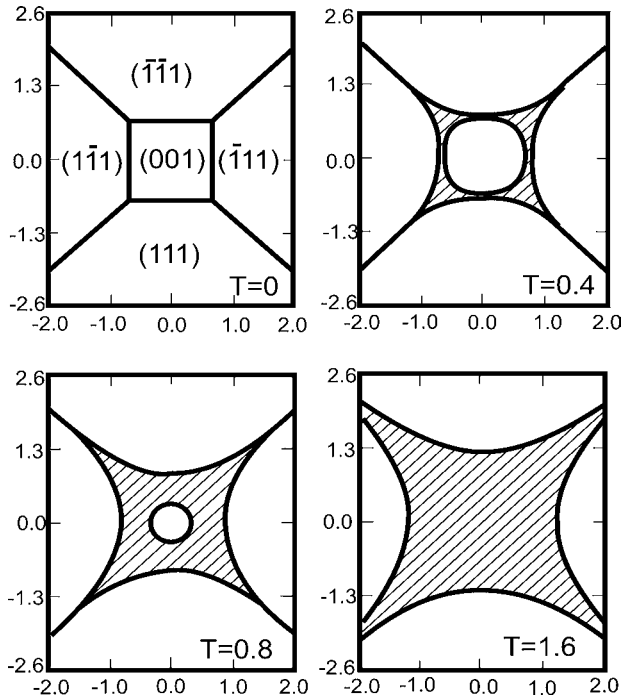
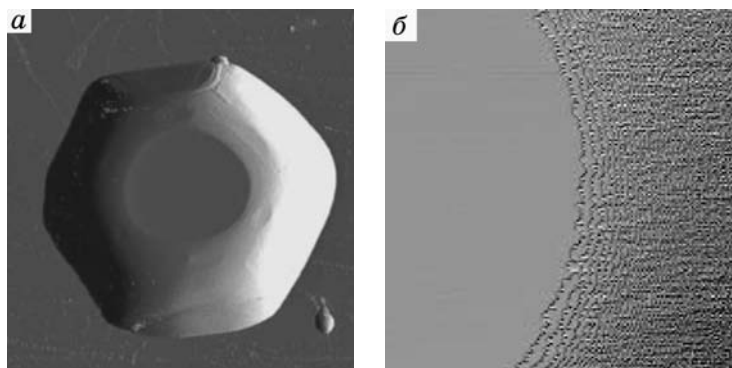


Рис. 2.8

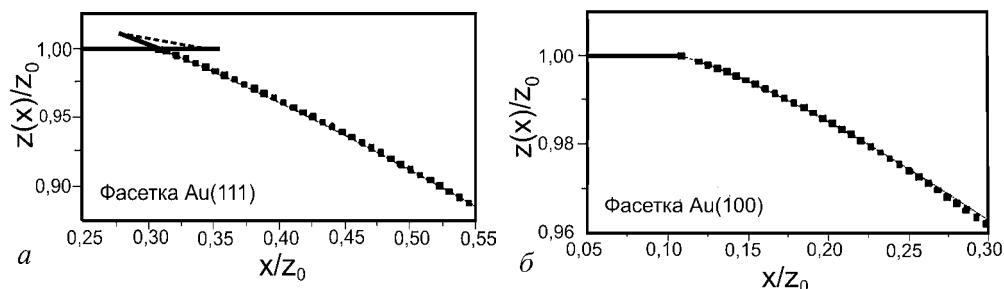
Изменение равновесной формы *zцк*-кристалла при увеличении температуры (вид сверху со стороны грани (001)).  $T = 1$  соответствует энергии взаимодействия атома с ближайшими соседями. Заштрихованы области, занимаемые рыхлыми гранями [37]

принята величина, равная энергии взаимодействия с ближайшими соседями. При увеличении температуры сужается область, занимаемая гранью (001), одновременно увеличивается площадь, занятая рыхлыми гранями.

Однако на эксперименте не всегда имеют дело с равновесной формой поверхности кристалла. Обычно имеют дело с кристаллами, полученными в неравновесных условиях. Переход от такой формы к равновесной в значительной мере затруднен, поскольку для этого необходим перенос вещества вдоль поверхности. В качестве примера можно привести результаты, полученные при изучении атомной структуры ступенчатых граней Pt, образованных срезом под небольшим углом к граням (111) или (001). Расчеты показали, что при повышенных температурах  $\gamma$  имеет минимальное значение только для плоскостей с низкими индексами. Грани, соответствующие другим направлениям, в первую очередь ступенчатые, не стабильны и должны отсутствовать у кристаллов, имеющих равновесную форму. С другой стороны, экспериментальные исследования, проведенные с использованием методов ДМЭ, показали, что у Pt ступенчатые грани не исчезают даже при отжиге выше 700 К [38]. Такая устойчивость объясняется трудностью пути, по которому кристалл должен перестроиться, чтобы установилась равновесная форма его поверхности. Наиболее подходящими механизмами перестройки являются поверхностная диффузия, термическая десорбция, объемная диффузия атомов. Во всех случаях, особенно в двух последних, на это требуется затрата значительной энергии и длительное время для достижения равновесия.



**Рис. 2.9**  
Изображение равновесного микрокристалла Pb, полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа (а) [39] и увеличенное изображение области перехода от плоской грани (б) [36]



**Рис. 2.10**

Контур поверхности монокристалла Au при наличии переходов I рода — грань (111) (а) и II рода — грань (100) (б) [36]

Процесс происходит значительно быстрее в случае кристаллов малых размеров ввиду как малости пути диффузии, так и того, что требуется перемещение значительно меньшего количества вещества. На рисунке 2.9 приведено полученное в сканирующем туннельном микроскопе изображение микрокристалла Pb, имеющего малые (1,35 мкм) размеры. Четко видна огранка кристаллика и строение ступенчатой области, примыкающей к плотноупакованной грани.

Наблюдаемая форма хорошо соответствует предсказываемой современной теорией. Возможность изображения с атомарным разрешением позволяет получить полную информацию о строении перехода от одной грани к другой. Наибольший интерес представляет примыкающая к плоской фasetке ступенчатая область. На рисунке 2.10 приведены результаты, полученные в случае микрокристалла Au для двух граней — (111) и (100) [36]. По оси ординат отложено значение высоты  $z$ , отсчитываемой вдоль нормали к поверхности грани. По оси абсцисс — приведенное расстояние от центра грани. В случае грани (111) на кривой наблюдается излом, меняется скачком  $dz/dx$  (рис. 2.10а). Это так называемый *фазовый переход I рода*. Напротив, около грани (100) имеет место плавный, постепенный переход к ступенчатой области — *фазовый переход II рода* (рис. 2.10б). Различие отражает особенности зависимости поверхностной энергии от полярного угла. Резкое изменение кривизны поверхности при переходе от плоской фasetки к скруг-

ленному участку энергетически более выгодно при большой энергии взаимодействия ступеней [40]. В случае фазового перехода II рода теория среднего поля в модели Изинга предсказывает, что изменение положения поверхности на границе плоского участка  $z(x)$  должно описываться выражением  $z \sim x^\alpha$ , где  $\alpha = 3/2$ . Детальные исследования формы поверхности монокристаллика свинца с помощью сканирующей туннельной микроскопии полностью подтвердили это предсказание. Экспериментально полученная величина  $\alpha$ , усредненная по азимуту, оказалась равной 1,506 [41].

В общем виде зависимость величины  $\gamma$  ступенчатой поверхности от угла отклонения  $\theta$  от плотноупакованной грани может быть записана следующим образом:

$$\gamma(T, \theta) = \gamma_0(T) + \gamma_1(T)\text{tg}\theta + \gamma_3(T)\text{tg}^3\theta + \dots, \quad (2.2.12)$$

где  $\text{tg}\theta = dz/dx$  — плотность ступеней ( $z$  — координата по нормали к поверхности грани,  $x$  — вдоль нее);  $\gamma_0(T)$  — удельная энергия террасы;  $\gamma_1$  — свободная энергия ступени;  $\gamma_3$  — энтропийное взаимодействие, вызываемое образованием выступов и изломов на ступенях, их меандром, а также диполь-дипольным взаимодействием. В приведенном выражении отсутствует квадратичный относительно  $\text{tg}\theta$  член. Он должен соответствовать дальнедействующему взаимодействию связанных со ступенями поверхностных состояний. Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о несущественном влиянии этого слагаемого. Обычно им пренебрегают. Уравнение справедливо для виценальных граней при небольших отклонениях от плотноупакованных (до  $\sim \theta = 12^\circ$ ) [42].

Детальный анализ равновесной формы микрокристалликов при различных температурах позволяет определить абсолютную величину удельной поверхностной энергии, энергии образования ступеней и изломов на них, а также энергию взаимодействия между ступенями [43]. В частности, было показано, что у золота в случае грани (111) энергия образования ступени составляет  $27,4 \text{ мэВ}/\text{Å}^2$ , а на (100) — всего лишь  $9,5 \text{ мэВ}/\text{Å}^2$  [44].

Это соответствует вкладу в удельную поверхностную энергию  $438,4 \cdot \frac{dz}{dx}$  и  $152 \cdot \frac{dz}{dx} \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$  соответственно.

На равновесную форму кристаллов значительное влияние оказывает адсорбция чужеродных частиц. Например, даже малое количество серы на поверхности микрокристалликов меди приводит к уменьшению размеров уплощенных участков, меняет соотношения между поверхностными энергиями для отдельных граней [45].



ГЛАВА ТРЕТЬЯ

## АТОМНАЯ СТРУКТУРА ЧИСТЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Заранее не очевидно, насколько велика роль смещения атомов на поверхности от положения, соответствующего идеальной решетке, нужно ли это учитывать при рассмотрении свойств кристалла, ограниченного поверхностью. Если бы это не отражалось на происходящих явлениях, то можно было бы не обращать особого внимания на изменения в атомном строении. Эксперименты показали, что пренебрегать атомной перестройкой нельзя. Изменение в расположении атомов сопровождается существенной трансформацией энергетического и пространственного распределения электронов, что, в свою очередь, приводит к изменению физико-химических свойств поверхностной области.

В дальнейшем будем называть поверхность *идеализированной* в тех случаях, когда предполагается расположение атомов в местах, соответствующих объемной кристаллической структуре. Имеется масса свидетельств об отличии атомной структуры в поверхностной области от идеализированной. Так, в случае GaAs(110) расчеты показали, что в случае идеализированной поверхности должны существовать в запрещенной зоне локализованные на поверхности электронные состояния, которые частично заполнены электронами. Это проявилось бы наличием в фотоэмиссионном спектре электронов с большей кинетической энергией, чем у эмитированных из валентной зоны. В экспериментах таких электронов обнаружено не было. Причина состоит в смещении поверхностных атомов, что приводит к исчезновению поверхностных состояний в запрещенной зоне.

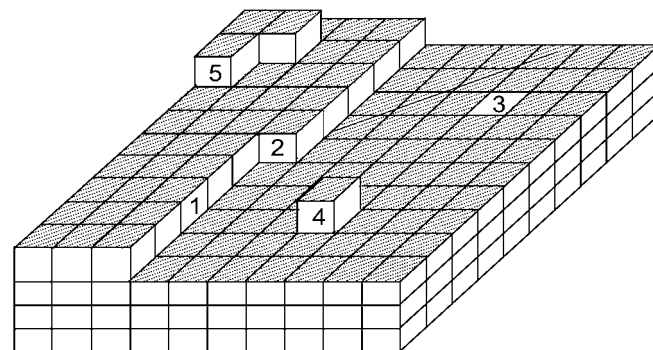
В качестве другого примера можно привести спектр оптического поглощения чистой поверхности Si(111). Обрыв кристаллической решетки приводит к появлению зоны поверхностных состояний, которая в случае идеализированной поверхности была бы заполнена лишь наполовину. Это должно было бы привести к металлической проводимости на поверхности. На самом деле происходит изменение геометрии расположения атомов, следствием чего является расщепление зоны поверхностных состояний на две. Нижняя из них оказывается целиком заполненной, верхняя — свободной, что приводит к отсутствию металлической проводимости на поверхности.

Это проявляется и в оптических свойствах, в спектре поглощения наблюдается пик при энергиях квантов  $h\nu = 0,5$  эВ, что значительно меньше ширины запрещенной зоны.

Интерес к расположению атомов на поверхности обусловлен большой информативностью этой характеристики. Она отражает систему связей, существующих между частицами, зная которую, можно пытаться предсказать как свойства поверхностных слоев, так и их реакцию на появление чужеродных частиц. Важно, что равновесное расположение атомов определяется особенностями электронной структуры именно в поверхностной области.

К настоящему времени исследовано атомное строение поверхностей большого числа твердых тел. Уже в первых работах было показано, что поверхности кристаллических твердых тел имеют упорядоченное расположение атомов. Причем, что существенно, двумерная периодическая структура поверхностного слоя у плотноупакованных граней сохраняется во многих случаях вплоть до температур, близких к температурам плавления. С повышением температуры увеличивается подвижность атомов поверхностного слоя. Однако всегда имеется ненулевая компонента взаимодействия между подложкой и поверхностными атомами. Это вынуждает атом проводить в некоторых положениях значительно большее время, что и является формой упорядочения поверхностного слоя [46].

Не следует, конечно, идеализировать ситуацию. В реальных условиях даже при отличной технике получения чистой поверхности на ней всегда присутствуют дефекты (рис. 3.1). По атомному строению дефекты разделяют на три вида: точечные (нульмерные), линейные (одномерные), двумерные. К точечным относятся адсорбированные атомы (отсутствуют соседние атомы в плоскости поверхности), вакансии атомов, атомы замещения (примесные атомы), точки выхода дислокаций на террасах, а также изломы, адатомы и вакансии на ступенях. Одномерные дефекты представляют собой атомные ступени<sup>1</sup>, линейные кластеры вакансий, примесных или адсорбированных



**Рис. 3.1**  
Схематическое изображение дефектов на поверхности твердого тела:

1 — ступени; 2 — излом; 3 — вакансия; 4 — атом в положении адсорбированного; 5 — кластер.

<sup>1</sup> Ступень — линия, ограничивающая участки поверхности, которые отличаются по уровню на одно или более межатомное расстояние. На поверхности, не пересекаемой дислокационной линией, ступень должна начинаться и кончаться на краях поверхности либо замыкаться на себя.

атомов, границы доменов, краудионы (нарушение в расположении атомов вдоль определенных направлений с появлением лишнего атома на некотором участке). Двумерные дефекты представляют собой области значительной протяженности, в пределах которых атомная структура отличается от имеющейся на регулярной поверхности: фасетки (участки с различающейся ориентацией), домены примесных (адсорбированных) атомов или вакансий, участки с полностью нарушенной периодичностью расположения атомов (аморфная структура).

Присутствие дефектов структуры является необходимым и вытекает из требования термического равновесия системы. Дефекты не являются застывшими образованиями. Они могут совершать колебания около положения равновесия, перемещаться вдоль поверхности, могут появляться и исчезать. При этом их среднестатистическое количество не должно изменяться. Оно подчиняется уравнению Френкеля:

$$N_{def} = C \exp\left(-\frac{\varepsilon_{def}}{kT}\right), \quad (3.1.1)$$

где  $C$  — некоторая постоянная;  $\varepsilon_{def}$  — энергия образования соответствующего дефекта. Из (3.1.1) следует, что равновесная концентрация каждого из видов дефектов зависит от температуры кристалла. При быстром охлаждении (закаливании) система может не успеть перейти в новое равновесное состояние, и концентрация дефектов окажется замороженной. Это обстоятельство требует особого внимания к режимам предварительной обработки поверхности не только в плане максимальных использованных температур, но и по отношению к скорости охлаждения образца. В частности, видимо, этим обстоятельством можно объяснить наблюдающееся при автоэмиссионных исследованиях различие в работе выхода грани (011) вольфрама. После отжига острия при умеренных температурах, что способствует уменьшению дефектов, наблюдается  $\phi$  на 0,1...0,2 эВ больше, чем при быстром охлаждении. А то, что наличие дефектов способно резко изменить эту величину, следует из результатов изучения  $\phi$  на грани W(011) [46]. Было обнаружено, что поверхность, свободная от дефектов типа адатом, чего можно добиться испарением в сильных электрических полях, имеет работу выхода равную 6,0 эВ. Это значительно превышает величину  $\sim 5,35$  эВ, которую имеет работа выхода этой грани в случае крупных монокристаллов с той же ориентацией.

Энергия образования дефектов все же достаточно велика. Это обуславливает их невысокую концентрацию, о чем ясно свидетельствует возможность наблюдения четких дифракционных картин.

### 3.1. ДВУМЕРНАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА

Наличие на поверхности кристаллической структуры означает, что вся поверхность может быть получена путем периодического повторения одинаковых структурных единиц. Для ее описания удобно использовать понятие кристаллической решетки.

*Кристаллическая решетка* — набор узлов, расположенных таким образом, что каждый узел имеет одинаковое и однообразным способом ориентированное окружение (рис. 3.2). Группу атомов, относящуюся к данному узлу, называют *базисом*. В общем случае узел кристаллической решетки не обязательно совмещать с каким-либо атомом, но обычно это делают из соображений удобства. Различают *простые решетки*, базис которых состоит из одного атома, и *сложные*, к каждому узлу которых относятся два или более атомов.

Основным свойством кристаллической решетки является наличие *трансляционной симметрии*. В случае двумерной решетки это означает, что она совмещается сама с собой при перемещении на вектор трансляции решетки:

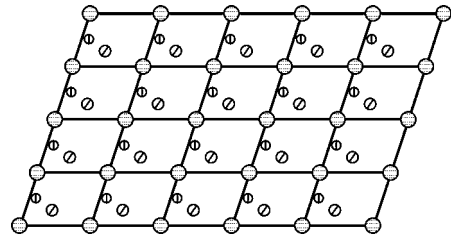


Рис. 3.2  
Кристаллическая решетка с базисом, состоящим из трех атомов

$$\vec{t}_{hk} = h \cdot \vec{t}_x + k \cdot \vec{t}_y, \quad (3.1.2)$$

где  $\vec{t}_x$  и  $\vec{t}_y$  — *основные вектора трансляции*, а  $h$  и  $k$  — любые целые числа. Обычно в качестве основных векторов выбирают наименьшие по длине. Так, в случае решетки, изображенной на рисунке 3.3, отдают предпочтение вектору  $\vec{t}_x^{(1)}$  перед  $\vec{t}_x^{(2)}$ .

Элемент решетки, трансляцией которого на различные вектора  $\vec{t}_{hk}$  может быть получена вся решетка целиком, называют *элементарной ячейкой*. Очевидно, что выбор такой ячейки неоднозначен. Частным случаем элементарной ячейки является *примитивная*, имеющая минимальную из всех возможных площадь. Соответствующий этому случаю базис называют *примитивным базисом*. Выбор примитивной ячейки также может быть сделан разными способами с использованием различных основных векторов трансляций. Но существенно, что при любом выборе примитивной ячейки с каждой из них связан только один узел кристаллической решетки. Зачастую примитивную ячейку выбирают таким образом, чтобы ее сторонами являлись основные вектора. При этом в вершинах оказываются узлы.

Другой полезный способ конструирования примитивной ячейки заключается в выделении такой области решетки, все точки которой расположены

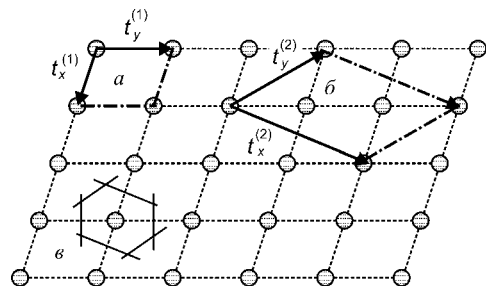


Рис. 3.3  
Возможные варианты выбора основных векторов трансляции и элементарной ячейки:

$a$  — примитивная ячейка;  $b$  — элементарная ячейка;  $c$  — ячейка Вигнера — Зейтца.

ближе к фиксированному узлу (центр ячейки), чем к любому другому. Такую ячейку называют *ячейкой Вигнера — Зейтца*. Построить ее легко. Для этого нужно соединить выбранный узел со всеми остальными узлами отрезками и провести через их середину перпендикулярные им плоскости (рис. 3.3в). Полученная фигура и отвечает необходимому требованию. Положительной особенностью такой ячейки наряду с минимальностью объема является также то, что она электронейтральна, а ее форма отражает симметрию кристаллической решетки.

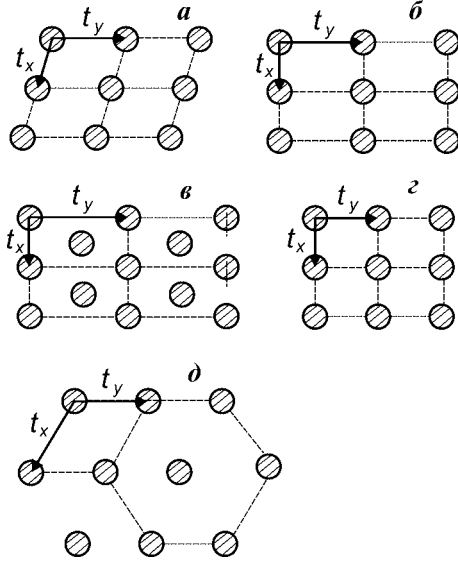


Рис. 3.4

Типы двумерных решеток:

*a* — косоугольная; *б* — прямоугольная; *в* — прямоугольная центрированная; *г* — квадратная; *д* — гексагональная.

осоугольных и получаются из нее при наложении некоторых ограничений на длины векторов и углы между ними. Требование инвариантности решетки относительно плоскости зеркального отражения приводит к *прямоугольной* решетке (рис. 3.4б). Этому же требованию отвечает и *прямоугольная центрированная*, имеющая базис из двух или более атомов (рис. 3.4в). Следует отметить, что центрирование решеток других типов приводит лишь к изменению размеров примитивной ячейки. Еще два типа решеток Браве получаются при наличии инвариантности относительно поворота вокруг оси, проходящей через узел решетки перпендикулярно плоскости поверхности. Наличие оси четвертого порядка приводит к *квадратной решетке* (рис. 3.4г), а инвариантность к повороту на угол  $2\pi/6$  — к *гексагональной* (рис. 3.4д). Требования, вытекающие из условий инвариантности, к длинам основных векторов трансляций и углам между ними приведены в таблице 3.1.

Кроме трансляционной симметрии двумерные решетки могут обладать некоторым числом операций точечной и осевой симметрии. Такими элементами симметрии являются оси вращения первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядков, зеркальное отражение в плоскости, перпендикулярной поверхности, и отражение относительно прямой с последующим смещением вдоль этой прямой на половину трансляционного периода.

По симметрии все кристаллические решетки, их еще называют *решетками Браве*, можно разделить на 5 типов. К первому относят решетки, имеющие произвольное соотношение между длинами основных векторов трансляций и произвольный угол между ними (рис. 3.4а). Такие решетки называют *косоугольными*. Они инвариантны только относительно поворота на угол, кратный  $\pi$ . Остальные 4 типа являются частным случаем ко-



Таблица 3.1

## Двумерные решетки Браве

Решетка	Элементарная ячейка	Угол между основными векторами $\vartheta$ и соотношение между ними	Точечная группа симметрии
Косоугольная	Параллелограмм	$t_x \neq t_y, \vartheta \neq 90^\circ$	2
Примитивная прямоугольная	Прямоугольник	$t_x \neq t_y, \vartheta = 90^\circ$	$2mm$
Центрированная прямоугольная	Прямоугольник	$t_x \neq t_y, \vartheta = 90^\circ$	$2mm$
Квадратная	Квадрат	$t_x = t_y, \vartheta = 90^\circ$	$4mm$
Гексагональная	60°-ромб	$t_x = t_y, \vartheta = 120^\circ$	$6mm$

Примечание.  $mm$  указывает на наличие двух плоскостей зеркального отражения.

Комбинирование пяти решеток Браве с 10 различными точечными группами приводит к 17 возможным двумерным пространственным группам, т. е. реализуется 17 типов различных по симметрии поверхностных структур.

Понижение размерности по отношению к трехмерному кристаллу приводит к некоторым особенностям [48]. Интересно, что при  $T > 0$  существование строго упорядоченных двумерных или одномерных структур невозможно. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим одномерную цепочку  $N$  атомов массой  $M$ , представляющую собой при  $T = 0$  идеальную периодическую структуру с постоянной  $a$ .

При  $T \neq 0$  вследствие тепловых колебаний расстояние между нулевым атомом и атомом с номером  $m$  является функцией времени  $t$ :  $x_m - x_0 = x(t)$ . Оно отличается от «идеального» расстояния  $ma$  на величину  $\delta_m$ , которую можно записать следующим образом:

$$\delta_m = x(t) - ma. \quad (3.1.3)$$

Анализ тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке показывает, что в гармоническом приближении отклонение  $\delta_m$  атома от «идеального» положения  $ma$  может быть представлено в виде разложения в ряд по волновым векторам  $q$ :

$$\delta_m = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q A_q \exp(i\omega_q \tau) \{ \exp(iqma) - 1 \}, \quad (3.1.4)$$

где  $N$  — число атомов;  $A_q$  — амплитуда колебаний;  $\omega_q$  — частота нормальной моды колебаний, которая связана с обратным вектором  $q$  соотношением

$$\omega_q = qv_{зв}, \quad (3.1.5)$$

где  $v_{зв}$  — скорость звука.

Среднеквадратичное отклонение  $m$ -атома от равновесного положения может быть вычислено обычным образом:

$$\begin{aligned}
\langle \delta_m^2 \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{q, Q} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A_q^* \exp(-i\omega_q t) \{ \exp(-iqma) - 1 \} A_Q \exp(i\omega_Q t) \{ \exp(iQma) - 1 \} dt = \\
&= \frac{1}{N} \sum_q |A_q|^2 \{ \exp(-iqma) - 1 \} \{ \exp(iqma) - 1 \} = \\
&= \frac{1}{N} \sum_q |A_q|^2 \{ 2 - 2\cos(qma) \} = \frac{4}{N} \sum_q |A_q|^2 \sin^2 \frac{qma}{2}. \tag{3.1.6}
\end{aligned}$$

Как показано в механике, в случае гармонических колебаний малой амплитуды с частотой  $\omega_q$  средние значения потенциальной и кинетической энергии равны

$$\bar{\varepsilon}_{\omega_q} = \bar{\varepsilon}_{\omega_q}^{kin} + \bar{\varepsilon}_{\omega_q}^{pot} = 2\bar{\varepsilon}_{\omega_q}^{pot} = M\omega_q^2 |A_q|^2, \tag{3.1.7}$$

где  $M$  — масса атома. С другой стороны, средняя энергия квантового гармонического осциллятора, колеблющегося с частотой  $\omega_q$ , определяется формулой Планка:

$$\bar{\varepsilon}_{\omega_q} = \hbar\omega_q \left( \frac{1}{\left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega_q}{kT}\right) - 1 \right]} + \frac{1}{2} \right). \tag{3.1.8}$$

При высоких температурах, когда  $\hbar\omega_q \ll kT$ , экспоненту можно разложить в ряд и, пренебрегая  $1/2$ , получаем для энергии осциллятора  $\bar{\varepsilon}_{\omega_q} = kT$ . Это позволяет вычислить квадрат амплитуды:

$$|A_q|^2 = \frac{kT}{M\omega_q^2} = \frac{kT}{Mv_{зв}^2 q^2}. \tag{3.1.9}$$

При достаточно большом  $N$  суммирование в (3.1.6) может быть заменено на интегрирование:

$$\langle \delta_m^2 \rangle = \frac{4kT}{NMv_{зв}^2} \int \frac{D(q)}{q^2} \sin^2 \frac{qma}{2} dq, \tag{3.1.10}$$

где  $D(q)$  — плотность состояний колебательного спектра. Выражение справедливо не только для одномерных цепочек атомов, но и для двух- и трехмерных систем. Ход дальнейших рассуждений также не зависит от размерности системы. Плотность состояний может быть получена в *приближении Дебая*. В этом приближении предполагается, что решетку можно заменить упругим континуумом. Эти два случая различаются тем, что в континууме возможны любые, сколь угодно большие частоты. В реальном твердом теле, имеющем кристаллическую структуру, спектр частот ограничен первой зоной Бриллюэна. Чтобы учесть это, Дебай предложил считать, что в случае континуума спектр частот колебаний ограничен и имеется некоторая максимальная частота  $\omega_D \equiv v_{зв} q_D$  — частота Дебая.

Величина  $\omega_D$  выбирается из условия, что число колебаний равняется общему числу степеней свободы, и может быть рассчитана следующим образом. Начнем с трехмерного случая. Пусть твердое тело представляет собой

куб со стороной  $L = Na$  и содержит  $N^3$  элементарных ячеек. Если использовать периодические граничные условия, то для отклонения атома от среднего положения  $u(\vec{r})$  имеем:

$$u(\vec{r} + L) = u(\vec{r}), \text{ или } A_q \exp i[\omega t - \vec{q}(\vec{r} + L)] = A_q \exp i[\omega t - \vec{q}\vec{r}]. \quad (3.1.11)$$

Выполнение такого равенства накладывает ограничения на возможные значения  $q$ :

$$q_i = \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \pm \frac{6\pi}{L}, \dots, \pm \frac{N\pi}{L} \quad (i = x, y, z). \quad (3.1.12)$$

Интервалы между соседними  $q_i$  одинаковы и равны  $\Delta q_i = (2\pi)/L$ . Это означает, что в обратном пространстве на данное колебание приходится объем  $\Delta q_x \Delta q_y \Delta q_z = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ . В изотропном кристалле плотность колебаний  $D(q)$

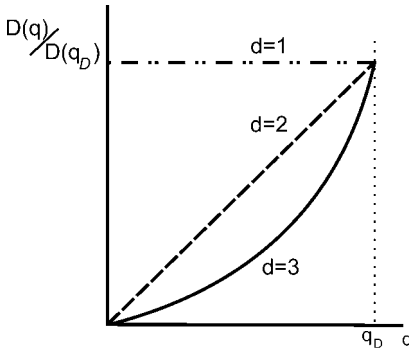


Рис. 3.5

Зависимость плотности колебательных состояний от волнового вектора (частоты) для систем различной размерности  $d$

равна частному от деления объема шарового слоя радиусом  $q$  на объем, приходящийся на одно колебание:

$$D(q) = \frac{4\pi q^2}{8\pi^3/L^3} = \frac{L^3}{2\pi^2} q^2. \quad (3.1.13)$$

Аналогично можно рассчитать плотности колебаний и для двумерной, и для одномерной системы:

$$D_d(q) = \begin{cases} \frac{L}{2\pi} & \text{при } d=1, \\ \frac{L^2 q}{2\pi} & \text{при } d=2, \end{cases} \quad (3.1.14)$$

где  $d$  — размерность системы. Зависимость плотности мод от частоты изображена на рисунке 3.5. Понижение размерности приводит к увеличению удельного веса низкочастотных колебаний, особенно в случае одномерных систем.

Интегрирование (3.1.10) должно выполняться в пределах от 0 до  $q_D$ . Волновое число, соответствующее частоте Дебая, получается из равенства

$$N^d = \int_0^{q_D} D_d(q) dq, \quad (3.1.15)$$

которое обеспечивает «правильное» число колебаний. Подставляя в это выражение  $D_d$  в виде (3.1.13) или (3.1.14), после несложных вычислений получаем:

$$q_D = \begin{cases} \frac{2\pi}{a} & \text{при } d=1, \\ \frac{2\sqrt{\pi}}{a} & \text{при } d=2, \\ \frac{(6\pi^2)^{1/3}}{a} & \text{при } d=3. \end{cases} \quad (3.1.16)$$

Использование приближения Дебая дает плотность колебаний, несколько отличающуюся от «истинной», которая может быть получена более строгими теоретическими методами, без использования континуального приближения. Наибольшее расхождение имеется в области максимальных частот, где в приближении Дебая существует скачок  $D(q)$ . Несмотря на это различие, получаемые результаты оказываются достаточно удовлетворительными, что оправдывает использование такого приближения.

Знание зависимости плотности колебаний от частоты позволяет рассчитать среднеквадратичное отклонение атомов от «правильного» положения в зависимости от расстояния до выбранного начала координат. Интегрируя (3.1.10), получаем в одномерном случае:

$$\begin{aligned} \langle \delta_m^2 \rangle_{d=1} &= \frac{4kT}{NMv_{\text{звук}}^2} \int_0^{qD} \sin^2 \left( \frac{qma}{2} \right) \frac{L}{2\pi} \frac{dq}{q^2} = \\ &= \frac{4kTL}{2\pi NMv_{\text{звук}}^2} \left( \frac{ma}{2} \right)^2 \left( \frac{2}{ma} \right) \int_0^{\sqrt{\pi m}} \sin^2 x \frac{dx}{x^2} \cong \frac{kTa^2m}{\pi Mv_{\text{звук}}^2} \int_0^{\infty} \sin^2 x \frac{dx}{x^2} = \frac{kTa^2m}{2Mv_{\text{звук}}^2}. \end{aligned} \quad (3.1.17)$$

При вычислении было учтено, что, поскольку нас интересуют большие значения  $m$ , можно положить верхний предел равным  $\infty$ . Аналогично для двух- и трехмерных решеток можно получить следующие выражения:

$$\begin{aligned} \langle \delta_m^2 \rangle_{d=2} &= \frac{kTa^2}{Mv_{\text{звук}}^2} (\ln m + \text{const}), \\ \langle \delta_m^2 \rangle_{d=3} &= \frac{kTa^2}{Mv_{\text{звук}}^2} \cdot \text{const}. \end{aligned} \quad (3.1.18)$$

При  $T \neq 0$  отклонение атома от идеального положения в случае одномерной цепочки возрастает линейно с номером атома и логарифмически в случае двумерной решетки. С другой стороны, в трехмерной решетке отклонение от равновесного положения зависит только от температуры, но не зависит от расстояния до начала координат. Это означает, что в последнем случае имеется дальний порядок в расположении атомов. Строго говоря, он отсутствует в двух- и, особенно, в одномерных системах. Поскольку в случае двумерной решетки  $\langle \delta_m^2 \rangle$  возрастает сравнительно слабо (логарифмически), то этим обстоятельством можно пренебречь и считать, что даже в достаточно протяженных двухмерных решетках существует дальний порядок.

Причиной такой особенности систем пониженной (по сравнению с трехмерными) размерности является более низкая величина связи атомов из-за меньшего числа соседей. Это приводит к увеличению количества низкочастотных колебаний, что стимулирует развитие флуктуационного нарушения дальнего порядка.

Следует особо подчеркнуть, что приведенное выше рассмотрение выполнено для систем, не взаимодействующих с окружающей средой. Если цепочки атомов или двумерные пленки находятся на поверхности твердого тела, то потенциальный рельеф, обусловленный взаимодействием атомов с подложкой, может оказывать стабилизирующее влияние на структуру системы.

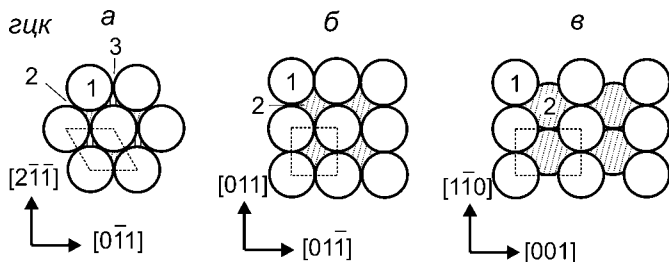
### 3.2. ОБОЗНАЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ МОНОКРИСТАЛЛОВ И АТОМНЫХ СТРУКТУР

Поверхности монокристаллов принято обозначать *индексами Миллера*, соответствующими плоскости, параллельной поверхности. В случае плотноупакованных граней этого вполне достаточно, чтобы представить себе расположение атомов, если оно не отличается от имеющегося в объеме. На рисунке 3.6 приведено расположение атомов для некоторых кристаллических структур. Например, достаточно очевидно расположение атомов на грани (100) кристалла, имеющего гранецентрированную кубическую структуру: элементарная ячейка имеет квадратную форму. Если смотреть сверху, то видны атомы второго слоя. В случае грани (111) имеется гексагональная упаковка, что обеспечивает максимальную плотность атомов, причем сверху просматриваются не только атомы следующего слоя, но и третьего. Подобным образом можно рассмотреть атомное строение плотноупакованных граней в случае других кристаллических структур. Модели атомных структур различных граней кристаллических решеток можно найти в [49].

Рис. 3.6

Расположение атомов на плотноупакованных гранях кристаллов, имеющих гранецентрированную кубическую структуру (*гцк*), вид сверху:

$a$  — (111);  $b$  — (100);  $v$  — (110); 1 — атомы первого слоя; 2 — второго; 3 — третьего. Штриховыми линиями выделена элементарная ячейка.



Значительно сложнее представить себе расположение атомов в случае граней с высокими индексами Миллера. В качестве примера можно привести грань (997) того же *гцк*-кристалла, которая располагается под углом  $6,5^\circ$  к грани (111). На первый взгляд кажется, что необходимы сложные геометрические построения для того, чтобы получить представление о расположении атомов. Однако в ряде случаев можно использовать несколько более громоздкое, но зато значительно более наглядное обозначение. В качестве примера рассмотрим поверхность, образованную гранью (016) простого кубического кристалла. Если ее нарисовать (рис. 3.7), то видно, что она представляет собой последовательность террас с ориентацией [001] и ступенек высотой в одну постоянную решетки, образованных в нашем случае аналогичной гранью (010). В [46] было предложено обозначать такие поверхности следующим образом:

$$\text{куб.}(S) [m(001) \times n(010)]. \quad (3.2.1)$$

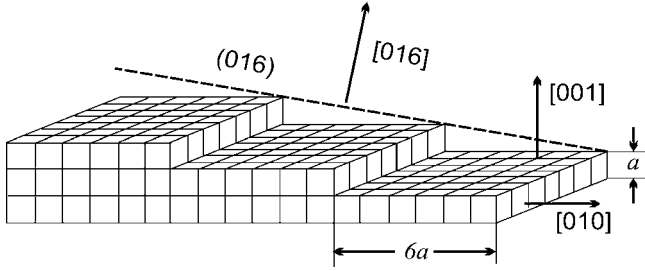


Рис. 3.7  
Схематическое  
изображение  
поверхности грани (016)  
кубического кристалла

Находящийся после обозначения кристаллической структуры (*куб*) знак (*S*) указывает на ступенчатое строение грани. В квадратных скобках приводится ширина террасы (*m*), ее ориентация, а также высота (*n*) и ориентация ступени. В случае большого класса структур такая запись позволяет наглядно представить себе строение поверхностного слоя. В частности, в случае вышеприведенной в качестве примера грани (997) это обозначение имеет вид:  $гцк(S)[9(111) \times (111)]$ , что позволяет легко представить себе расположение атомов в поверхностном слое.

Эксперименты показали, что во многих случаях структура поверхностного слоя отличается от объемной. Причем ячейка поверхностной решетки имеет большие размеры. Конечно, это не означает, что не могут быть меньшие расстояния между атомами в пределах ячейки. Такие решетки называют *сверхрешетками*.

Обозначим основные вектора трансляции на поверхности как  $\vec{t}_x$  и  $\vec{t}_y$ . Если в объеме для той же плоскости решетка описывается векторами  $\vec{T}_x$  и  $\vec{T}_y$ , то, очевидно, эти две пары векторов могут быть связаны друг с другом при помощи некоторой матрицы *M*:

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \quad (3.2.2)$$

такой, что

$$\begin{aligned} \vec{t}_x &= m_{11}\vec{T}_x + m_{12}\vec{T}_y, \\ \vec{t}_y &= m_{21}\vec{T}_x + m_{22}\vec{T}_y, \end{aligned} \quad \text{или} \quad \begin{pmatrix} \vec{t}_x \\ \vec{t}_y \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \vec{T}_x \\ \vec{T}_y \end{pmatrix}. \quad (3.2.3)$$

Матричное описание позволяет однозначно определить структуру поверхностного слоя, если известно атомное строение материала. Как уже говорилось выше, выбор элементарной ячейки неоднозначен. В качестве примера на рисунке 3.8 изображено расположение атомов на объемной плоскости и на поверхности, а также представлено несколько вариантов выбора элементарной ячейки. Соответствующие матрицы записываются следующим образом:

$$M_a = \begin{pmatrix} +1 & -1 \\ +1 & +1 \end{pmatrix}; \quad M_b = \begin{pmatrix} +1 & -1 \\ 0 & +2 \end{pmatrix}; \quad M_b = \begin{pmatrix} +2 & 0 \\ 0 & +2 \end{pmatrix}. \quad (3.2.4)$$

Полезным свойством матрицы является то, что ее детерминант равен отношению площади поверхностной ячейки к площади объемной ячейки.

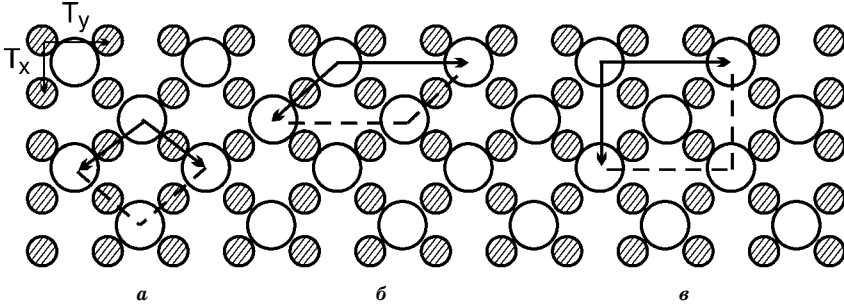


Рис. 3.8

Возможные варианты выбора элементарной ячейки и основных трансляционных векторов. Атомы поверхностного слоя показаны большими кружками

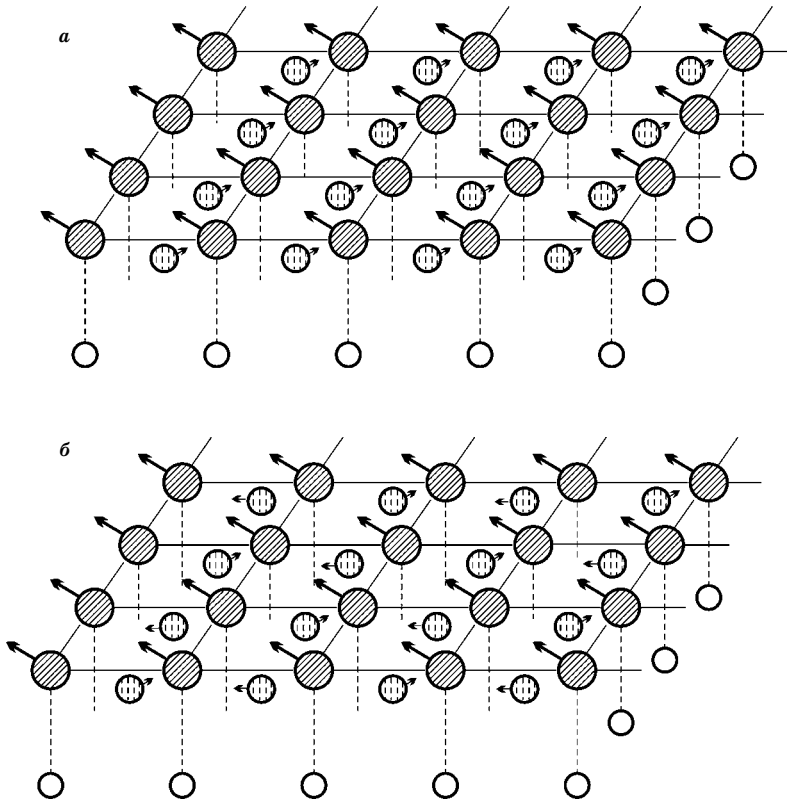
Действительно, поскольку площадь равна векторному произведению трансляционных векторов, имеем:

$$\begin{aligned}
 \vec{t}_x \times \vec{t}_y &= (m_{11}\vec{T}_x + m_{12}\vec{T}_y) \times (m_{21}\vec{T}_x + m_{22}\vec{T}_y) = \\
 &= m_{12} \cdot m_{21}(\vec{T}_y \times \vec{T}_x) + m_{11} \cdot m_{22}(\vec{T}_x \times \vec{T}_y) = \\
 &= m_{11} \cdot m_{22}(\vec{T}_x \times \vec{T}_y) - m_{12} \cdot m_{21}(\vec{T}_x \times \vec{T}_y) = \det\|M\| \cdot (\vec{T}_x \times \vec{T}_y).
 \end{aligned} \tag{3.2.5}$$

Однако матричное описание неудобно, поскольку достаточно сложно мысленно представить себе реальное расположение частиц в поверхностном слое. По этой причине оно сравнительно редко используется. В настоящее время широко распространено нематричное обозначение, предложенное Элизабет Вуд [50]. Оно может использоваться в тех случаях, когда *углы между основными векторами трансляций в объеме и на поверхности одинаковы*. Можно ввести числа, показывающие, во сколько раз длина основных векторов на поверхности больше, чем в объеме:

$$m = \frac{|\vec{t}_x|}{|\vec{T}_x|}, \quad n = \frac{|\vec{t}_y|}{|\vec{T}_y|}. \tag{3.2.6}$$

Используя их, структура поверхностного слоя записывается следующим образом:  $(m \times n)$ . Однако размеры элементарной ячейки — это далеко не вся информация, которую необходимо иметь. Прежде всего, несмотря на равенство углов между основными трансляционными векторами, они могут быть ориентированы в пространстве по-другому — одна система может быть *повернута относительно другой на некоторый угол  $\alpha$* . Чтобы отразить этот факт, к записи добавляют значок  $R$ , после которого указывают величину угла поворота в градусах:  $(m \times n) - R\alpha^\circ$ . Кроме того, можно указать, с какой решеткой имеют дело: простой или сложной. Если с первой, то перед обозначением размеров ячейки ставят букву  $p$ . В другом частном случае, когда базис ячейки состоит из двух атомов, один из которых находится в центре ячейки, используется буква  $c$ . Никаких обозначений не ставят, если строение элементарной ячейки более сложное или же отсутствует определенная информация о нем. Используя обозначения Вуд, структуры, приведенные на рисунке 3.8, могут быть записаны следующим образом:  $a$  —  $p(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) - R45^\circ$ ,  $b$  —  $c(2 \times 2)$ .



**Рис. 3.9**  
 Релаксация (а) и реконструкция (б) на поверхности.  
 Стрелки указывают направление смещения атомов  
 от идеализированного расположения

При выборе ячейки в виде параллелограмма, приведенного на рисунке 3.8б, использовать нематричное обозначение нельзя, поскольку угол между основными векторами трансляций на поверхности отличается от имеющегося в объеме.

В настоящее время существует уже целый ряд методов, позволяющих получить достаточно полную информацию об атомной структуре твердых тел. Полученные результаты показали, что во многих случаях образование поверхности сопровождается смещением атомов. По характеру этого изменения различают релаксацию и реконструкцию. Под *релаксацией* понимают смещение атомов без изменения симметрии, в том числе и трансляционной вдоль поверхности (рис. 3.9а). В обозначениях Вуд такие поверхности обладают структурой  $(1 \times 1)$ .

О *реконструкции* поверхностного слоя говорят в тех случаях, когда взаимное расположение частиц в поверхностном слое настолько кардинально отличается от имеющегося в объеме, что изменяется симметрия решетки (рис. 3.9б).



### 3.3. ИЗМЕНЕНИЕ МЕЖПЛОСКОСТНЫХ РАССТОЯНИЙ У ПОВЕРХНОСТИ

Наибольшее количество результатов о расположении атомов на поверхности получено при помощи дифракции медленных электронов. Особенностью этой методики является то, что основная информация относится к самому верхнему слою. Причина заключается в малой длине свободного пробега медленных электронов в твердом теле. Тем не менее, детальный анализ получаемых данных, особенно энергетических зависимостей интенсивностей рефлексов, и сопоставление их с теоретическими расчетами позволяет определить расположение атомов и в более глубоких слоях.

Полученные результаты показывают, что в подавляющем большинстве случаев наблюдается то или иное смещение атомов от идеализированного положения. В случае релаксации, т. е. без изменения симметрии в поверхностном слое, возможна как латеральная релаксация (вдоль поверхности), так и смещение по нормали к поверхности. В качестве примера на рисунке 3.10

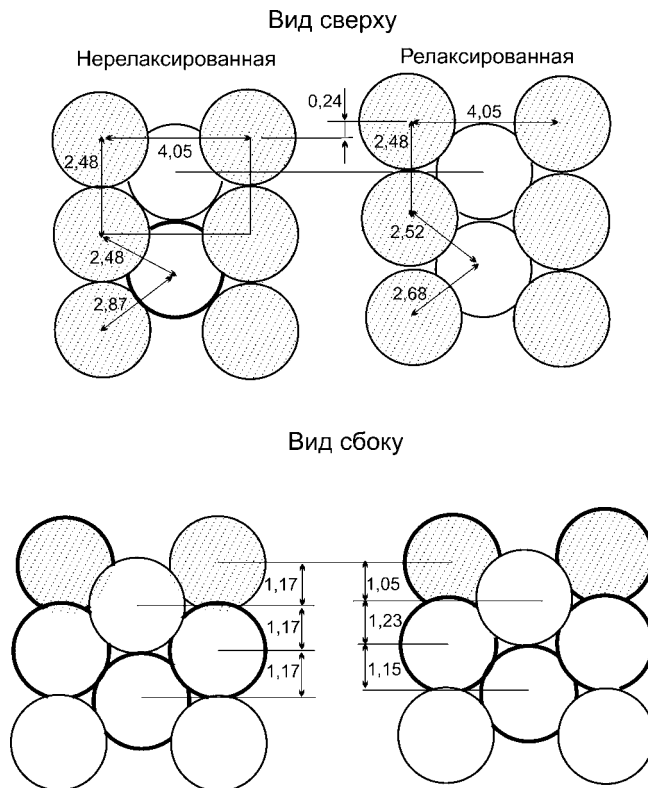
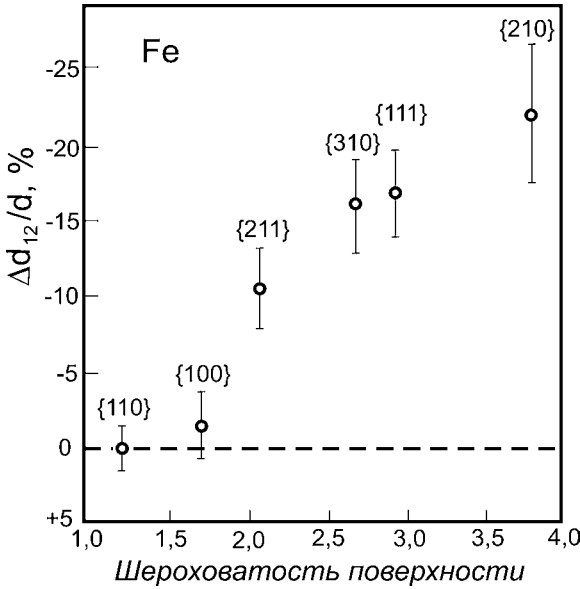


Рис. 3.10

Расположение атомов на поверхности Fe(211) в идеализированном случае (нерелаксированная поверхность) и после релаксации вследствие образования поверхности (справа). Указаны расстояния в ангстремах [51]



**Рис. 3.11**  
Зависимость относительного изменения межплоскостного расстояния у поверхности от шероховатости поверхности, определенной как обратная величина поверхностной плотности атомов [52]

приведено расположение атомов на поверхности Fe(211) [51]. Имеется небольшое смещение ( $0,24 \text{ \AA}$ ) атомов верхнего слоя относительно следующего слоя в латеральном направлении. Наряду с этим наблюдаются изменения в расстояниях между слоями по нормали к поверхности.

Отличие расстояния между поверхностным слоем и последующим  $d_{12}$  от межплоскостного расстояния в объеме  $d_b$  зависит от кристаллографической ориентации поверхности. На рисунке 3.11 приведены результаты, полученные для железа, имеющего объемцентрированную кубическую решетку [52]. На нем представлено относительное изменение межплоскостного расстояния

стояния  $\frac{\Delta d_{12}}{d_b} \equiv \frac{d_{12} - d_b}{d_b}$  в зависимости от шероховатости поверхности, под

которой понимается величина, обратная плотности атомов в поверхностном слое. У объемцентрированных кубических кристаллов наиболее плотноупакованной является грань (011). В случае железа изменение  $\Delta d_{12}$  на ней не превышает экспериментальной ошибки. При уменьшении плотности атомов наблюдается сжатие ( $d_{12} < d_b$ ). Причем в случае грани (012) оно превышает 20%. Такое поведение характерно. В таблице 3.2 приведены данные для ряда металлов, кристаллизующихся в объем- или гранецентрированную кубическую решетку. В последнем случае наиболее плотноупакованной является грань (111). Видно, что Fe не является исключением. В большинстве случаев у рыхлых граней наблюдается большое уменьшение расстояния между первым и вторым слоями.

Ряд экспериментальных данных показывает, что возможна и более сложная ситуация. Так, в случае Al(011), Cu(011), Ag(011) и некоторых других расшифровка данных по дифракции медленных электронов указывает на *осциллирующее* изменение межплоскостных расстояний, затухающее в объем.

Таблица 3.2

## Изменение межплоскостного расстояния между первым и вторым слоями для некоторых металлов

Плотнупакованные грани			Рыхлые грани		
Поверхность	$\Delta d_{1/2}/d_b$ , %	Лит-ра	Поверхность	$\Delta d_{1/2}/d_b$ , %	Лит-ра
Объемоцентрированная кубическая решетка					
W(011)	0	[53]	W(001) ( $T \geq 300$ K)	-4,5...-11	[53], [56]
				-8 $\pm$ 1,5	[57]
Mo(011)	-1,6 $\pm$ 2	[54]	Mo(001)	-11,5...-9,5 $\pm$ 2	[58], [59]
Fe(011)	+0,5 $\pm$ 2	[55]	Fe(001)	-1,4 $\pm$ 3	[60]
			Fe(111)	-16,9 $\pm$ 3	[61]
Гранецентрированная кубическая решетка					
Ni(111)	-1	[62]	Ni(011)	-8,7 $\pm$ 0,5	[68]
			Ni(311)	-15,9	[68]
Al(111)	0 $\pm$ 5	[63]	Al(011)	-8,6 $\pm$ 0,8	[69]
Pt(111)	$\sim$ 0 $\pm$ 2,5	[64], [65]	Co(001)	-4	[70]
Ir(111)	-2,5 $\pm$ 5	[66]	Ag(011)	-10	[71]
Cu(111)	-4,1	[67]	Cu(011)	-8,5...-5,3	[72]
				-7,5 $\pm$ 1,5	[73]

Таблица 3.3

## Примеры осциллирующего изменения межплоскостного расстояния у поверхности

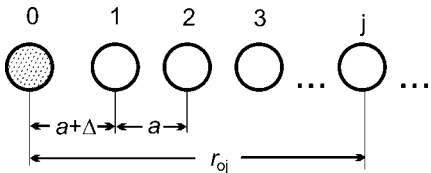
Поверхность	$\Delta d_{1/2}/d_b$ , %	$\Delta d_{2/3}/d_b$ , %	$\Delta d_{3/4}/d_b$ , %	$\Delta d_{4/5}/d_b$ , %	$\Delta d_{5/6}/d_b$ , %	Лит-ра
Гранецентрированная кубическая решетка						
Cu(011)	-8,5 $\pm$ 0,6	+2,3 $\pm$ 0,8	—	—	—	[74]
Cu(100)	-1,2	+0,9	—	—	—	[75]
Cu(210)	-11,12 $\pm$ 2	-5,68 $\pm$ 2,3	+3,83 $\pm$ 2,5	+0,06 $\pm$ 3	-0,66 $\pm$ 3,5	[76]
Ag(110)	-5,7	+2,2	-3,5	—	—	[77]
Al(110)	-8,6 $\pm$ 0,8	+5 $\pm$ 1,1	-1,6 $\pm$ 1,2	—	—	[69]
Al(210)	-15,5 $\pm$ 2,4	-0,8 $\pm$ 2,9	+8,9 $\pm$ 2,6	-4,4 $\pm$ 3,6	-1,2 $\pm$ 4,6	[78]
Al(311)	-11,7 $\pm$ 2,3	-4,1 $\pm$ 3,1	+10,3 $\pm$ 2,7	-4,8 $\pm$ 4,1	—	[79]
Ni(110)	-8,7 $\pm$ 0,5	+3,0 $\pm$ 0,6	-0,5 $\pm$ 0,7	—	—	[68]
Объемоцентрированная кубическая решетка						
Fe(211)	-10,4 $\pm$ 2,6	+5,4 $\pm$ 2,6	-1,3 $\pm$ 3,4	—	—	[51]
	-11 $\pm$ 1	+5 $\pm$ 1	-4 $\pm$ 1	—	—	[80]
Fe(111)	-16,9 $\pm$ 3,0	-9,8 $\pm$ 3,0	+4,2 $\pm$ 3,6	-2,2 $\pm$ 3,6	—	[61]
Fe(210)	-22 $\pm$ 4,7	-11,1 $\pm$ 4,7	+17,0 $\pm$ 4,7	+4,8 $\pm$ 4,7	—	[81]
Mo(211)	-16 $\pm$ 2	+2 $\pm$ 3	-2 $\pm$ 3	—	—	[82]
Pt(210)	-23 $\pm$ 4	-12 $\pm$ 5	+4 $\pm$ 7	-3 $\pm$ 7	—	[83]
Pd(210)	-3 $\pm$ 6	+7 $\pm$ 5	+3 $\pm$ 5	-1 $\pm$ 5	—	[82]

Некоторые примеры полученных результатов приведены в таблице 3.3. Видно, что наряду с последовательностью  $- + - + \dots$  встречается и  $-- + - \dots$  (знак «-» означает уменьшение межплоскостного расстояния, «+» — увеличение).

При анализе полученных результатов возникает ряд вопросов. Первый из них состоит в том, почему происходит уменьшение межплоскостного расстояния на поверхности. До появления экспериментальных результатов бытовало мнение, что верхний слой смещен в сторону вакуума. Второй вопрос — в чем причина значительно большего смещения в случае рыхлых граней. И, наконец, с чем связан осциллирующий характер изменения межплоскостных расстояний.

Строгое объяснение смещений атомов при релаксации должно исходить из энергии системы. Атомы располагаются таким способом, который обеспечивает минимально возможное значение этой величины. Такие расчеты трудоемки и не могут быть выполнены без использования различного рода приближений. Кроме того, они выполняются численно для конкретных систем, что затрудняет объяснение происходящих процессов на качественном уровне.

К сожалению, попытки использования более простых моделей не приводят к удовлетворительным результатам. В этом можно убедиться на примере широко используемой модели *парного взаимодействия*. В этой модели предполагается, что энергия взаимодействия каждой пары атомов системы не зависит от количества соседей и их расположения. Общая энергия системы атомов может быть представлена в виде суммы:

$$E = \sum_{i>j}^{\infty} \epsilon_{ij}, \tag{3.3.1}$$


где  $\epsilon_{ij}$  — энергия взаимодействия атомов  $i$  и  $j$ . Для описания  $\epsilon_{ij}$  используют эмпирические выражения типа потенциала Леннарда — Джонса (6–12) или Морзе.

Можно показать, что применение этой модели к описанию релаксации атомов на поверхности всегда приводит к смещению крайнего атома наружу. Качественно в этом можно убедиться следующим образом. Рассмотрим одномерную цепочку атомов (рис. 3.12). Предположим, что взаимодействие между ними описывается потенциалом (6–12). Тогда энергия взаимодействия атома, имеющего номер 0, с каким-либо атомом  $j$  записывается следующим образом:

$$\epsilon_{0j} = -\frac{C_6}{r_{0j}^6} + \frac{C_{12}}{r_{0j}^{12}}, \tag{3.3.2}$$

где  $C_6$  и  $C_{12}$  — некоторые постоянные, величины которых определяются сортом взаимодействующих атомов;  $r_{0j}$  — расстояние между данным 0-м атомом и атомом  $j$ . Чтобы определить, чему равно равновесное расстояние между атомами в глубине цепочки, вначале рассмотрим бесконечную це-

Рис. 3.12  
Полубесконечная одномерная цепочка атомов

почку. В этом случае расстояние между соседними атомами одинаково и равно  $a$ , т. е.  $r_{0j} = ja$ . Энергия взаимодействия данного атома со всеми остальными в модели попарного взаимодействия равна

$$\varepsilon_0 = 2 \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \left[ -\frac{C_6}{(ja)^6} + \frac{C_{12}}{(ja)^{12}} \right]. \quad (3.3.3)$$

Бесконечные суммы вычисляются так:

$$\sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^k} = \zeta(k), \quad (3.3.4)$$

где  $\zeta(k)$  — дзета-функция Римана. В результате имеем

$$\varepsilon_0 = 2 \left( -\frac{C_6 \zeta(6)}{a^6} + \frac{C_{12} \zeta(12)}{a^{12}} \right). \quad (3.3.5)$$

Это позволяет найти величину межатомного расстояния. Дифференцируя по  $a$  и приравнивая результат нулю, получаем

$$a^6 = \frac{2\zeta(12)C_{12}}{\zeta(6)C_6}. \quad (3.3.6)$$

Теперь рассмотрим полубесконечную цепочку, начинающуюся с нулевого атома. Обрыв цепочки может привести к изменению расстояния между атомами. Для простоты будем считать, что изменение  $a$  происходит только между атомами, находящимися на самом конце цепочки:  $a_s = a + \Delta$ . Энергия взаимодействия нашего атома с остальными:

$$\varepsilon_{0s} = \sum_{j=1}^{\infty} \left[ -\frac{C_6}{(ja + \Delta)^6} + \frac{C_{12}}{(ja + \Delta)^{12}} \right]. \quad (3.3.7)$$

Величину  $\Delta$  найдем исходя из требования минимальности энергии:

$$\frac{d\varepsilon_{0s}}{d\Delta} = 0 = \sum_{j=1}^{\infty} \left[ +\frac{6C_6}{(ja + \Delta)^7} - \frac{12C_{12}}{(ja + \Delta)^{13}} \right]. \quad (3.3.8)$$

Считая величину  $\Delta$  малой и используя разложение в ряд Тейлора по малому параметру  $\Delta/a$ , получим

$$C_6 \left( \zeta(7) - 7 \frac{\Delta}{a} \zeta(8) \right) - \frac{2C_{12}}{a^6} \left( \zeta(13) - 13 \frac{\Delta}{a} \zeta(14) \right) = 0. \quad (3.3.9)$$

В результате, учитывая (3.3.6), имеем

$$\Delta = a \frac{1}{13\zeta(14) - 7\zeta(8)} \left( \frac{\zeta(6)\zeta(13)}{\zeta(12)} - \zeta(7) \right). \quad (3.3.10)$$

Подставляя значения  $\zeta(k)$ , которые можно найти в справочнике (например, [84]), получаем:

$$\begin{aligned} \Delta &= a \frac{1}{13 \cdot 1,0000612 - 7 \cdot 1,00408} \left( \frac{1,01734 \cdot 1,0001227}{1,0001738} - 1,00835 \right) = \\ &= +0,0014966 a. \end{aligned} \quad (3.3.11)$$

В данном случае важно не численное значение, а то, что получается положительная величина. Это означает, что модель попарного взаимодействия предсказывает смещение верхнего слоя *наружу*. Физически это можно объяснить тем, что силы притяжения являются более дальнедействующими, чем силы отталкивания. Вследствие этого расстояние между атомами в объеме оказывается меньше, чем равновесное расстояние между двумя отдельно взятыми атомами, а образование поверхности приводит к некоторому увеличению межплоскостного расстояния. Это явно противоречит большинству имеющихся экспериментальных данных и ясно показывает необходимость более строгих расчетов, основанных на вычислении полной энергии системы.

Использование менее грубых приближений, чем модель попарных взаимодействий позволяет добиться удовлетворительного согласия теоретических результатов с экспериментальными [85], [86]. Туннелирование электронов под барьер, имеющийся на поверхности, приводит к уменьшению их концентрации в поверхностной области. При этом уменьшается кулоновская энергия взаимодействия электронов с остовами ионов. Идеализированное расположение атомов становится менее выгодным, чем в случае их смещения в область с более высокой концентрацией электронного газа, т. е. внутрь кристалла. В случае переходных металлов значительное влияние оказывают электроны, находящиеся на *d*-оболочке. Они располагаются на связывающих орбиталях, если заполнение уровня меньше половины. Это способствует усилению связи между атомами и созданию силы, направленной внутрь кристалла. В объеме она уравнивается расталкивающей силой со стороны *sp*-электронов. Но при большем количестве *d*-электронов часть из них размещается на антисвязывающих орбиталях. В результате величина силы уменьшается по мере продвижения вдоль периода таблицы Менделеева, а при полном заполнении *d*-оболочки, как у Au, Ag, Cu, появляется даже сила, направленная наружу. Это выражается в некотором увеличении межплоскостного расстояния. Такое поведение аналогично «параболическому» характеру многих физико-химических характеристик переходных металлов.

Для объяснения значительно большего смещения поверхностного слоя в случае рыхлых граней по сравнению с плотноупакованными была предложена, хотя и менее строгая, но более наглядная интерпретация, использующая модель Смолуховского [87]. Рассмотрим кристалл как совокупность ячеек Вигнера — Зейтца (рис. 3.13а). Разделим этот кристалл двумя способами. В первом так, чтобы образовалась плотноупакованная поверхность (по линии А-А), а во втором — рыхлая (по линии В-В). Выполняя эту операцию, мы, очевидно, должны считать ячейки Вигнера — Зейтца неделимыми. В противном случае не будет выполнено требование электронейтральности. Из рисунка 3.13б видно, что в первом случае имеем ровную, гладкую поверхность. Во втором же (рис. 3.13в) она состоит из чередования остроугольных выступов и впадин. Однако такой рельеф энергетически крайне невыгоден электронной системе. В данном случае можно провести аналогию с прямоугольным электрическим импульсом. Известно, что если

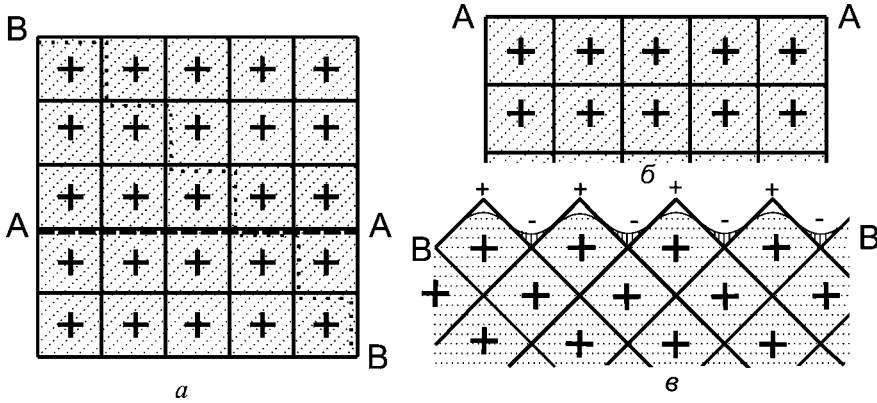


Рис. 3.13

Появление на рыхлой грани силы, вдавливающей остовы ионов по направлению в объем, вследствие сглаживания электронной плотности:

*a* — кристалл, состоящий из ячеек Вигнера — Зейтца; *б* — поверхность, образованная плотноупакованной гранью при разрезе по линии А-А (сглаживание отсутствует); *в* — рыхлая грань, разрез по линии В-В (в результате сглаживания электронной плотности появляются области с избытком положительного и отрицательного заряда, которые приводят к появлению силы).

попытаться синтезировать прямоугольный импульс путем суперпозиции синусоидальных сигналов, то чем выше частота используемых гармоник, тем лучше будет соответствие с идеализированной формой. Аналогично в случае электронного газа для получения резко выраженного рельефа необходимо иметь электроны, обладающие малой длиной волны. Или, что то же самое, имеющие высокое значение волнового вектора  $\vec{k}$ . Большая величина последнего означает, что эти электроны должны иметь высокую кинетическую энергию  $T = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . Поэтому электронному газу более выгодно распределиться таким образом, чтобы поверхность была сглажена. Для этого часть электронной плотности должна «перетечь» с выступов во впадины. Дефицит электронной плотности на выступах равносильен появлению в этих местах положительного заряда. Соответственно во впадинах появляется отрицательный заряд.

Образуются дипольный слой, причем создаваемое им поле направлено таким образом, что вдавливает положительно заряженные остовы ионов внутрь твердого тела. Это и приводит к уменьшению межплоскостных расстояний. Оно будет тем больше, чем меньше плотность атомов на данной поверхности.

Другая возможность объяснить наблюдаемое явление связана с рассмотрением характера связи между атомами в твердом теле. Взаимодействие между атомами имеет достаточно сложный характер. По характеру связи их можно условно разделить на пять типов: молекулярные кристаллы, ковалентные, ионные, металлические, с водородной связью.

Практически нет кристаллов, которые можно было бы полностью отнести к одному из этих типов. В большинстве случаев деление условно, связь между атомами имеет смешанный характер. Так, в случае металлов она

зачастую имеет частично ковалентный характер. Это означает, что связь, по крайней мере частично, осуществляется локализованными электронами. Очень важную роль играют электроны, находящиеся на локализованных  $d$ -орбиталях, для которых свойственна жесткая ориентация в пространстве. В случае соединений, например  $A_2B_6$  или  $A_3B_5$  и т. д., наряду с ковалентной связью важный вклад дает ионная связь, возникающая вследствие обмена зарядами между атомами разного сорта. Особенностью последней является отсутствие направленности и дальное действие.

Тип связи определяет структуру кристаллической решетки. Поверхностный слой, однако, находится в особых условиях, и характер связи может отличаться от имеющегося в объеме. Правда, некоторая корреляция все же существует. Так, например, очевидно, что ван-дер-ваальсовая связь на поверхности не существенна, если она не является определяющей в объеме. Однако даже в случае германия и кремния, у которых в объеме связь, несомненно, имеет ковалентный характер, на поверхности необходимо принимать во внимание возможность наличия металлической и ионной доли связи.

При раскалывании кристалла для образования поверхности некоторое число локализованных связей должно быть разорвано. Возникают так называемые *оборванные*, или *болтающиеся*, связи. Из кристаллографического строения видно, что их число тем выше, чем меньше плотность атомов в поверхностном слое. Энергия электронов, находящихся на таких связях повышается. Вследствие этого становится выгодной перестройка связей в поверхностной области таким образом, чтобы уменьшить число оборванных связей. Одной из возможностей является увеличение кратности связи между оставшимися атомами. Из структурной химии известно, что увеличение кратности приводит не только к увеличению энергии связи, но и к уменьшению ее длины. В случае углерода, например, длина одинарной связи (C—C) — 1,54 Å, двойной (C=C) — 1,34 Å, тройной (C≡C) — 1,20 Å. Полинг предложил эмпирическое соотношение для оценки длины связи [87]:

$$d(k) = d(1) - 0,6 \lg(k), \quad (3.3.12)$$

где  $k$  — кратность связи, которая может иметь и дробную величину. Увеличение кратности связи между атомами первого, поверхностного, слоя и последующего неминуемо должно приводить к уменьшению межплоскостного расстояния.

Конечно, целочисленное изменение кратности — это крайность. Более вероятно, что происходит перераспределение электронной плотности. Увеличивается плотность на связывающих орбиталях за счет оборванных. Качественно такие представления хорошо согласуются с изменениями, которые происходят на поверхности при адсорбции чужеродных частиц, если связь их с поверхностью достаточно сильная. При появлении последних наблюдается увеличение  $d_{12}$  до значения, близкого к объемному, и восстановление связей. На рисунке 3.14 приведено расположение атомов на грани  $Re(0001)$  при адсорбции на ней  $1/4$  монослоя серы [89]. Три атома Re, которые химически связаны с S, приподняты и отстоят от следующего слоя



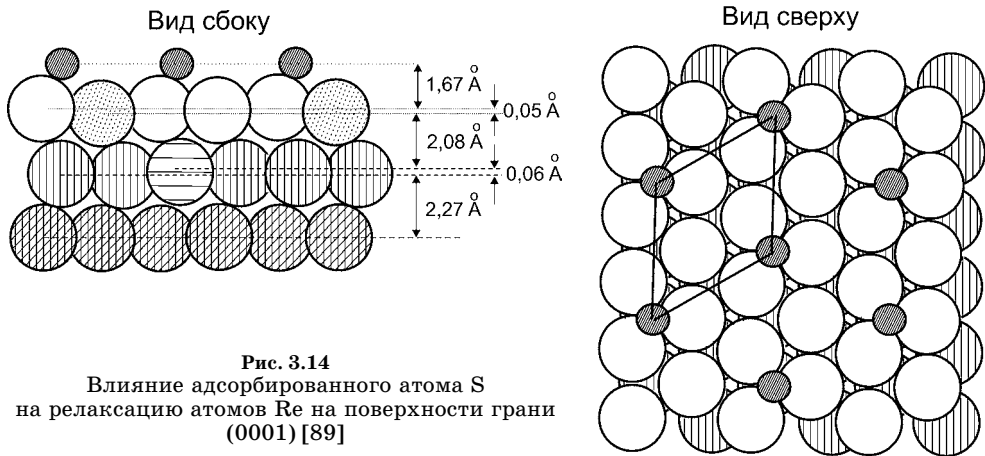


Рис. 3.14  
Влияние адсорбированного атома S на релаксацию атомов Re на поверхности грани (0001) [89]

на расстоянии  $2,13 \text{ \AA}$ , в то время как оставшиеся — на  $2,08 \text{ \AA}$ . Наличие адсорбата сказывается и на расположении атомов в последующих слоях. В приведенном случае системы S/Re(0001) имеется небольшое ( $\sim 0,06 \text{ \AA}$ ) смещение наружу атомов второго слоя, расположенных под приподнятыми атомами первого слоя. При больших концентрациях адсорбата наряду со смещением по нормали к поверхности имеется и сдвиг в латеральном направлении. Подвижки атомов позволяют обеспечить наиболее выгодное расположение связей адчастицы с атомами подложки.

Интуитивно осцилляции межплоскостных расстояний можно объяснить просто электростатическими силами, воздействующими на ионные остовы [89]. Поверхность можно рассматривать как большой дефект. Электронная плотность, экранирующая какое-либо возмущение (например, заряженный примесный атом или дефект) изменяется не монотонно. Есть некоторые сгущения и разрежения электронной плотности, которые называют *осцилляциями Фриделя* (рис. 3.15). Физические причины этого эффекта очевидны. Он является следствием волновой природы электронов, результатом

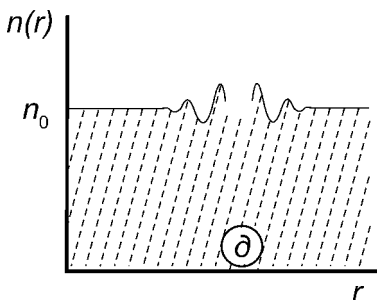
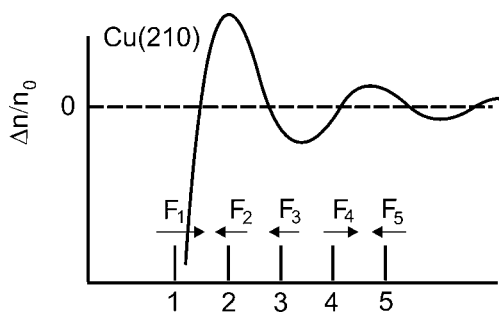


Рис. 3.15  
Около дефектов возникают осцилляции электронной плотности  $n(r)$ ;  
 $n_0$  — концентрация электронного газа в металле

интерференционных процессов. Осцилляции возникают потому, что набор длин волн электронов в кристалле ограничен. Наиболее короткой длиной волны обладают электроны, занимающие состояния на уровне Ферми. Следствием этого является наличие дальнедействующих осцилляций электронной плотности вида

$$n(r) \sim \frac{\cos(2k_F r)}{(k_F r)^m}, \quad (3.3.13)$$

где  $k_F$  — волновой вектор электронов на уровне Ферми;  $r$  — расстояние от дефекта, степень  $m$  зависит от формы поверхности Ферми. При сферической форме  $m = 3$ .



**Рис. 3.16**  
Осцилляция электронной плотности  $n$  около поверхности грани (210) меди. Черточки указывают на расположение слоев в идеализированном случае, стрелки — направление сил, воздействующих на ионные остовы [76]

Расположение минимумов и максимумов осцилляций не совпадает с расположением атомных плоскостей. На рисунке 3.16 приведено рассчитанное распределение плотности около поверхности Cu(210) [76]. Черточки указывают на расположение плоскостей в случае, если бы оно не отличалось от объемного. В результате такого расхождения возникает сила  $F$ , смещающая ионные остовы в том или ином направлении. Различие в фазах осцилляций и межплоскостных расстояниях приводит к различной последовательности сжатия и расширения у разных металлов, что соответствует экспериментальным результатам, приведенным в таблице 3.3. Приведенную на рисунке зависимость следует рассматривать как схематическую вследствие приближенности такого сорта расчетов.

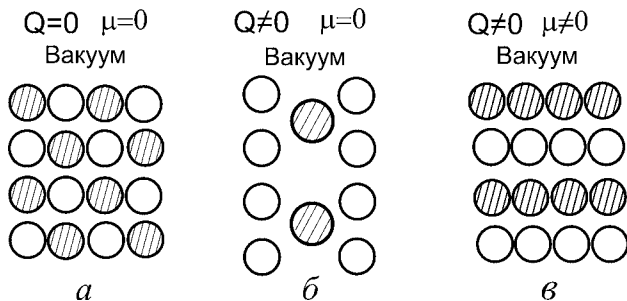
Наряду со смещением по нормали к поверхности имеет место и смещение в латеральном направлении. Это особенно характерно для рыхлых граней. Латеральное смещение обычно меньше, чем смещение по нормали к поверхности. Так, в случае грани Ni(311) оно составляет всего лишь 0,8% в первом слое, в то время как в направлении по нормали — 15,9%, во втором 1,4% и 4,1% соответственно [90]. Изменение расположения атомов сопровождается изменением длин связи. Они становятся более равноправными, что увеличивает энергию взаимодействия.

### 3.4. РЕЛАКСАЦИЯ НЕПОЛЯРНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

До сих пор речь шла о простых веществах. Более сложные процессы наблюдаются в случае соединений, состоящих из атомов двух и более сортов. В этих материалах, наряду с металлической и ковалентной связью, большую роль играет ионная. Наибольший интерес вызывают такие, как щелочно-галогидные соединения или оксиды металлов. Они обладают большой шириной запрещенной зоны и, соответственно, высоким удельным сопротивлением, что позволяет их отнести к диэлектрикам.

Для бинарных соединений Таскер (*Tasker*) предложил разделить поверхности таких кристаллов на 3 типа по простым электростатическим критериям (рис. 3.17) [91]. К первому он предложил отнести поверхности, которые электронейтральны, т. е. содержат в каждой плоскости, параллельной поверхности, стехиометрическое количество анионов и катионов (рис. 3.17а).

Рис. 3.17  
Классификация  
поверхностей диэлектриков  
по электростатическим  
критериям [91]



К ним относятся, например, грани  $\{100\}$  и  $\{110\}$  соединений, имеющих структуру каменной соли, грани  $\{110\}$  кубического флюорита — структура, характерная для  $\text{UO}_2$ , у которого число анионов в 2 раза превышает число катионов. Наряду с электронейтральностью для поверхностей этого типа обязательным является равенство нулю дипольного момента:  $\mu = 0$ . Это так называемые *неполярные* поверхности.

Ко второму типу можно отнести полярные поверхности, которые обладают зарядом, но последовательность расположения плоскостей такова, что дипольный момент повторяющихся групп плоскостей равен нулю (рис. 3.17б). Примером таких поверхностей являются грани  $\{110\}$  рутила ( $\text{TiO}_2$ ) или  $\{111\}$  флюорита ( $\text{CaF}_2$ ). Так, в случае  $\text{TiO}_2$  слои располагаются в последовательности  $\text{O}/2\text{TiO}/\text{O}/\text{O}/2\text{TiO}/\text{O}$ . В случае бинарных и более сложных соединений недостаточно знать кристаллографическую ориентацию поверхности. Имеется возможность расположения на поверхности неэквивалентных плоскостей. В приведенном выше случае на поверхности может располагаться слой либо с атомами кислорода, либо с  $\text{TiO}$ .

Наконец к третьему типу относятся *полярные* поверхности, у которых каждая плоскость, параллельная поверхности, содержит неодинаковое число катионов и анионов (рис. 3.17в). Следовательно, имеется не скомпенсированный заряд. Но, в отличие от поверхностей II типа, последовательность их расположения такова, что имеется ненулевой дипольный момент. К ним можно отнести грани  $\{111\}$  каменной соли,  $\{0001\}$  вюрцита,  $\{110\}$  флюорита. Такие поверхности не могут быть стабильными, поскольку по мере продвижения в объем увеличивается потенциал, что сопровождается увеличением энергии. Поле диполей должно быть устранено. Одной из возможностей является введение компенсирующих зарядов путем модификации электронной структуры и/или изменения заполнения поверхностных состояний. Другой возможностью является изменение стехиометрического состава в поверхностной области. Например, на грани  $(111)$   $\text{NiO}$  в поверхностном слое содержится  $3/4$  атомов  $\text{Ni}$  и только  $1/4$  атомов  $\text{O}$  [92]. Наконец возможно кардинальное изменение структуры — реконструкция и/или фасетирование.

Если рассматривать поверхности первого типа — неполярные, то из анализа имеющихся результатов следует, что на таких поверхностях сохраняется объемная структура, т. е. в обозначениях Вуд она характеризуется структурой  $(1 \times 1)$ . Вместе с тем наблюдается смещение поверхностного слоя в объем твердого тела, причем атомы разного сорта смещаются на разную

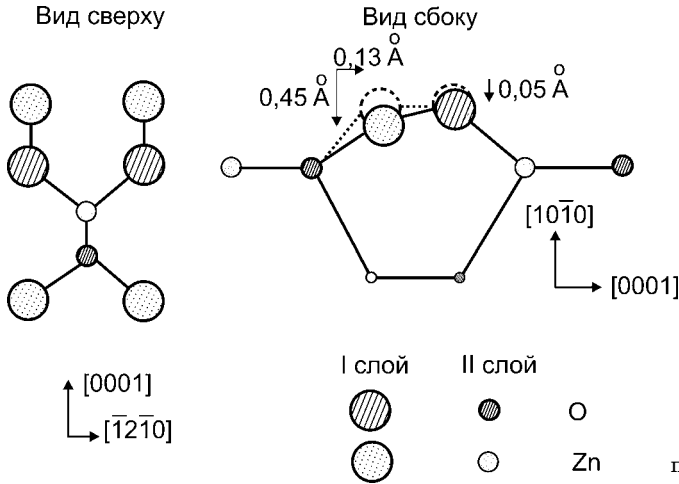


Рис. 3.18  
Релаксация атомов на  
поверхности ZnO(10 $\bar{1}$ 0) [92]

величину. В качестве примера можно рассмотреть поверхность ZnO(10 $\bar{1}$ 0). На рисунке 3.18 приведено расположение атомов, полученное из анализа интенсивностей рефлексов при дифракции медленных электронов [93]. Ионы цинка (катионы) сдвигаются от своего «объемного» положения на 0,47 Å, а ионы кислорода (анионы) только на 0,05 Å. Наблюдается небольшое смещение катионов и в латеральном направлении. Релаксация приводит к изменению гибридизации поверхностных атомов. Результатом является некоторый перенос заряда от нижних атомов цинка к верхним.

Аналогичная релаксация наблюдается и в случае других щелочногалогидных и оксидных соединений. Некоторые экспериментальные результаты, полученные методами дифракции медленных электронов (LEED) и рассеяния ионов средней энергии (MEIS) для бинарных соединений приведены в таблице 3.4. Пусть  $d_b$  — расстояние между плоскостями в объеме кристалла, а  $d_+$  ( $d_-$ ) — расстояние до следующей плоскости, в которой располагаются катионы (анионы), относительно следующего слоя. Если ввести среднюю поверхностную плоскость, определив ее положение соотношением  $\Delta d_{i,i+1} = (d_{i-} + d_{i+})/2$  ( $i$  — номер слоя от поверхности), то, как видно, она смещена в сторону объема. Взьерошивание можно охарактеризовать величиной  $\delta_i = d_{i-} - d_{i+}$ . В первом слое она составляет несколько

Таблица 3.4

Смещение первого ( $\Delta d_{12}$ ), второго ( $\Delta d_{23}$ ) слоев и величина взьерошивания  $\delta_1/d_b$  и  $\delta_2/d_b$  для первого и второго слоев соответственно

Соединение	$\Delta d_{12}/d_b$ , %	$\Delta d_{23}/d_b$ , %	$\delta_1/d_b$ , %	$\delta_2/d_b$ , %	Метод	Лит-ра
NaCl(100)	-0,14	0	+5	-1	LEED	[94]
KI(100)	-1,63 ± 0,4	—	+1,78 ± 0,3	+0,59 ± 0,4	MEIS	[95]
RbI(100)	-1,08 ± 0,48	—	+2,21 ± 0,95	—	MEIS	[96]
MgO(100)	-0,2 ± 0,7	0 ± 1	+3,3 ± 1,5	+0,2 ± 2	LEED	[97]
CaO(100)	-3,2	—	+5,4	—	LEED	[98]

процентов от межплоскостного расстояния. Даже во втором слое  $\delta_2$  имеет заметную величину.

Объяснить такое изменение в расположении катионов и анионов можно следующим образом. В случае щелочногалогидных и оксидных соединений преобладает ионная связь, что позволяет использовать для объяснения электростатическую модель [99]–[101]. Полный потенциал в любом узле решетки состоит из двух слагаемых: вклада от всех ионов данного слоя и вклада всех остальных пластин. Легко показать, что потенциал в любой внешней по отношению к данной пластине точке, обусловленный всеми ее зарядами, экспоненциально затухает по мере удаления от нее:  $U(z) \sim \exp(-2\pi z/a)$ . Численные расчеты показывают, что вклад даже ближайших пластин не превышает 10% от общей величины потенциала, что обуславливает только небольшую релаксацию атомов на поверхности. Оказалось, что важно учитывать поляризацию ионов. Ионы поверхности находятся в асимметричном поле. Результатом является возникновение дипольного момента, который у аниона направлен наружу, а у катиона — внутрь (рис. 3.19). Поляризуемость катионов мала по сравнению с поляризуемостью анионов вследствие большей «жесткости» их электронных оболочек. Напротив, анионы имеют высокую поляризуемость, вследствие чего на поверхности у них появляется значительный дипольный момент. У KI(100) по данным, полученным при рассеянии ионов, дипольный момент ионов  $\Gamma^-$ , располагающихся в поверхностном слое, составляет 0,86 D (1 D =  $1 \cdot 10^{-18}$  CGSE), у  $K^+$  — 0,196 D. Возмущение поверхность затрагивает и следующий слой. В упомянутом выше случае ионы  $\Gamma^-$  и  $K^+$  имеют заметные дипольные моменты — 0,094 и 0,044 D соответственно [95]. Сетка таких диполей создает поле, вдавливающее катионы в твердое тело. Это обстоятельство приводит к неодинаковому смещению ионов разного знака. Расчеты показали, что взбросивание, т. е. разность  $|d_- - d_+|$ , возрастает с увеличением разности поляризуемости ионов  $|\alpha_- - \alpha_+|$ .

Имеет значение и структура связей в образце. Например, в случае уже упоминавшегося выше ZnO на грани  $(11\bar{2}0)$ , которая так же неполярна, как и  $(10\bar{1}0)$ , релаксация атомов не обнаружена. Различие между этими гранями заключается в количестве связей между плоскостями, параллельными поверхности. В случае грани  $(11\bar{2}0)$  в поверхностном слое имеется две связи на каждый катион, и лишь одна связь со следующим слоем. У грани  $(10\bar{1}0)$  соотношение обратное.

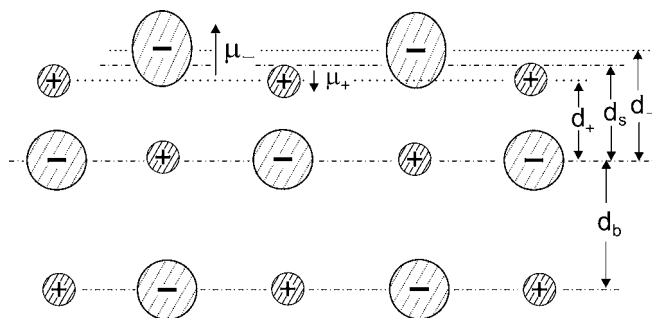


Рис. 3.19  
Релаксация на неполярной  
поверхности ионного  
кристалла

### 3.5. РЕКОНСТРУКЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Исследование структур поверхностей различных материалов и разной кристаллографической ориентации показали, что имеется две большие группы. К первой можно отнести те кристаллы, расположение атомов у которых в поверхностном слое по симметрии не отличается от имеющегося в объеме, т. е. имеющих структуру  $(1 \times 1)$ .

К другой группе следует отнести кристаллы, у которых на поверхности происходит реконструкция. Реконструкция — изменение симметрии двумерной кристаллической решетки поверхности по отношению к соответствующей атомной плоскости внутри кристалла. На поверхности образуется решетка с элементарной ячейкой большей, чем имеется на соответствующей плоскости в объеме — *сверхструктура*. С меньшими размерами не бывает. Последнее, конечно, не означает, что расстояния между атомами, входящими в состав базиса ячейки, не могут быть меньше, чем в объеме.

В случае реконструкции говорят, что на поверхности имеет место *фазовый переход*. Такой переход обусловлен стремлением системы перейти в состояние с минимальной свободной энергией. Конкурирующие фазы (в нашем случае: идеализированная структура, соответствующая объемному расположению атомов, и реальная, отвечающая термодинамическому равновесию) можно охарактеризовать с помощью *параметра порядка*. В качестве последнего могут быть использованы какие-либо характеристики, например, разность плотностей двух фаз, или намагниченность и т. п. По определению параметр порядка отличен от нуля в одной фазе и стремится к нулю в другой.

Например, если решетка сформирована из атомов двух сортов, то параметр порядка может характеризовать их взаимное расположение. Хорошим примером может служить сплав CuZn, имеющий гранецентрированную кубическую структуру [102]. При высокой температуре атомы Cu и Zn располагаются хаотически, они с одинаковой вероятностью занимают места в вершинах куба и в центрах граней. При медленном охлаждении сплава происходит упорядочение, при котором атомы данного сорта располагаются во вполне определенных местах. Например, атомы Cu в вершинах куба, а Zn — в центрах граней (или наоборот). При этом изменяется симметрия решетки. Этот процесс можно охарактеризовать неким параметром  $\delta$ . Количественно его можно определить следующим образом. Пусть в кристалле имеется  $N$  атомов, из которых  $N_1$  находится в «своих» местах, а  $N_2$  — в «чужих». Очевидно, что  $N = N_1 + N_2$ . При полном беспорядке  $N_1 = N_2 = N/2$  и  $\delta = 0$ . Наконец когда все атомы занимают «свой» места,  $\delta = 1$ . Поскольку параметр порядка по определению является положительной величиной, то его можно выбрать следующим образом:

$$\delta^2 = \left( \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} \right)^2. \quad (3.5.1)$$

Существуют два резко отличающихся типа поведения параметра порядка, что позволяет разделить фазовые переходы на два типа: *первого* и *вто-*

рого рода. Нагляднее всего различие в фазовых переходах можно продемонстрировать с помощью зависимостей химических потенциалов  $\mu$  конкурирующих фаз от температуры (рис. 3.20). В случае фазового перехода I рода фаза из области устойчивых состояний переходит в область метастабильных состояний. Устойчивой фазой является та, которой соответствует минимальное значение  $\mu$ . В приведенном на рисунке случае при  $T > T_c$  устойчива первая фаза ( $\mu_1$ ), а при  $T < T_c$  — вторая ( $\mu_2$ ). Величина химического потенциала является непрерывной функцией от температуры, но скачком меняется производная химического потенциала по тем-

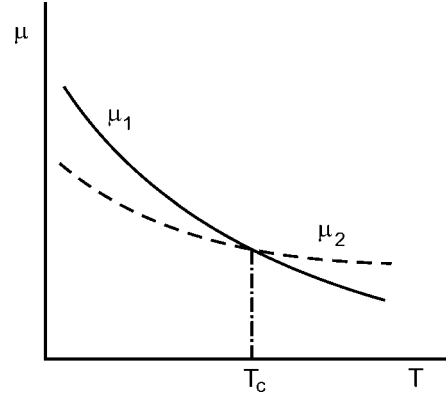


Рис. 3.20  
Изменение химического потенциала при фазовом переходе I рода

пературе, которая определяет энтропию фаз:  $\frac{\partial \mu_1}{\partial T} = -S_1$  и  $\frac{\partial \mu_2}{\partial T} = -S_2$ . Поэтому при переходе I рода либо поглощается, либо выделяется теплота:  $q = T(S_2 - S_1)$ . Имеет место скачкообразное изменение параметра порядка. Примером такого перехода может служить переход из твердого состояния в жидкое или газообразное состояние, значительная часть переходов из состояния с одной кристаллической структурой в состояние с другой структурой и т. п. В точке перехода обе фазы с различной симметрией находятся в равновесии, причем в каждый момент можно точно указать, в каком состоянии находится тело. Зарождение и рост новой фазы имеет место из исходной.

Возможен другой тип переходов — фазовые переходы II рода. В случае перехода второго рода зависимость химического потенциала от температуры не имеет никаких особенностей. Переход от одной структуры к другой происходит плавно, причем в точке фазового перехода состояния обеих фаз совпадают и нельзя точно указать, в каком состоянии находится тело. Энергия и удельный объем не испытывают скачка, непрерывно изменяются все термодинамические функции. Теплота не поглощается и не выделяется. Наличие фазового перехода II рода проявляется лишь в скачке вторых производных от этих величин, т. е. теплоемкости, сжимаемости, объемного коэффициента термического расширения и некоторых других. Параметр порядка при температуре, близкой к  $T_c$ , описывается зависимостью  $(T - T_c)^\beta$ . Причем критический показатель  $\beta$  обладает универсальностью, т. е. зависит только от небольшого числа физических свойств системы, например симметрии, размерности порядка (скаляр, вектор), размерности пространства.

На поверхности твердых тел при изменении температуры часто имеет место широкий набор фазовых переходов. Однако имеется лишь небольшое количество систем, для которых можно построить фазовую диаграмму. Это связано как с затрудненностью установления истинной структуры, так и с тем, что зачастую многие структуры являются метастабильными. Это отличается от ситуации объемных твердых тел, в случае которых

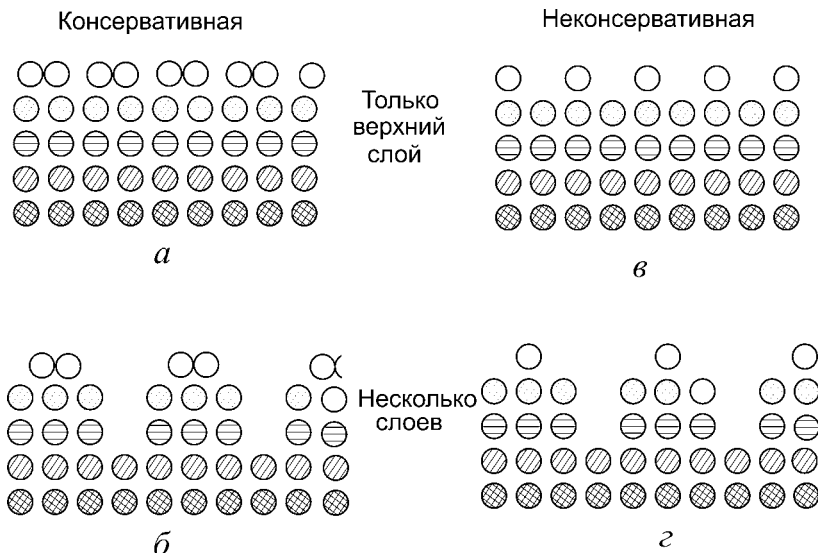


Рис. 3.21

Схематическое расположение атомов в случае консервативной (сохраняется количество атомов) реконструкции, затрагивающей только верхний слой (*a*) или несколько слоев (*б*). То же для неконсервативной (изменяется количество атомов в поверхностном слое) — *в* и *г* соответственно

Таблица 3.5

## Структура некоторых металлов и полупроводников

Металлы				Полупроводники			
Поверхность	$T, K$	Стр-ра	Лит-ра	Поверхность	$T, K$	Стр-ра	Лит-ра
W(100)	$> 300$	$p(1 \times 1)$	[103]	Si(100)	$< 1430$	$(2 \times 1)$	[112]
	$\sim 100$	$c(2 \times 2)$			$< 200$	$c(4 \times 2)$	
Mo(100)	$> 243$	$(1 \times 1)$	[104]	Si(111)	$< 470 \dots 660$	$(2 \times 1)$	[113]
	$< 243$	$c(2, 2 \times 2, 2)$			$> 700$	$(7 \times 7)$	
					$> 1170$	$(1 \times 1)$	
Au(111)	—	$(\sqrt{3} \times 22)$	[105]	Si(110)	$< 870, 870 \dots 990, 990 \dots 1020, > 1020$	$(4 \times 5), (2 \times 1), (9 \times 1), (7 \times 1), (5 \times 1)$	[114]
Au(100)	$300 \dots 1100$	$(5 \times 20), c(28 \times 48)$	[106], [107]	Ge(110)	300	$(8 \times 10)$	[115]
Ir(100)	$55 \dots 2100$	$(5 \times 1)$	[108]	GaAs( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )	—	$(2 \times 2), (1 \times 1), (\sqrt{19} \times \sqrt{19})$	[116]
Ir(110)	—	$(1 \times 2)$	[109]	GaN(0001)	—	$(1 \times 1), (2 \times 2), (4 \times 4), (5 \times 5)$	[117]
Pt(100)	$300 \dots 1600$	$(5 \times 29), (29 \times 129)$	[110]	GaN(000 $\bar{1}$ )	—	$(1 \times 1), (3 \times 3), (6 \times 6), c(6 \times 12)$	[116]
Sm(0001)	—	$(11 \times 11)$	[111]	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$	—	$(\sqrt{31} \times \sqrt{31}) - R9^\circ$	[117]



такие диаграммы хорошо известны. Для достижения термодинамически устойчивого состояния на поверхности требуется иногда продолжительный отжиг при высоких температурах, обеспечивающий перемещение больших массивов атомов.

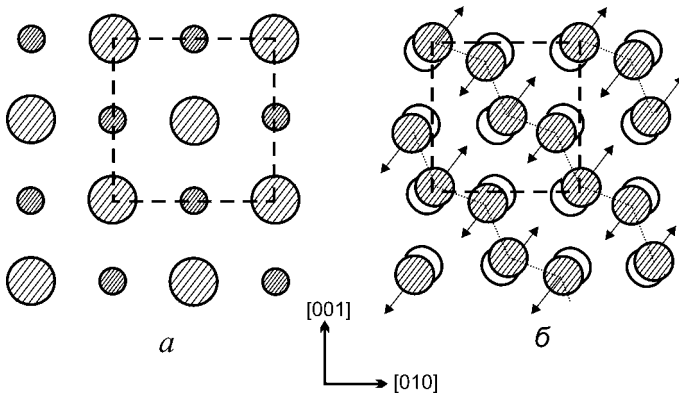
Во многих случаях наблюдается изменение симметрии двумерной кристаллической решетки поверхности по отношению к соответствующей атомной плоскости внутри кристалла — реконструкция. Реконструкция может быть *консервативной* и *неконсервативной* (рис. 3.21). При консервативной число атомов не изменяется, имеет место только смещение из идеальных положений. Причем реконструкция может затрагивать не только самый верхний слой, но и несколько приповерхностных. В случае неконсервативной реконструкции число атомов на поверхности не сохраняется.

Поверхности значительной части металлов и подавляющего большинства полупроводников испытывают реконструктивный фазовый переход, а в некоторых случаях целую серию таких переходов. В таблице 3.5 в качестве примера приведены структуры, наблюдавшиеся для некоторых материалов. Видно, что имеется большое разнообразие структур, элементарные ячейки могут иметь большие размеры, в состав которых входит иногда огромное число атомов. Во многих случаях расположение атомов зависит от температуры. Причем наблюдаются как обратимые, так и необратимые переходы от одной структуры к другой. В случае полупроводников структуры более разнообразны, чем в случае металлов. Этого следовало ожидать ввиду большей направленности связей и локализации электронов на них у полупроводников. Следует отметить, что даже в настоящее время окончательное строение поверхности некоторых кристаллов вызывает вопросы. Ярким примером является грань (001) золота. Вначале полагали, что поверхность этой грани имеет псевдогексагональное строение, соответствующее структуре  $(5 \times 1)$ . Но позднее по мере усовершенствования методов исследования было обнаружено, что элементарная ячейка имеет значительно большие размеры —  $(5 \times 20)$  [106] или даже  $c(28 \times 48)$  [107].

Рассмотрим несколько примеров, из которых будет видно, какие возможны изменения в расположении атомов на поверхности. Прежде всего, остановимся на металлах, у которых вследствие менее ярко выраженной направленности связей реконструкция преимущественно затрагивает только верхний слой атомов.

### 3.5.1. РЕКОНСТРУКЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

В качестве первого примера рассмотрим грань (100) вольфрама. Долгое время считалось, что грани тугоплавких металлов, которые обладают высокой энергией когезии, не испытывают реконструкции поверхности и имеют структуру, соответствующую объемному расположению атомов, т. е.  $(1 \times 1)$ . Однако в конце 1970-х гг. было обнаружено, что при охлаждении граней (100) вольфрама и молибдена до  $T < 200$  К на электронограмме дифракционной картины появляются дополнительные рефлексы. Расшифровка

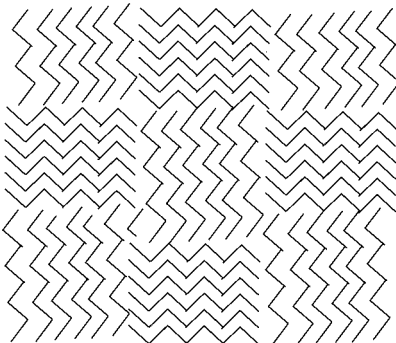


**Рис. 3.22**  
Возможные варианты  
расположения атомов  
при реконструкции  
поверхности W(001).  
Вид сверху:

*a* — взъерошивание (атомы через один смещаются вниз и вверх); *б* — атомы смещаются в направлениях, указанных стрелками, образуя при этом зигзагообразные цепочки.

электронограмм позволила заключить, что на поверхности W возникает структура  $c(2 \times 2)$  или, что в данном случае то же самое,  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})-R45^\circ [120]$ . Это было настолько неожиданно, что был период, когда возникновение суперструктуры связывали с наличием на поверхности адсорбированного водорода. Именно водорода, поскольку обнаружить его присутствие методами оже-спектроскопии, наиболее широко использовавшейся для контроля за чистотой поверхности, невозможно. В связи с этим был выполнен ряд экспериментов, позволивших надежно установить, что такой реконструктивный переход характерен для чистой поверхности этой грани [121].

Можно предложить два варианта, которые приводят к такому строению поверхности. Первый — взъерошивание: соседние атомы смещаются друг относительно друга по нормали к поверхности (рис. 3.22*a*). Второй — спаривание: атомы смещаются вдоль поверхности по диагонали, причем соседние атомы в противоположных направлениях (рис. 3.22*б*). В результате возникают зигзагообразные цепочки. Первое впечатление, что это принципно разные структуры, и различие между ними должно проявиться в расположении рефлексов на дифракционных картинах. Действительно, модели имеют различную симметрию относительно оси по нормали к поверхности. В первом случае структура имеет ось вращения четвертого порядка, во втором — только второго. Последнее противоречит симметрии дифракционной картины. Казалось бы, предпочтение должно быть отдано взъерошиванию. Однако это как раз тот случай, когда геометрия расположения рефлексов может привести к ошибочному заключению. Можно представить себе следующую ситуацию. В силу симметрии решетки смещение атомов в направлении [110] не имеет никаких преимуществ перед сме-



**Рис. 3.23**  
Ввиду равноценности смещений атомов вольфрама в направлениях [110] и  $[\bar{1}\bar{1}0]$  на поверхности появляются домены, отличающиеся только ориентацией

и имеет никаких преимуществ перед сме-

щением в перпендикулярном направлении  $[1\bar{1}0]$ . С энергетической точки зрения они равноценны. Поэтому на поверхности могут сосуществовать участки с обеими ориентациями (рис. 3.23). Такие участки называют *доменами*. При одинаковой площади, занимаемой доменами каждого сорта, дифракционная картина также будет иметь ось симметрии четвертого порядка. Отдать предпочтение какой-либо модели на основании только дифракционной картины оказывается невозможно. Более продуктивным оказался путь, основанный на изучении зависимостей интенсивности дифракционных пучков от энергии первичных электронов. Зависимость может быть рассчитана теоретически, если задаться расположением атомов. Согласие между расчетной и экспериментальной зависимостями позволяет с большой долей уверенности считать модельное расположение атомов соответствующим реальному. Такие расчеты показали, что предпочтительной является модель спаривания, согласно которой атомы смещаются на  $0,15...0,3 \text{ \AA}$  в направлении, параллельном поверхности, и релаксируют внутрь на  $0,1 \text{ \AA}$  [120].

Ожидалось, что подобную структуру имеет и  $\text{Mo}(100)$ , поскольку физико-химические свойства этих металлов близки. И действительно, изменение атомного строения оказалось подобно, однако есть и отличие. В случае молибдена имеет место длиноволновая модуляция смещения атомов. В результате получающуюся структуру можно обозначить как  $c(2,2 \times 2,2)$ .

В качестве еще одного примера можно привести поверхность  $\text{Ir}(110)-(2 \times 1)$  [107]. В этом случае было предложено три модели: *спаренных рядов*, *гофрированной поверхности* и *пропущенных рядов*. Модель спаренных рядов предполагает, что атомы соседних рядов сдвигаются друг к другу (рис. 3.24а). Это позволяет им организовать более прочную связь, обеспечивая более низкую энергию системы. При гофрировании поверхности ряды атомов опускаются и приподнимаются через один (рис. 3.24б). Наконец в случае пропущенных

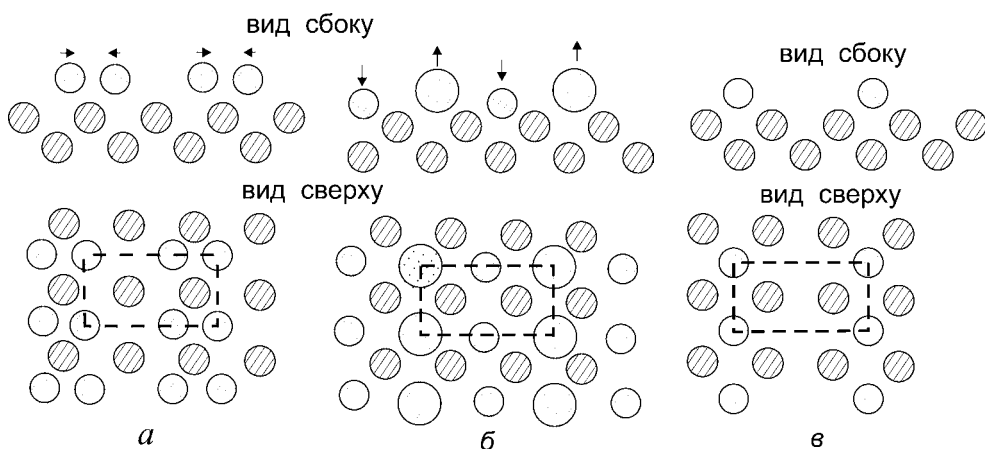


Рис. 3.24

Возможные расположения атомов на поверхности в случае структуры  $(2 \times 1)$  [109]:

*а* — спаренные ряды; *б* — гофрированная поверхность; *в* — модель пропущенных рядов.

рядов образуются бороздки вследствие удаления ряда (рис. 3.24в). Расчеты зависимостей интенсивности рефлексов дифрагированных электронов от их энергии в случае Ir(110) показали, что лучшее согласие наблюдается в случае модели пропущенных рядов. Причем поверхностный слой релаксирован в сторону объема на 10%.

### 3.5.2. ПЛАТИНА, ЗОЛОТО (001)

Структура грани (001) у Pt и Au оказалась сложной. В настоящее время нельзя сказать, что их атомное строение установлено во всех деталях, изучение продолжается. Первые исследования были проведены методами дифракции медленных электронов. Полученные данные рассматривались как свидетельствующие о формировании в поверхностном слое структуры (5×1), которую еще называют *псевдогексагональной* по причинам, о которых будет сказано ниже [123]. Однако дальнейшие исследования, в том числе и с использованием других методов, показали, что ситуация значительно сложнее. Например, на рисунке 3.25 приведено изображение поверхности платины, полученное в сканирующем туннельном микроскопе. Выделена элементарная ячейка, соответствующая структуре (5×29), в которой на 129 атомов подложки приходится 156 атомов в поверхностном слое [110]. Плотность при этом увеличивается на 20%, а межатомное расстояние изменяется на 3,3%. Анализ изображения показывает, что в направлении [011] наблюдается модуляция яркости атомов, что свидетельствует о различии положе-

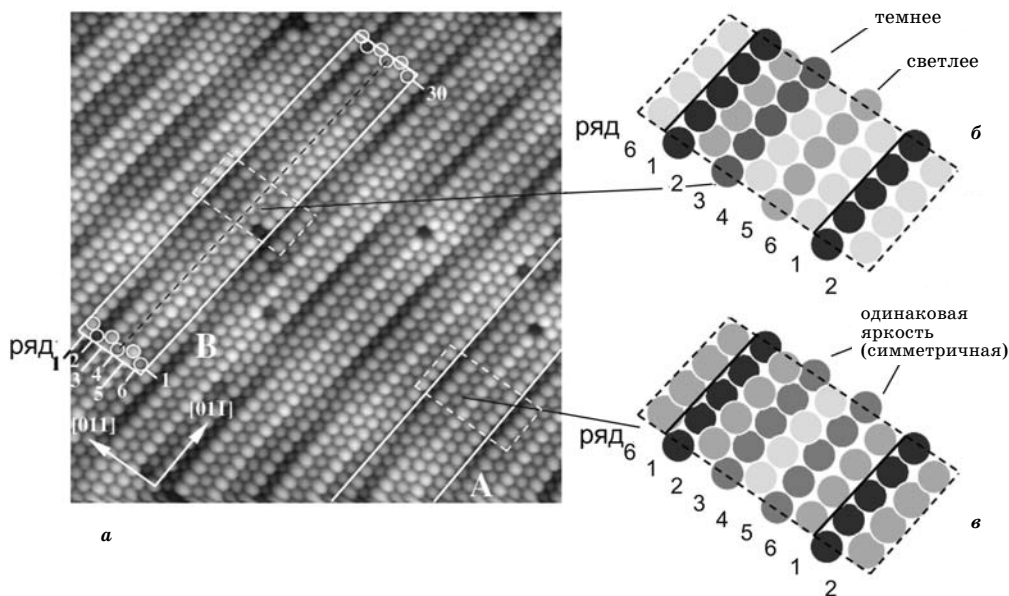
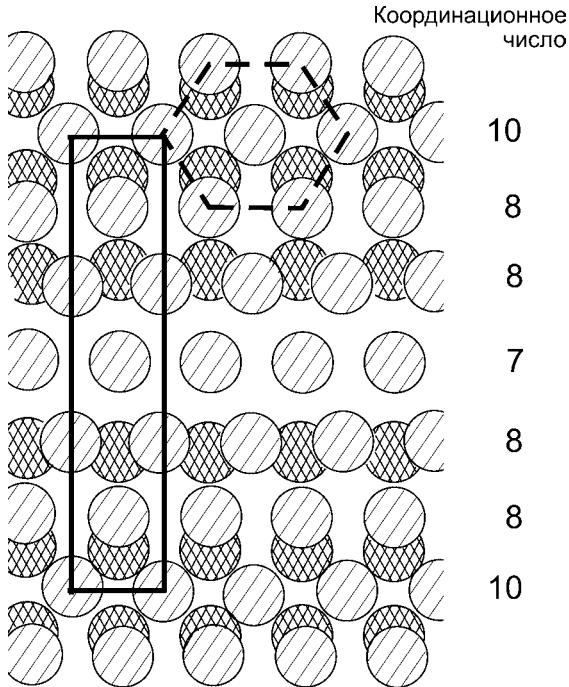


Рис. 3.25

СТМ-изображение участка  $100 \times 100 \text{ \AA}^2$  поверхности грани (001) платины. Выделены элементарные ячейки А и В (а). На рисунках б и в приведены схематические изображения расположения атомов в ячейках А и В, из которых следует, что между ними имеется различие [110]



**Рис. 3.26**  
Расположение атомов на поверхности Au(100)-(5×1), псевдогексагональная структура. Атомы первого слоя заштрихованы, второго — заштрихованы крест-накрест. Сплошной линией выделена ячейка (5×1). Штриховая линия демонстрирует гексагональное расположение атомов

ния атомов по высоте. Так что, строго говоря, элементарная ячейка должна иметь большую протяженность в этом направлении. Чтобы убедиться в этом, можно сравнить участки ячеек А и В, схематически приведенные на том же рисунке. Видно, что третий и пятый ряды атомов, симметричные относительно центрального, четвертого, располагаются на разной высоте в ячейках А и В. Причина такой модуляции может заключаться в том, что реконструкция затрагивает не только первый, верхний, слой, но и второй. Все это приводит к тому, что структура (5×29) не совсем точно описывает расположение атомов на поверхности. Более близка к реальности структура (29×129) [110].

Аналогичная картина наблюдается и в случае золота. Также наблюдается сложная структура, которая может быть обозначена как (5×20). Причина, по которой ее называют псевдогексагональной, заключается в следующем. Рассмотрим упрощенную схему расположения атомов и представим ее в виде структуры (5×1). Расположение атомов в поверхностном слое представлено на рисунке 3.26, элементарная ячейка выделена сплошной линией. На первый взгляд может показаться, что есть возможность выбора ячейки меньших размеров, например, гексагональной. Однако это не так. Причиной является различие координационного окружения атомов, расположенных в верхнем слое. Так, атомы первого слоя, находящиеся сверху ячейки, имеют координационное число, равное 10 (6 соседей в верхнем слое и 4 — в следующем). Атомы второго и третьего рядов имеют только 8 ближайших соседей (6 и 2 соответственно), центрального — 7. Далее координационное число изменяется в обратном порядке. Это обстоятельство и обуславливает выбор

	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>
3	<b>Na</b> <sup>11</sup> оцк	<b>Mg</b> <sup>12</sup> гпу	13 <b>Al</b> гцк
4	<b>K</b> <sup>19</sup> оцк	<b>Ca</b> <sup>20</sup> гцк	21 <b>Sc</b> гпу
	29 <b>Cu</b> гцк	30 <b>Zn</b> гпу	31 <b>Ga</b> сложн.
5	<b>Rb</b> <sup>37</sup> оцк	<b>Sr</b> <sup>38</sup> гцк	39 <b>Y</b> гпу
	47 <b>Ag</b> гцк	48 <b>Cd</b> гпу	49 <b>In</b> тетраг
6	<b>Cs</b> <sup>55</sup> оцк	<b>Ba</b> <sup>56</sup> оцк	<b>La</b> <sup>57</sup> гексаг.
	79 <b>Au</b> гцк	80 <b>Hg</b> ромбич.	81 <b>Tl</b> гпу

Рис. 3.27

Левая часть периодической таблицы Менделеева. Указана объемная структура:

гцк — гранцентрированная кубическая решетка; оцк — объемцентрированная кубическая решетка; гпу — гексагональная плотная упаковка; ромбич — ромбическая; гексаг — гексагональная; сложн — сложная; тетраг — тетрагональная.

размеров элементарной ячейки: пять постоянных решетки в вертикальном направлении и одна в горизонтальном. Именно поэтому такую структуру из-за ее внешнего сходства с гексагональной называют *псевдогексагональной*, или *квазигексагональной*.

Из приведенного на рисунке 3.26 расположения видно, что атомы должны находиться ближе друг к другу, чем в объеме золота: на 5 рядов атомов в объеме приходится 6 рядов на поверхности. Однако это не является препятствием. Так, известно, что в молекуле  $Au_2$  расстояние между ядрами приблизительно на 15% меньше, чем в металлической решетке. Кроме того, атомы не обязательно должны находиться в одной плоскости, возможно гофрирование или взъерошивание поверхности.

Поскольку атомная структура определяется электронным строением участвующих атомов, то можно было полагать, что аналогичная перестройка поверхности должна наблюдаться и у  $Cu$ , и у  $Ag$ , принадлежащих к той же, что и золото, подгруппе периодической системы Менделеева (рис. 3.27). Проведенные исследования показали, что это не так: поверхности грани (001) серебра и меди не испытывают реконструкции, т. е. имеют структуру  $(1 \times 1)$ .

Конечно, главным вопросом является следующий: почему происходит рекон-

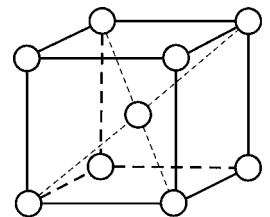
струкция поверхности? Ответ на него, очевидно, не должен отличаться от более общего — почему атомы данного элемента кристаллизуются в данную структуру. Безусловно, ответ может быть получен в результате рассмотрения полной энергии системы, существенный вклад в которую вносит электронная подсистема. Однако это требует сложных численных расчетов, результаты которых не всегда надежны вследствие необходимости использования при их выполнении различных аппроксимаций. Несомненно, причиной реконструкции является снятие возмущения, возникающего в результате образования поверхности. Оно может происходить различными путями. В первую очередь следует отметить возможность регибридизации химических связей между атомами. Это сопровождается изменением углов между связывающими орбиталями, что, соответственно, требует изменения положения окружающих атомов. Изменению структуры химической связи может сопутствовать и перераспределение электронного заселения орбита-

лей, что приводит к появлению дипольного момента у поверхностных атомов. Возникающее за этот счет отталкивательное взаимодействие способно существенно повлиять на расположение атомов. Особенно сильное влияние электрических полей наблюдается в случае полярных граней полупроводников. Кроме того, обрыв решетки приводит к появлению локализованных электронных состояний (поверхностные состояния), которые также взаимодействуют друг с другом и дают важный вклад в энергию поверхности. Наконец отличие в силе и направлении связей между атомами приводит к различию и упругих констант, что также должно сопровождаться изменениями в расположении атомов. Приведенное выше перечисление «причин» (далеко не полное), способных вызывать изменение атомарной структуры на поверхности, показывает, насколько сложно это явление. Скорее всего, задача предсказания равновесной структуры, а именно она является основной, может быть решена только после того, как удастся объяснить (не прибегая к численным вычислениям полной энергии) причины, по которым объемные материалы имеют ту или иную структуру. В некоторых случаях можно воспользоваться для предсказания кристаллической структуры *корреляцией Энгеля* [124]. Она явилась следствием попытки установить связь между расположением валентных электронов на орбиталях у атома и кристаллической структурой, и заключается в следующем.

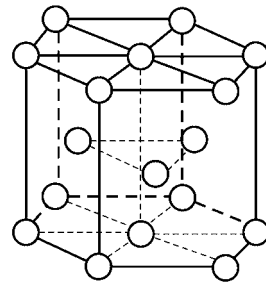
Рассмотрим три металла, открывающих третий период Периодической системы: натрий, магний и алюминий.

1. *Натрий*. Атом Na в основном состоянии имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 p^6 3s^1 \equiv [\text{Ne}]3s^1$ , т. е. у атома есть один валентный электрон, с помощью которого он может осуществлять связь с соседями. Остальные орбитали свободны. В корреляции Энгеля полагается, что такой атом может образовывать связь с восьмью атомами. Натрий кристаллизуется в *объемноцентрированную кубическую* решетку (рис. 3.28а).

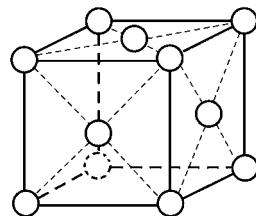
2. *Магний*. Конфигурация в основном состоянии —  $[\text{Ne}]3s^2$ , на внешней орбитали два электрона. Поскольку это максимум того количества фермионов, которые могут быть размещены на данном уровне, то атом не может вступать в химическую связь. Однако при сообщении сравнительно небольшой энергии  $\sim 80$  ккал/моль ( $\sim 3,5$  эВ) конфигурация может быть изменена. Один из электронов может перейти в *p*-состояние —  $[\text{Ne}]3s^1 p^1$ . Тогда оба электрона получают возможность участвовать в образовании связи. В этом случае атом способен установить связь с 12 атомами. Mg кристаллизуется в *гексагональную* решетку (рис. 3.28б).



а



б



в

Рис. 3.28  
Структура первых  
трех элементов  
второго периода:

а — натрий; б — магний;  
в — алюминий.

3. *Алюминий*. В основном состоянии конфигурация  $[\text{Ne}]3s^2p^1$  и в образовании связи может принять участие только один электрон, находящийся на  $p$ -орбитали. Но, опять-таки, достаточно затратить  $\sim 83$  ккал/моль, чтобы изменить конфигурацию на  $[\text{Ne}]3s^1p^2$ . В связи может принять участие уже три электрона. В этом случае образуется *гранецентрированная кубическая* решетка, в которой атом также имеет 12 ближайших соседей (рис. 3.28*в*).

Корреляция Энгеля как раз и заключается в том, что структура металлов определяется числом электронов на валентных орбиталях, способных участвовать в образовании связи, и энергетическим зазором между основным и возбужденным состояниями. Если у атома один валентный электрон, то возникает объемцентрированная кубическая решетка, каждый атом в которой имеет 8 ближайших соседей (I тип), если два — гексагональная (12 соседей) (II тип), если три — гранецентрированная кубическая (также 12 ближайших соседей) (III тип). На практике часто имеют дело с  $d$ -металлами. Согласно корреляции Энгеля  $d$ -электроны не влияют на тип структуры. Их наличие отражается только на энергии связи.

Как ни удивительно, но такая простая корреляция неплохо выполняется для металлов, в чем можно убедиться, проанализировав кристаллическую структуру большинства металлов. Правда, на первый взгляд кажется, что имеется слишком большое число отклонений от этой закономерности. В частности, это обнаруживается у щелочноземельных элементов Ca, Sr, Ba, у элементов, входящих в группу алюминия — Sc, Y, La. Однако более внимательное рассмотрение показывает, что необходимо учитывать возможность изменения валентности при образовании массивных тел. В качестве примера рассмотрим подгруппу IIIB, в которую входят Sc, Y, La. Атомы этих элементов имеют в свободном состоянии два электрона на  $s$ -оболочке и один на  $d$ :  $d^1s^2$ . Следовательно, как и Al, они, казалось бы, должны кристаллизоваться с образованием гранецентрированной кубической структуры. Однако уже при небольших затратах энергии электроны этих атомов могут быть возбуждены в новые состояния, что приведет к изменению их валентности. Необходимые для этого величины энергии приведены в таблице 3.6. В случае Al электронное состояние  $sp^2$  возникает, как уже говорилось, при

Таблица 3.6

Сравнение кристаллической структуры элементов IIIB группы с предсказываемой корреляцией Энгеля [124]

Элемент	Энергия перехода в возбужденную электронную конфигурацию, ккал/моль			Структура, предсказываемая по правилу Энгеля	Наблюдаемая структура
	$sp^2$	$d^1s^1p^1$	$d^2s^1$		
Al( $s^2p$ )	83	190	Очень большая	III	III
Sc( $d^1s^2$ )	Большая	45	33	I или II	II ( $T = 20^\circ\text{C}$ ), I (высокая $T$ )
Y( $d^1s^2$ )	Большая	43	31	I или II	II ( $T = 20^\circ\text{C}$ ), I (высокая $T$ )
La( $d^1s^2$ )	Большая	40	6	I или II	II ( $T = 20^\circ\text{C}$ ), I или III (высокая $T$ )



затрате 83 ккал/моль. Для перевода же атома в состояние  $d^1s^1p^1$ , при котором связь обеспечивалась бы двумя электронами, требуется более 190 ккал/моль. Еще больше необходимо для промотирования состояния  $d^2s^1$ . Поэтому корреляция Энгеля предсказывает для Al структуру *гцк*.

В случае Sc, Y и La сообщение уже небольшого количества энергии приводит к тому, что они могут иметь 1 или 2 *sp*-электронов, способных принять участие в связи с соседями. Поскольку энергии переходов в  $d^1s^1p^1$  и  $d^2s^1$ -состояния близки, то корреляция Энгеля предсказывает для этих веществ I или II тип структуры. Действительно, у этих элементов наблюдаются обе структуры. При комнатной температуре все они, кроме алюминия, обладают гексагональной плотноупакованной структурой.

В правой части периодической таблицы корреляция Энгеля не выполняется. Эти элементы относятся либо к неметаллам, либо к металлам, у которых важную роль играют локализованные связи, образованные с помощью *d*-электронов.

Конечно, положение сложнее, но все же эта корреляция позволяет хоть как-то оценивать возможную структуру, что особенно существенно в случае сплавов. Настоящий же подход должен заключаться в математическом анализе свободной энергии при различных расположениях атомов. Естественно, что наибольшее значение имеет электронная структура, определяющая энергетически наиболее выгодное расположение атомов.

Вернемся теперь к Au. Электронная конфигурация в случае изолированного атома —  $5d^{10}6s^1$ . При образовании твердого тела электронное состояние изменяется. Двум электронам с *d*-оболочки оказывается энергетически выгодно перейти в *p*-состояние. Возникает конфигурация  $5d^86s^1p^2$ , что соответствует возможности принять участие в связи с соседями трем электронам на атом. Следовательно, этот элемент должен кристаллизоваться со структурой III типа, т. е. в гранцентрированную кубическую решетку. Но легко спровоцировать возбужденную по отношению к состояниям объемных атомов конфигурацию  $5d^96s^1p^1$ , на что требуется затратить всего 1,1 эВ. Согласно корреляции такая электронная структура соответствует гексагональной плотноупакованной структуре. Изменение окружения, происходящее при образовании поверхности, может стимулировать *изменение валентного состояния* и привести к тому, что гексагональная структура, т. е. структура близкая к структуре (5×1), окажется энергетически более выгодной.

С другой стороны, для такого же возбуждения в случае атомов Cu и Ag требуется значительно бóльшая энергия. В этом случае выигрыш за счет изменения атомной структуры, видимо, не компенсирует затрат энергии, необходимых на изменение электронного состояния.

Различие в структуре поверхности у элементов одной группы — Cu, Ag, Au — позволило провести интересный эксперимент [123]. На поверхности Ag(100) слой за слоем выращивалась пленка золота. После завершения застройки первого монослоя структура поверхности золотой пленки была (1×1), т. е. такая же, как и у подложки. Но уже после завершения формирования третьего монослоя возникала псевдогексагональная структура, характерная для массивного золота. Этот результат свидетельствует, что

достаточно только 2...3 монослоев, чтобы на поверхности формировалась структура, характерная для массивного кристалла.

Таким образом, главный вывод, который можно сделать на основе рассмотрения структуры грани (001) золота, заключается в том, что *на поверхности возможно изменение валентности атомов*. Это, в свою очередь, означает возможность кардинального изменения их химических свойств, возможность осуществления реакций с другими частицами, не встречающихся в случае свободных атомов.

Сам факт изменения валентности и, соответственно, химических свойств у атомов, находящихся на поверхности, в настоящее время не вызывает сомнения. Уже имеется ряд прямых экспериментов, подтверждающих это заключение. В качестве примера можно привести работу [125], в которой методом фотоэлектронной спектроскопии исследовалось взаимодействие кислорода с атомами К, адсорбированными на грани (111) платины и грани (110) железа. Оказалось, что атомы щелочного металла, имеющие крайне высокую реакционную способность в свободном состоянии, не реагируют с кислородом. Анализ показал, что на поверхности отсутствуют молекулы  $K_2O$ . В качестве другого примера можно привести результаты исследования Sm. Было показано [126], [127], что на поверхности атомы Sm имеют валентность, равную 2, что соответствует электронной структуре свободного атома  $[4f^6(6s)^2]$ . В объеме же атомы Sm проявляют валентность, равную 3 —  $[4f^5(5d6s)^3]$ .

### 3.6. РЕКОНСТРУКЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Особенно сильные изменения структуры на поверхности наблюдаются у полупроводников. Как видно из приведенной выше таблицы 3.5, практически у всех наблюдается реконструктивная перестройка. Причину этого естественно искать в характере связи. В случае металлов связь между атомами осуществляется большей частью делокализованными электронами. Металлическая связь практически изотропна. К некоторому отклонению от этого приводит лишь наличие в отдельных случаях локализованных связей, обусловленных *d*-электронами. Отсутствие направленности металлической связи и приводит к тому, что на поверхности металлов нередко наблюдается только релаксация.

У полупроводников преобладающей является ковалентная связь, имеющая сильную угловую зависимость. Появление оборванных связей приводит к значительному возрастанию энергии находящихся на них электронов. Системе оказывается энергетически выгоднее перестроить свою атомную структуру таким образом, чтобы уменьшить число оборванных связей. Изменение окружения может потребовать и перестройки электронной структуры, поскольку на углы между локализованными орбиталями накладывается достаточно жесткое ограничение. Это обстоятельство, в свою очередь, отражается и на расположении атомов в более глубоких слоях, поскольку

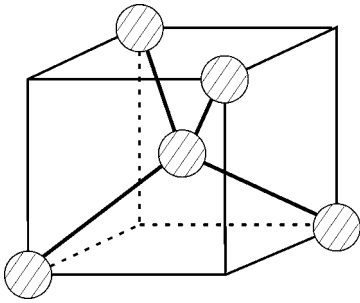


Рис. 3.29  
Ориентация связей атома кремния в кристаллической решетке

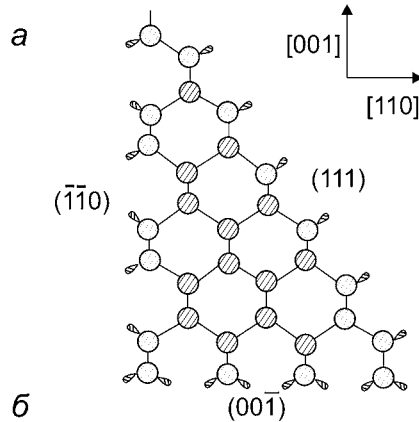
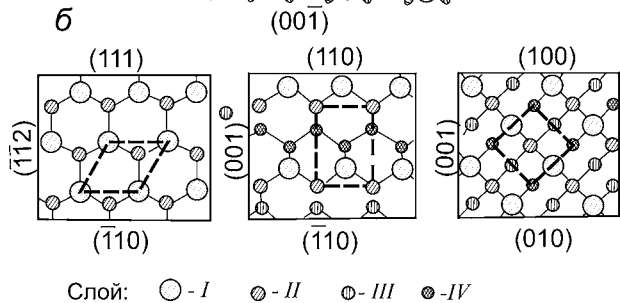


Рис. 3.30  
Строение идеализированной поверхности основных граней кремния [1], [128]:  
*a* — разрез кристалла; *б* — вид на поверхность сверху.



они также связаны с поверхностными атомами. Изменению структуры химической связи может сопутствовать и перераспределение электронного заселения орбиталей, что может приводить к появлению дипольного момента, а иногда и заряда у поверхностных атомов, даже если они отсутствовали в случае «идеализированной» поверхности. На величине дипольного момента может отразиться также появление локализованных поверхностных состояний. В свою очередь возникающие электростатические поля оказывают влияние на расположение атомов в поверхностных слоях. Насколько сильна трансформация атомной структуры удобно проследить на примере кремния, исследованию строения поверхностей отдельных граней которого посвящено огромное количество работ. В полупроводниках IV группы (Si, Ge) связь между атомами осуществляется гибридными  $sp^3$ -орбиталями. В объеме кристалла каждый атом образует четыре таких связи с ближайшими соседями (рис. 3.29), расположенными в вершинах правильного тетраэдра. При расколе кристалла часть из связей должна быть разорвана. Если бы на поверхности не происходило никаких изменений, то расположение атомов и направление оборванных связей выглядело так, как приведено для основных граней Si на рисунке 3.30. Количество оборванных связей может меняться в широких пределах в зависимости от направления. Если в случае граней (111) и  $(\bar{1}\bar{1}0)$  при образовании поверхности появляется по одной оборванной связи на атом, то на грани  $(00\bar{1})$  — две.

Если предположить, что два связывающих электрона, приходящиеся на каждую орбиталь в объеме, делятся между двумя половинками кристалла при раскалывании, то каждая из оборванных орбиталей оказывается

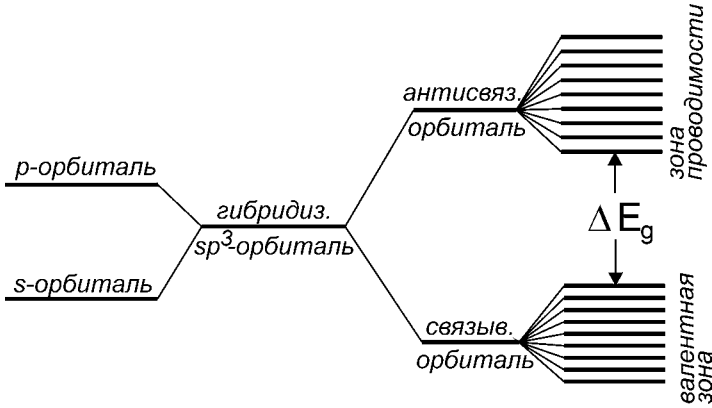


Рис. 3.31

Изменение энергии электронных состояний при гибридизации  $s$ - и  $p$ -орбиталей и образовании кристалла

заполненной наполовину. Законно поставить вопрос, будет ли в этом случае энергетически выгодной  $sp^3$ -гибридизация. Ведь гибридизация связана с возбуждением электронов в энергетически более высокое состояние (рис. 3.31). В объеме кристалла этот проигрыш в энергии с лихвой компенсируется значительным выигрышем за счет энергии образования ковалентной связи. На поверхности же может произойти частичное ослабление гибридизации — *дегибридизация*. Более выгодной может оказаться структура, состоящая из трех  $sp^2$ -орбиталей и одной  $p$ -орбитали, или двух  $sp$ - и двух  $p$ -орбиталей. Это приводит к другому распределению электронной плотности в пространстве. Например,  $sp^2$ -орбитали локализованы почти точно в одной плоскости. Такого рода рассуждения приводят к заключению, что в случае кристаллов с ковалентной связью возможны значительные изменения структуры в поверхностной области.

### 3.6.1. КРЕМНИЙ (100)

Вначале рассмотрим атомную структуру на поверхности Si(100). В случае идеализированной структуры этой грани, т. е. имеющей такое же строение, что и в объеме, при образовании поверхности (100) должны быть разорваны две связи на атом (рис. 3.32а). Атомам кремния энергетически выгоднее образовать связь с соседями — возникают димеры, что в два раза уменьшает количество оборванных связей. Образуется структура  $(2 \times 1)$  [129]. На представленном схематическом изображении димеры расположены параллельно поверхности (рис. 3.32б). На самом деле димеры располагаются под углом  $18^\circ$  к поверхности. При этом атомы оказываются в неодинаковых условиях, что, в свою очередь, приводит к разной зарядности. Электрон от нижнего атома смещается к верхнему. Однако вследствие равноправия расположения атомов возможны две ориентации димера — наклон влево и наклон вправо. При комнатной и более высокой температуре «переключение» между этими состояниями происходит очень быстро, так что асиммет-

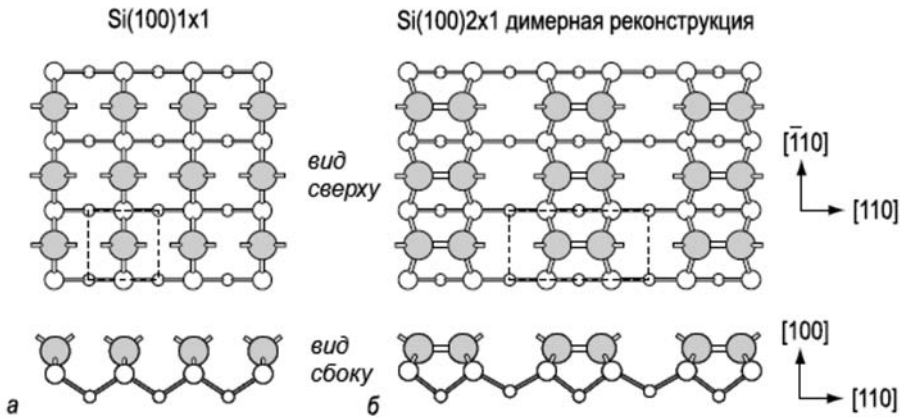


Рис. 3.32

Идеализированное расположение атомов на поверхности Si(100) (а) и структура, образующаяся после реконструкции при  $T > 200$  К (б) [130]

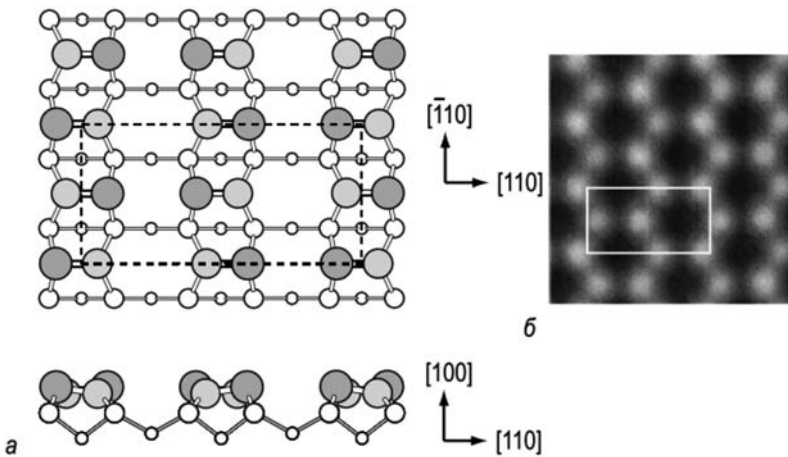


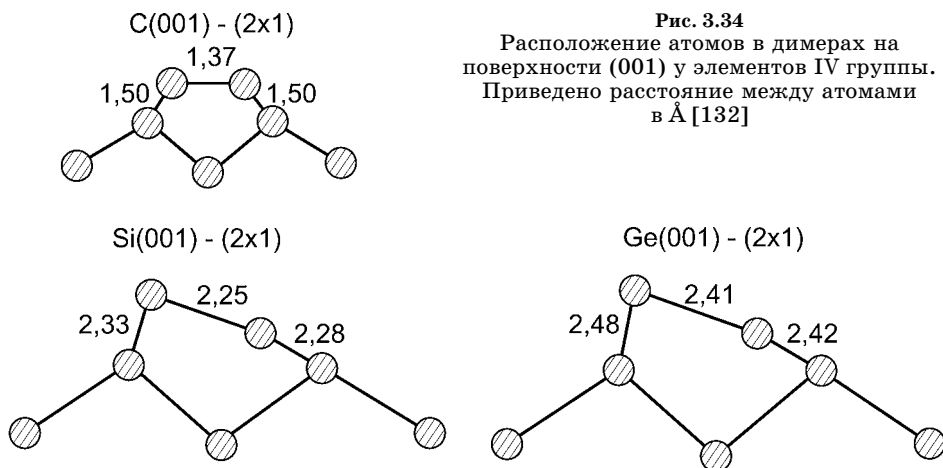
Рис. 3.33

Структура  $(4 \times 2)$  поверхности Si(100) при низкой температуре, когда прекращается «переключение» димеров:

а — схематическое расположение атомов, расположенные выше атомы димера более темные; б — СТМ-изображение заполненных состояний [130].

рия не проявляется, и это позволяет считать их расположение горизонтальным. Только около дефектов и ступеней движение замедляется, что позволяет наблюдать такого рода наклон при комнатных температурах.

При низких  $T$  ( $< 200$  К) движение димеров замедляется, что отражается на переключении ориентации димеров (рис. 3.33). Причем димеры в соседних цепочках ориентируются в противоположных направлениях. Постоянные решетки на поверхности удваиваются — образуется структура  $(4 \times 2)$  [131]. Увеличение постоянной решетки четко проявляется на изображениях, получаемых с помощью сканирующего туннельного микроскопа. На



**Рис. 3.34**  
Расположение атомов в димерах на поверхности (001) у элементов IV группы. Приведено расстояние между атомами в Å [132]

рисунке 3.33б приведено распределение заполненных электронами состояний, выделена элементарная ячейка. Асимметрия расположения атомов приводит к некоторому выигрышу энергии. По некоторым расчетам в случае Si он составляет 0,15 эВ.

Аналогичные изменения структуры этой грани наблюдаются и у других элементов этой подгруппы — C и Ge. Также вследствие образования димеров возникает структура (2x1). Однако у них наряду с различием длин связей отличается и наклон по отношению к плоскости поверхности (рис. 3.34). В случае углерода он практически отсутствует, но явно выражен на поверхности германия [132].

### 3.6.2. КРЕМНИЙ (111)

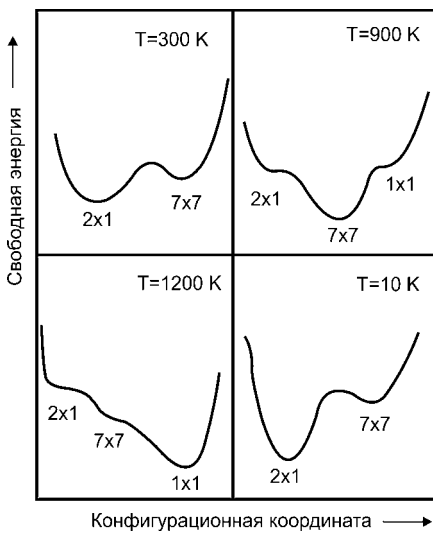
В случае поверхности Si(111) наблюдается еще большее разнообразие структур. Конкретное атомное строение зависит от метода получения чистой поверхности. Если, например, она получена раскалыванием в сверхвысоком вакууме при температуре жидкого азота, то наблюдается ячейка (2x1). Отжиг образца при  $T = 500 \dots 700$  К приводит к перестройке, возникает структура (7x7). Причем этот фазовый переход является необратимым. Структура (7x7) сохраняется и после понижения температуры. Прогрев до более высокой температуры (~ 1170 К) приводит к новой реконструкции поверхности, возникает структура (1x1). Однако в этом случае переход является обратимым: понижение температуры приводит к восстановлению ячейки (7x7).

Исследования электронной структуры методами фотоэлектронной спектроскопии показали, что геометрия связей у структур (1x1) и (7x7) одинакова. Различие между ними связано в первую очередь с дальним порядком, который отсутствует в случае (1x1). Переход от (1x1) к структуре (7x7) относится к типу порядок — беспорядок, при котором фаза (1x1) включает неупорядоченные сетки (7x7).

При комнатной температуре структуру (1x1) удается наблюдать, только используя специальные приемы. Схематически можно представить имею-

щуюся ситуацию в виде зависимости свободной энергии поверхности Si(111) от некоторой обобщенной конфигурационной координаты, которая характеризует геометрическое расположение атомов при различных температурах (рис. 3.35). При этом следует иметь в виду, что на сегодняшний день данных недостаточно, чтобы с достоверностью представлять взаимное расположение минимумов соответствующих структурам (1×1), (2×1) и (7×7).

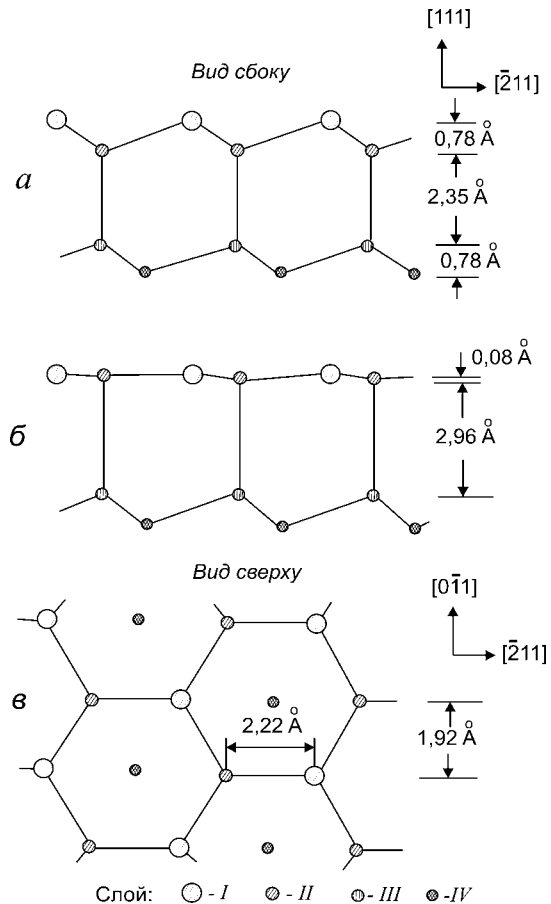
Начнем рассмотрение с наиболее простой высокотемпературной структуры (1×1). Исследовать атомную структуру при высокой температуре крайне затруднительно. Однако можно добиться такого расположения атомов либо закалкой образца (т. е. резким охлаждением), либо в результате адсорбции незначительного количества (~ 0,01...0,05 монослоев (МС)) чужеродных атомов (например, атомов Те). Как отмечалось выше, одной из возможных причин реконструкции может быть перестройка электронной структуры, выражающаяся в дегибридации  $sp^3$ -орбиталей, — образуются три  $sp^2$ -орбитали и одна  $p$ -орбиталь. Это вызывает смещение атомов I и II слоев так, чтобы они по возможности оказались в одной плоскости. Релаксация такого типа предполагается в случае поверхности Si(111)-(1×1) (рис. 3.36):



**Рис. 3.35**  
Схематическое изображение состояния атомной структуры на поверхности Si(111) при различных температурах [1], [128]

**Рис. 3.36**  
Атомная структура поверхности Si(111)-(1×1) [128]:

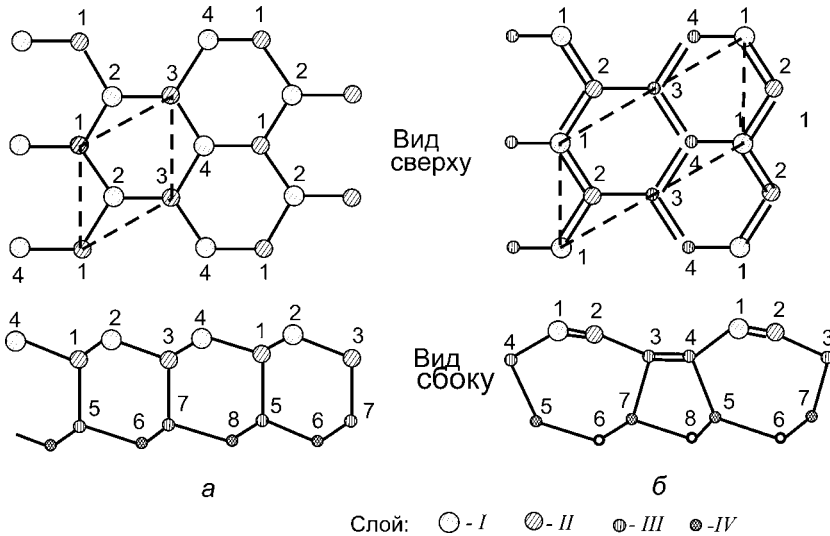
*a, б* — вид сбоку в случае идеализированной и релаксированной поверхности соответственно; *в* — вид сверху.



I слой несколько ( $\sim 0,1 \text{ \AA}$ ) опускается вниз, а II — приподнимается ( $\sim 0,6 \text{ \AA}$ ) [133]. Уже в этом простом случае проявляется одна из особенностей ковалентных кристаллов. Необходимо принимать во внимание смещение атомов не только верхнего, но и более глубоко расположенных слоев.

Еще более сложные изменения в расположении атомов происходят на Si(111) при образовании структуры  $(2 \times 1)$ . Для объяснения ее было предложено несколько моделей. Наиболее простая принадлежит Ханеманну. Согласно этой модели цепочки поверхностных атомов поочередно сдвинуты вверх и вниз, причем так, что длины связи остаются почти неизменными по сравнению с объемными значениями. Топология связей не меняется. Однако целый ряд результатов, и в первую очередь полученных методами фотоэлектронной спектроскопии, не соответствуют предсказаниям, вытекающим из этой модели.

Поэтому Пенди была предложена другая модель структуры поверхности Si(111)- $(2 \times 1)$ , получившая название *модели цепочек с  $\pi$ -связью* [134]. Согласно ей на поверхности полностью меняется топология связей. Два шестизвенных кольца идеализированной структуры (рис. 3.37а) превращаются в пяти- и семизвенные кольца (рис. 3.37б). Она получается из идеализированной структуры смещением атома 1 вверх, в первый слой, и одновременно атома 4 вниз, в подповерхностный слой. Этот процесс сопровождается разрывом связи между атомами 1 и 5 и установлением новой связи между атомами 4 и 5. Оборванные  $p_z$ -орбитали способны образовать  $\pi$ -орбитали на поверхности. В результате происходит насыщение оборванных связей путем образования  $\pi$ -связи между атомами верхнего слоя. Если посмотреть на образовавшуюся



**Рис. 3.37**  
Вид сверху и сбоку на грань Si(111) [134]:

а — идеализированная поверхность; б — модель структуры  $(2 \times 1)$  с цепями из  $\pi$ -связей. Штриховые линии выделяют поверхностные элементарные ячейки.



юся поверхность сверху (рис. 3.37б), то видно, что образуются зигзагообразные цепочки. Расчеты показывают, что связывающая  $p$ -орбиталь оказывается заполненной, а антисвязывающая — пустая. Это приводит к увеличению силы связи. Этой модели отдадут предпочтение, хотя полного согласия с экспериментом нет. Казалось бы, что переход из структуры  $(1 \times 1)$  в структуру  $(2 \times 1)$ , сопровождаемый кардинальным перераспределением связей, должен иметь высокую энергию активации. Однако расчеты не подтвердили это предположение. Для этого требуется всего лишь  $0,03$  эВ/атом [135]. Интересно, что при низкой температуре ( $\leq 8$  К) наряду с расположением, приведенным на рисунке 3.37б, — атом 1 располагается выше атома 2 (так называемая структура с положительным наклоном), наблюдается и обратное расположение — атом 2 выше атома 1 (с отрицательным наклоном) [136].

При  $T > 700$  К на поверхности Si(111) возникает структура  $(7 \times 7)$ . Переход является необратимым — структура сохраняется и после охлаждения. Она очень устойчива, и, следовательно, ее легко получить. Это, а также очевидная сложность элементарной ячейки, состоящей из 49 атомов, обусловили повышенный интерес к этой структуре. Была выполнена не одна сотня исследований с использованием разнообразных методов. Но только в последнее время достигнут существенный прогресс в понимании строения поверхности. Это явилось результатом появления экспериментальных методов, позволяющих работать в реальном пространстве, таких как сканирующая туннельная микроскопия (дифракционные методы позволяют получить информацию, относящуюся к обратному  $k$ -пространству) [137]. На рисунке 3.38 приведено изображение поверхности Si(111)- $(7 \times 7)$ , полученное методом туннельной спектроскопии в токовом изображении (*Current-imaging-tunneling spectroscopy, CITS*). Метод позволяет получить пространственное распределение плотности состояний электронов с различной энергией. Именно такого рода данные позволили существенно продвинуться в понимании изменений, происходящих при реконструкции на этой поверхности.

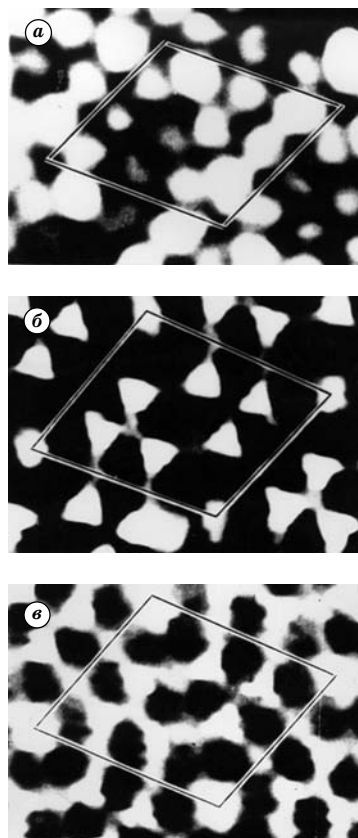


Рис. 3.38  
CITS-изображение  
поверхности Si(111)- $(7 \times 7)$   
[138]:

$a$  —  $-0,35$  В, видны атомы, располагающиеся в адсорбированном положении в треугольных подъячейках, которые находятся на разных уровнях по высоте;  $b$  —  $-0,8$  В, яркие области соответствуют *rest*-атомам и угловым ямкам;  $c$  —  $-1,7$  В, основная электронная плотность сосредоточена вокруг адатомов и отражает структуру связей адатома с нижним слоем.

Приведенные изображения были получены при различных напряжениях между острием и образцом [138]. При +0,35 В на образце (электроны переходят из острия на свободные состояния кремния) оно показывает распределение на поверхности оборванных связей, которые можно связать с атомами, находящимися в адсорбированном состоянии. Уменьшение разности потенциалов до -0,8 В (электроны эмитируются образцом) приводит к кардинальному изменению картины распределения электронной плотности.

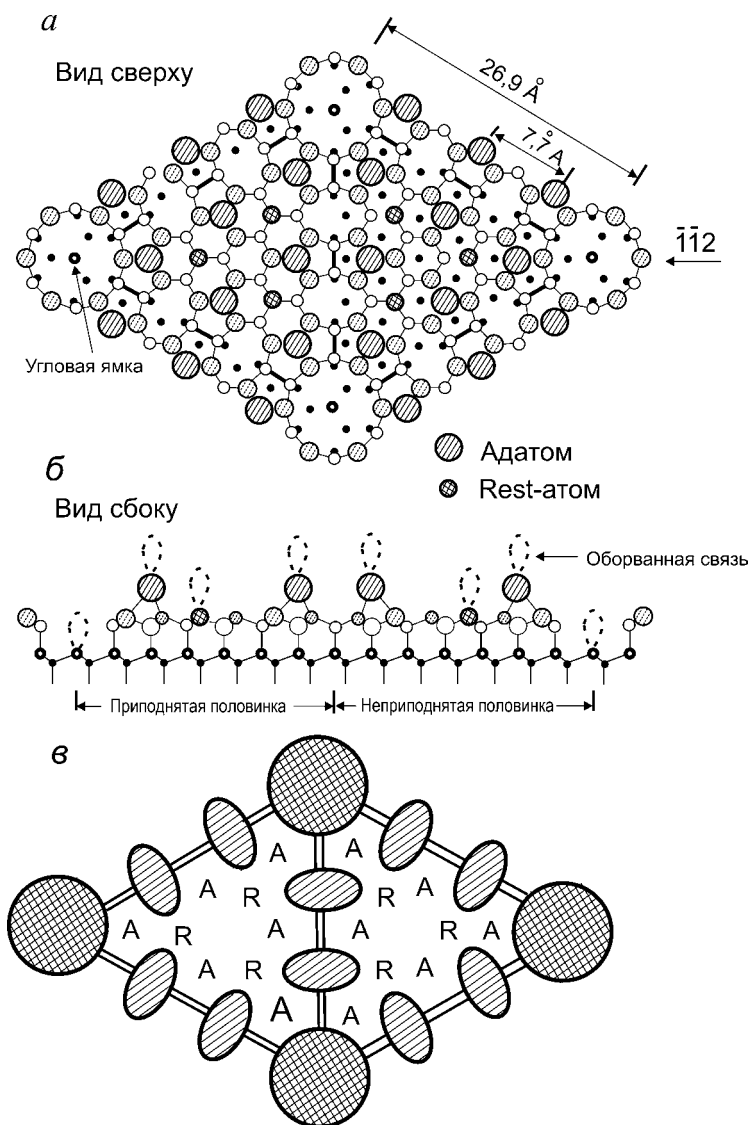


Рис. 3.39

Схематическое изображение структуры ячейки Si(7×7):

*a* — вид сверху; *б* — вид сбоку; *в* — укрупненная схема; А — адатом; R — rest-атом.

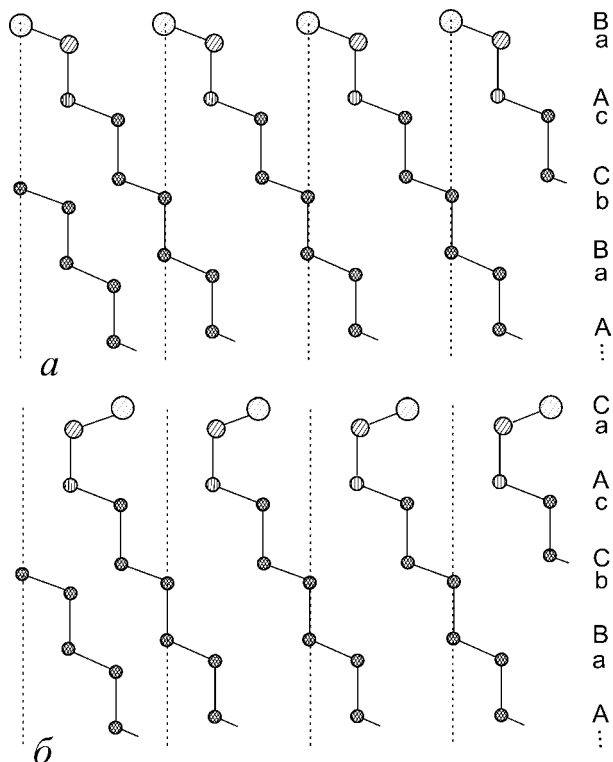


Рис. 3.40

Расположение атомов при нормальном чередовании слоев  $\dots AaBbCcAaB\dots$  (а) и в случае наличия дефекта упаковки  $\dots AaBbCcAa|C\dots$  (б)

Она практически является негативом первого и связана опять-таки с оборванными связями атомов, но находящимися в ином окружении, чем предыдущая группа. Другое расположение соседних атомов приводит к более низкой энергии электронов на этих орбиталях. При еще большей разности потенциалов ( $-1,7$  В) наибольшая плотность электронных состояний наблюдается в областях, окружающих адатомы. Можно полагать, что они соответствуют электронам, находящимся на связях адатомов с нижним слоем.

Полученное распределение электронной плотности хорошо согласуется с моделью, предложенной Такаянаги, — моделью адатомов-димеров-дефекта упаковки (рис. 3.39). Хотя и она не позволяет полностью объяснить все многообразие экспериментальных результатов. Согласно этой модели ячейка ( $7 \times 7$ ) состоит из двух треугольных подъячеек. Последние различаются тем, что в одной из них имеется дефект упаковки.

Дефект упаковки заключается в нарушении последовательности расположения атомных слоев. Одна из простейших конфигураций такого типа приведена на рисунке 3.40. На рисунке 3.40а приведен вид сбоку на последовательность расположения атомов в структуре, подобной объемной решетке, которую можно обозначить  $\dots AaBbCcAaB\dots$ . Внизу изображена

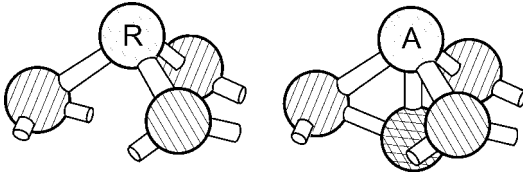


Рис. 3.41  
Структура связей *rest*-атома (*R*) и адатома (*A*) на грани Si(111)-(7×7) [139]

решетка с дефектом упаковки ...*AaBbCcAa|C*... В этой записи вертикальной чертой отмечено положение дефекта упаковки. Нарушена последовательность расположения атомов относительно имеющейся в объеме — атомы верхнего слоя смещены в другую сторону, хотя и занимают равноценное с энергетической точки зрения положение.

Каждая из треугольных подъячеек окружена девятью димерами (двойные линии на рис. 3.39*в*). Верхний слой состоит из 12 адатомов, имеющих координационное число, равное 3. Каждый из них имеет одну оборванную связь. В промежутках между ними, но чуть ниже (во втором слое) имеется еще шесть так называемых *rest-атомов*. У них также координационное число равно трем и имеется одна оборванная связь. Различие между адатомами и *rest*-атомами состоит в том, что адатом имеет более удаленного соседа в IV слое, с которым формируется слабая связь. У *rest*-атома такого соседа нет (рис. 3.41). В углах ячейки имеются вакансии, что приводит к появлению еще одной оборванной связи. В результате такой перестройки вместо 49 оборванных связей на идеализированной поверхности в каждой ячейке остается только 19: 12 дают адатомы, 6 — *rest*-атомы и 1 — угловая вакансия.

### 3.7. ДЕФЕКТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ

Экспериментальные результаты показывают, что атомная структура в поверхностном слое определяется электронным состоянием. Это означает, что любые причины, вызывающие ее изменение, могут приводить и к изменениям в расположении атомов. К числу таких причин следует отнести дефекты. Их присутствие значительно влияет на электронную структуру, отражается на физико-химических свойствах поверхностной области.

К настоящему времени проведен уже ряд исследований, результаты которых подтверждают эти ожидания. Как уже отмечалось, наличие дефектов является обязательным для термодинамически равновесной поверхности. Наиболее простым видом дефектов являются нульмерные типа адатомов или вакансий. При  $T > 0$  имеется конечная вероятность ухода атома со своего места в кристаллической решетке, которая зависит от энергии связи его с соседями.

#### 3.7.1. НУЛЬМЕРНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Наиболее детально были исследованы дефекты, возникающие на гранях Si и Ge. На грани (100) кремния наблюдается высокая концентрация атомов, находящихся в адсорбированном состоянии. Их количество зависит от температуры. При высокой  $T$  концентрация может достигать 5% от общего

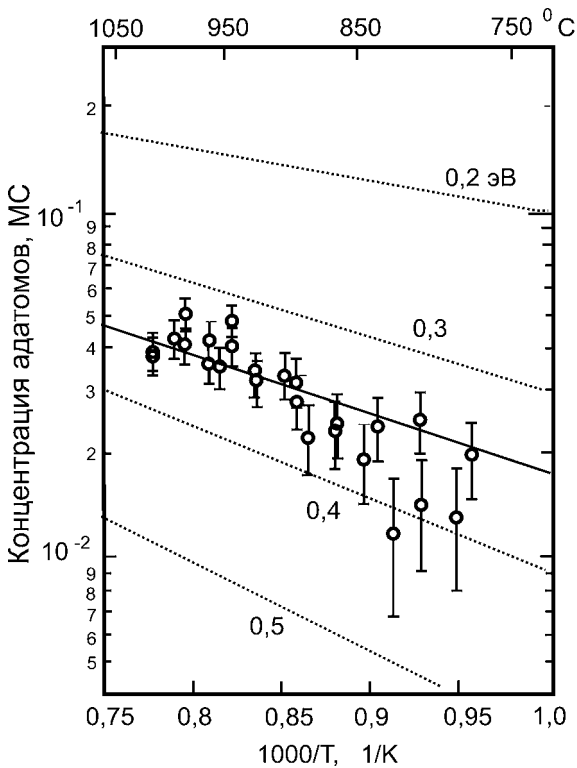


Рис. 3.42  
Зависимость концентрации адатомов на поверхности Si(100) от температуры. Штриховыми линиями приведены расчетные зависимости, выполненные при предположении различных энергий образования адатомов [140]

числа атомов на поверхности [140]. Зависимость от температуры отжига приведена на рисунке 3.42. Видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую, если считать, что энергия образования таких дефектов составляет 0,35 эВ, и зависимость может быть описана уравнением Аррениуса (3.1.1). Согласно теоретическим расчетам эта величина скорее соответствует формированию адсорбированных димеров, нежели одиночных адатомов [141].

Вакансии на поверхности Si(100) детально были изучены в работе Хаммерса и Кёллера [142] методами сканирующей туннельной микроскопии. Было установлено, что имеется несколько вариантов расположения атомов в области вакансий. На рисунке 3.43 приведено изображение участка поверхности, на которой присутствуют вакансионные дефекты трех типов: А, В и С. На том же рисунке представлено предполагаемое атомное строение. Дефект типа А представляет собой одиночную вакансию димера атомов кремния в верхнем слое. Более сложное строение имеет дефект В, в случае которого удалены два соседних димера, что сопровождается разрывом связей и в более низко расположенном слое. Строение дефекта типа С окончательно не установлено. Предполагается, что он представляет собой комбинацию дефектов типа А и В, отделенных друг от друга «отщепленным» димером. Причем их строение не однородно, можно даже разделить их на две группы — С1 и С2 [143]. Концентрация дефектов зависит от условий

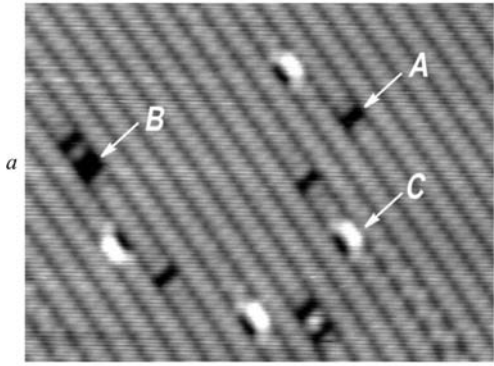


Рис. 3.43

*a* — изображение заполненных электронами димерных вакансионных состояний на поверхности Si(100)-(2×1); *б* — схематическое строение дефекта А; *в* — дефекта В; *г* — дефекта С [139]

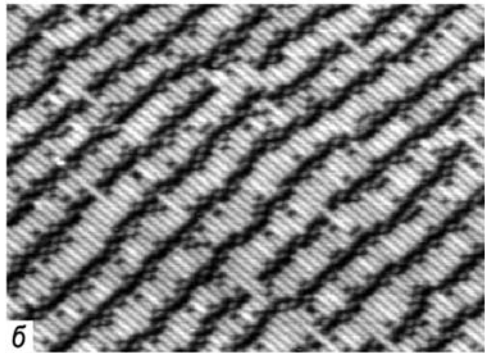
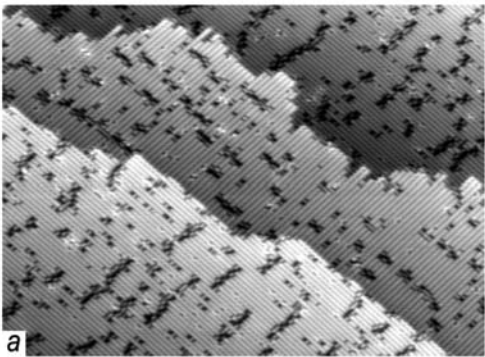
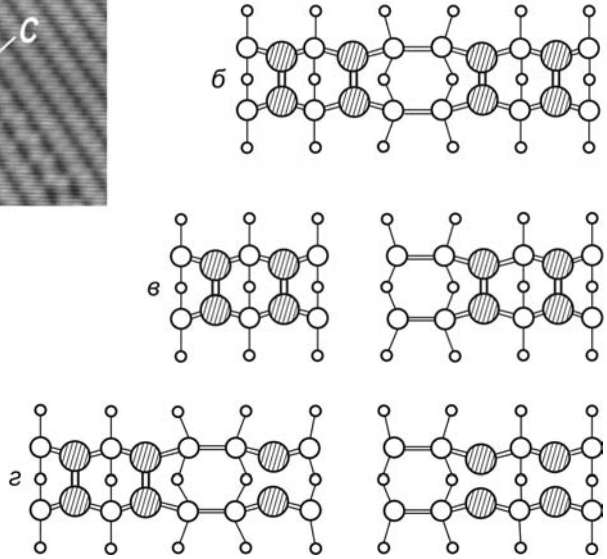
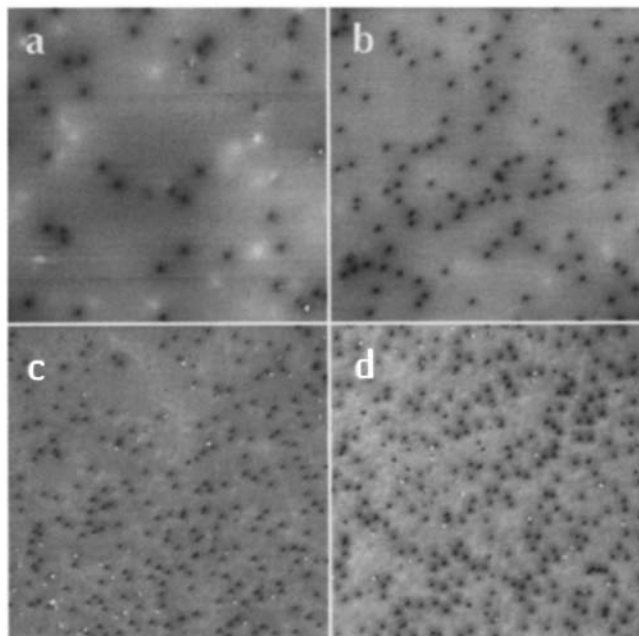


Рис. 3.44

СТМ-изображение поверхности Si(100). Дефекты выглядят темными. При невысокой концентрации вакансий их расположение хаотично (*a*). При высокой — вакансии образуют ряды, ориентированные по нормали к димерам (*б*) [130]

приготовления поверхности и может изменяться от 1 до 10%, причем значительное влияние оказывает наличие адсорбированных атомов.

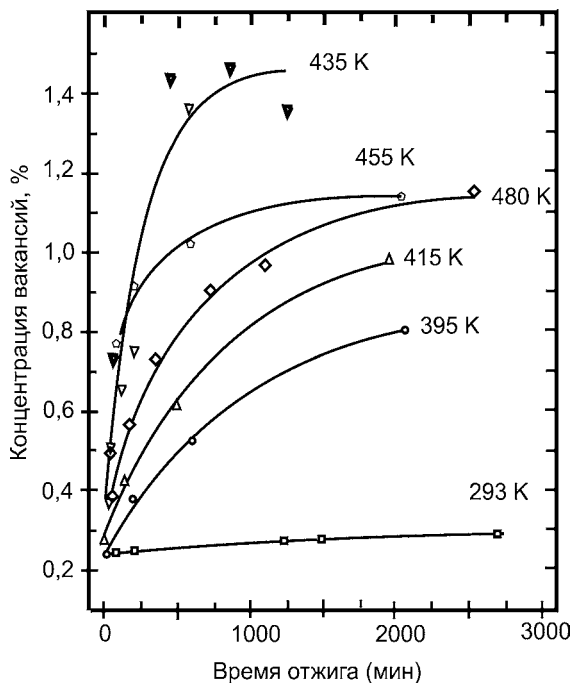
При высокой концентрации дефектов наблюдается упорядоченное расположение димеров (рис. 3.44). Дефекты формируют ряды, ориентированные перпендикулярно ориентации димеров. Это можно рассматривать как указание на наличие взаимодействия их друг с другом.



**Рис. 3.45**  
СТМ-изображение  
поверхности InP(110),  
полученное после отжига  
при температуре 415 К  
в течение:  
*a* — 5 мин; *b* — 130; *c* — 490;  
*d* — 1940 мин [144].

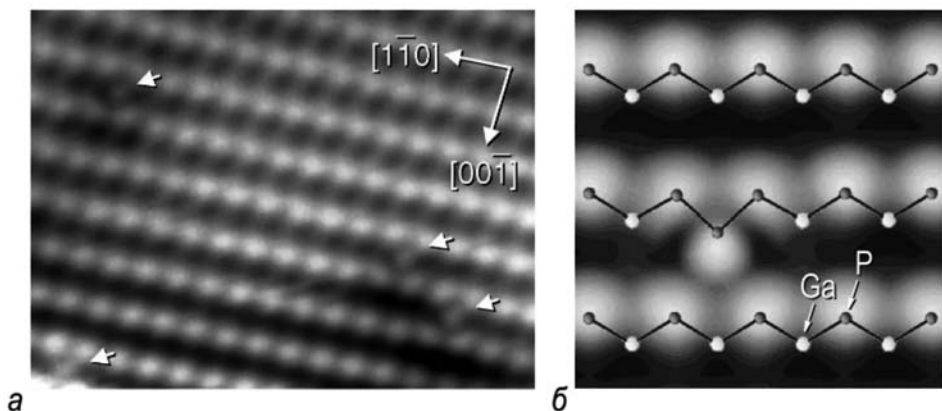
Пожалуй, наиболее подробно были исследованы бинарные полупроводниковые соединения, играющие важную роль в современной электронике. Дефекты на поверхности приборов, созданных на их основе, способны кардинально изменить рабочие характеристики. После образования поверхности сколом кристаллов InP, GaAs концентрация вакансионных дефектов практически близка к нулю. Так, после раскалывания InP на грани (110) наблюдается всего лишь  $2 \cdot 10^{11}$  ваканс./см<sup>2</sup> [141]. Однако с течением времени их концентрация увеличивается даже при комнатной температуре. Процесс ускоряется при повышении температуры. На рисунке 3.45а приведено изображение поверхности InP(110) после отжига в течение 5 мин при  $T = 415$  К. Вакансия, размер которой составляет  $\sim 4$  Å, окружена на изображении более темной областью диаметром  $\sim 40 \dots 50$  Å, что можно объяснить электростатическими эффектами, например, изменением величины загиба зон вследствие зарядового состояния дефекта.

С увеличением времени отжига концентрация вакансий увеличивается. Подобное поведение наблюдается во всем интервале температур от 293 до 480 К. На рисунке 3.46 приведены зависимости от времени отжига при различных температурах. Максимальная концентрация дефектов  $5 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup> достигается после отжига при 435 К, она превышает 1% от концентрации атомов на поверхности. Увеличение количества дефектов объясняется возможностью разрыва связей атома P и перехода его в адсорбированное состояние. Последние имеют высокую подвижность вдоль поверхности. Становится высокой вероятность образования молекул P<sub>2</sub>, которые легко десорбируются. При дальнейшем увеличении температуры концентрация вакансий снижается, поскольку возрастает их диффузия в объем. Наконец,



**Рис. 3.46**  
Зависимость концентрации вакансий на поверхности InP(110) от времени отжига при различных температурах [145]

**Рис. 3.47**  
СТМ-изображение полученной сколом поверхности GaP(110) с дефектами замещения  $P_{Ga}$  (указаны стрелками) (а) и рассчитанное изображение для этой поверхности, на котором приведено расположение атомов в решетке (б) [142]



при  $T > 630$  K восстанавливается стехиометрическое соотношение In/P. На концентрацию вакансий влияют морфологические особенности поверхности. Так, вдоль ступеней наблюдается обедненная вакансиями зона, что можно объяснить увеличением вероятности их рекомбинации с атомами на краях ступеней.

В случае соединений наряду с адатомами и вакансиями возможны дефекты замещения, в которых атомы одного сорта располагаются в местах, предназначенных для атомов другого сорта. В качестве примера на рисунке 3.47 приведено СТМ-изображение полученной сколом поверхности GaP(110). Стрелки указывают на расположение дефектов. Справа приведено теорети-



чески рассчитанное изображение, на котором более ясно проявляются изменения электронной структуры в месте его нахождения.

В большинстве случаев дефекты заряжены. Как можно судить по приведенному изображению, влияние дефекта распространяется на значительную область. Диаметр круга составляет  $\sim 20 \dots 25 \text{ \AA}$ . Это можно объяснить изменением загиба зон, вызываемым зарядом на дефекте и, соответственно, изменением пространственного распределения электронной плотности.

Как и следовало ожидать, на структуру поверхностной области может оказывать сильное влияние адсорбция чужеродных частиц. Нужно особо подчеркнуть, что в данном случае речь идет именно о структуре подложки, а не о расположении самих адсорбированных частиц. При этом большое значение имеет характер связи адсорбирующейся частицы с поверхностью. Адсорбция является сильно экзотермическим процессом, величина выделяемой энергии может достигать нескольких эВ на одну частицу. Этого может оказаться достаточным для компенсации затрат энергии, требуемых для изменения атомного расположения [146].

Воздействие адчастиц может быть разнонаправленным. Так, четверти монослоя кислорода на  $\text{Ir}(110)$  оказывается достаточно, чтобы ликвидировать реконструкцию на поверхности: структура  $(2 \times 1)$  переходит в структуру  $(1 \times 1)$ . Напротив, адсорбция водорода на  $\text{Ni}(110)$  приводит к образованию на подложке сверхструктуры  $(2 \times 1)$ . С другой стороны, если адсорбат связан с поверхностью слабыми силами (физадсорбция) и не происходит значительных изменений электронной структуры, то он не оказывает влияния на структуру поверхности. Примером может быть адсорбция атомов инертного газа Хе на  $\text{Ir}(110)$ , характеризующаяся слабой энергией связи адатомов с поверхностью. Никаких изменений в строении поверхности не происходит [147].

Такого рода примеры можно умножить. Очевидным выводом приведенных выше результатов является подтверждение крайне резкой чувствительности атомного строения поверхности к электронной структуре и ее изменениям при появлении дефектов.

### 3.7.2. ОДНОМЕРНЫЕ ДЕФЕКТЫ. СТУПЕНИ

Ступенчатые поверхности обладают целым рядом особенностей физико-химических свойств, что делает их привлекательными для практического использования. Ширина террас часто оказывается сравнимой с длиной волны электронов. При наличии соответствующих особенностей зонной структуры это может приводить к квантованию электронных состояний, что сказывается не только на электронной структуре, но и на реакционной способности поверхности. Обычно адсорбционные места рядом со ступеньками обладают большей энергией связи, а потому служат центрами зародышеобразования при росте слоев на такой поверхности. Ступенчатые поверхности являются удобной подложкой для выращивания одномерных наноструктур, таких как узкие полоски, одномерные нити. Химические свойства адатомов, располагающихся на ступенях, отличаются от тех, которыми обладают атомы на плоских гранях. Во многих случаях такие поверхности

могут выступать как эффективные катализаторы. Ступенчатые поверхности обладают большей поверхностной энергией, чем плотноупакованные грани. Поэтому они отсутствуют на термически равновесных кристаллах при низких температурах и появляются лишь при повышенных температурах. Если приготовить ступенчатую поверхность, срезав кристалл под небольшим углом к плотноупакованной грани, то с течением времени она должна была бы перестроиться, однако процесс может быть длительным, поскольку перемещение атомов при низких температурах затруднено. Это позволяет применять такие поверхности на практике и исследовать процессы, происходящие на них.

Концентрацией ступеней достаточно просто управлять, задавая соответствующее направление среза поверхности, что облегчает исследование физико-химических свойств таких поверхностей. Как и следовало ожидать, наличие ступеней оказывает влияние на атомную структуру. Ряд работ в этом направлении был выполнен для германия и кремния. Если мала длина террасы, то на ступенчатых поверхностях с ориентацией террас в направлении  $[111]$  может отсутствовать структура  $(2 \times 1)$  в случае свежеприготовленной поверхности [148]. Она появляется только после отжига образца. Увеличивается температура, при которой происходит переход от структуры  $(2 \times 1)$  к структуре  $(7 \times 7)$ . Наличие дефектов типа ступеней затрудняет перестройку такого рода.

Интересные результаты были получены при исследовании ступенчатой поверхности кремния с ориентацией террас поверхности  $(111)$  в сканирующем туннельном микроскопе [149]. Полученное изображение области со ступенькой приведено на рисунке 3.48. Видно, что сама ступенька также испыты-

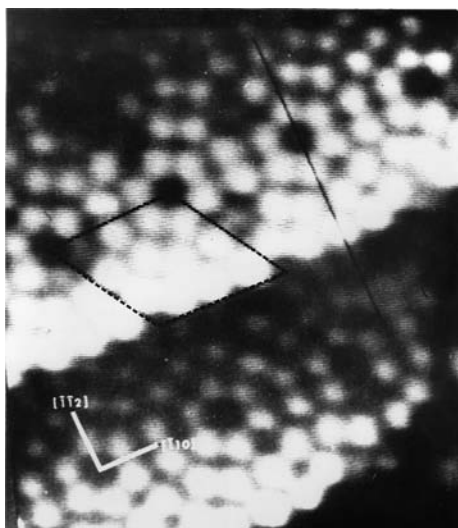


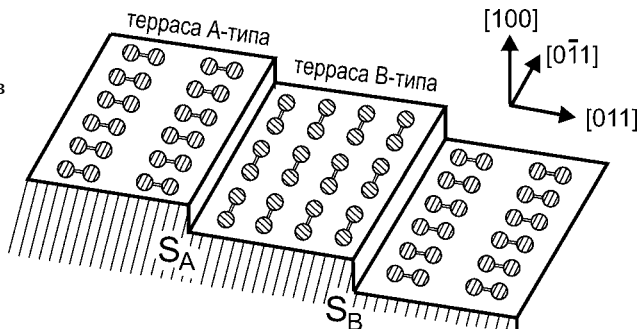
Рис. 3.48

СТМ-изображение ступенчатой поверхности кремния с ориентацией террас в направлении  $[111]$  (по [149])

вает реконструктивную перестройку. Причем положение ступени совпадает с краем ромбоздрической ячейки, а расположения их на верхней и нижней террасах синхронизированы. Из этого факта авторы заключили, что реконструкция связана с короткодействующим взаимодействием. Эти выводы подтверждают и результаты, полученные при исследовании поверхности золота  $(110)$ , на которой имелись островки из атомов углерода. Структура типа  $(5 \times 1)$  наблюдалась на участках чистой поверхности вплоть до границы островка [150].

Результаты изучения поверхности  $Pt(111)$  показывают, что существование на одной террасе доменов, развернутых друг относительно друга, энергетически не выгодно [151]. Видимо, слишком большой оказывается энер-

**Рис. 3.49**  
Схематическое изображение  
вицинальной поверхности  
Si(100), разориентированной в  
направлении [011]

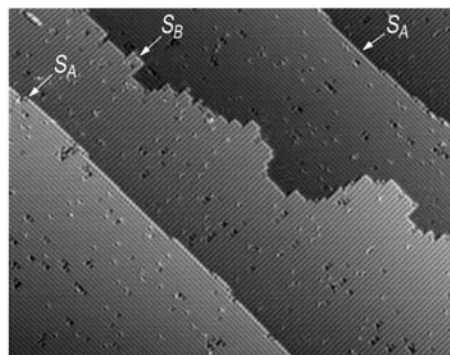


гия границ между ними. Но взаимодействие доменов, находящихся на разных террасах, мало, так что возможны любые их взаимные ориентации.

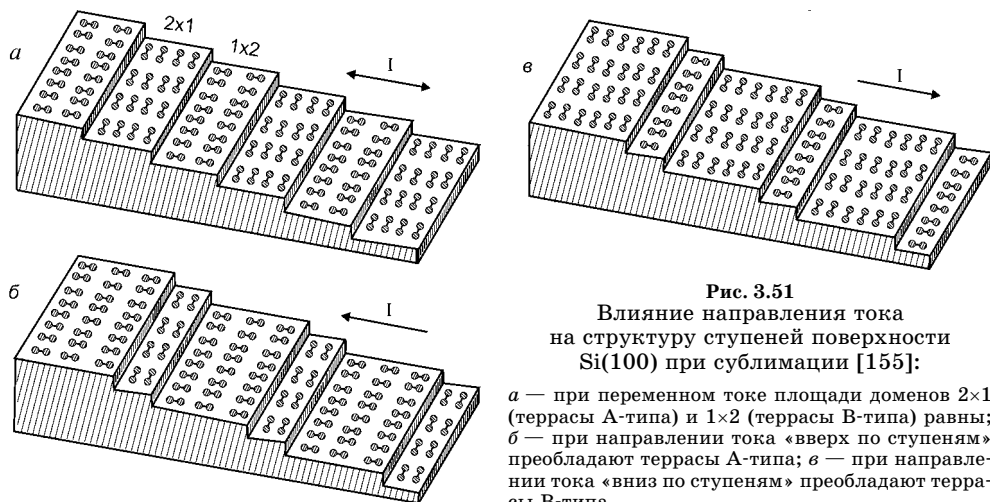
Иначе обстоит дело в случае вицинальной поверхности Si(100), разориентированной в направлении [011]. На соседних террасах димерные ряды ориентированы взаимно перпендикулярно (рис. 3.49). Террасы, на которых димеры ориентированы перпендикулярно ступени, называют *террасами А-типа*, а соответствующие ступени — ступенями  $S_A$ . При параллельном ступеням расположении димеров — *террасами В-типа* и ступенями  $S_B$  [152]. Чередование ориентаций димеров вызывается тем, что при удалении одного слоя на поверхности оказывается следующий слой, у которого атомы способны образовывать димеры только в перпендикулярном направлении. Энергия образования ступеней  $S_A$  и  $S_B$  различается. В случае  $S_A$  она составляет  $0,023...0,028$  эВ/атом, для формирования  $S_B$  необходимо  $0,053...0,09$  эВ/атом. С этой величиной связана и энергия образования изломов на ступенях. Она выше в случае низкой энергии образования ступеней и ниже в противном случае. Поэтому ступени  $S_A$  имеют более гладкий рельеф, чем  $S_B$  (рис. 3.50) [154].

Внешние факторы могут повлиять на структуру ступеней. В частности изгиб при  $T = 550...800^\circ\text{C}$  первоначально плоского образца, имеющего равные площади террас А- и В-типа, приводит к нарушению этого равенства. Большую долю площади занимают те террасы, у которых домен сжат вдоль направления димерной связи. Изменение соотношения площадей достигает насыщения при деформации  $0,1\%$ , когда около  $90\%$  занимают преобладающие домены [153]. При снятии нагрузки структура грани восстанавливается в течение  $\sim 2$  мин при  $T = 550^\circ\text{C}$ .

Другим фактором, способным изменить соотношение между площадями террас различного типа, является ток, протекающий вдоль образца. Исследования в электронном микроскопе показали, что в случае нагретого до



**Рис. 3.50**  
СТМ-изображение вицинальной  
поверхности Si(100) со ступенями  
типов  $S_A$  и  $S_B$  [130]



**Рис. 3.51**  
Влияние направления тока  
на структуру ступеней поверхности  
Si(100) при сублимации [155]:

*a* — при переменном токе площади доменов  $2 \times 1$  (террасы А-типа) и  $1 \times 2$  (террасы В-типа) равны; *б* — при направлении тока «вверх по ступеням» преобладают террасы А-типа; *в* — при направлении тока «вниз по ступеням» преобладают террасы В-типа.

$T > 800^\circ\text{C}$  образца при протекании тока «вверх по ступеням» превалируют ступени А-типа. В противоположном случае — В-типа. При переменном токе площади, занимаемые террасами А и В, приблизительно равны (рис. 3.51) [155]. Причем эффект является обратимым: при переключении направления тока происходит восстановление структуры.

### 3.8. ФАСЕТИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ

Переход поверхности в состояние равновесия после ее образования является сложным процессом. При этом может происходить не только релаксация и/или реконструкция, но и изменение кристаллографической ориентации. Причины, вызывающие это, достаточно естественны.

Поверхностная энергия зависит от кристаллографической ориентации, причем она тем выше, чем более рыхлой является упаковка атомов на поверхности. Любая физическая система стремится к минимуму свободной энергии. Поэтому в ряде случаев наблюдается формирование на поверхности участков, имеющих иную кристаллографическую структуру, нежели в момент ее изготовления. В таких случаях говорят, что наблюдается *фасетирование* поверхности.

Проигрыш в поверхностной энергии за счет неминуемого увеличения площади поверхности с лихвой компенсируется в результате увеличения доли поверхности, занимаемой плотноупакованными гранями с меньшей удельной поверхностной энергией. Это явление давно известно для поликристаллических образцов. Например, проволоки, имеющие первоначально правильную цилиндрическую форму, после прогрева при высокой температуре перекристаллизуются таким образом, чтобы на поверхность выходили наиболее плотноупакованные грани. При этом, естественно, утрачивается цилиндричность.

Фасетирование наблюдается и на монокристаллических поверхностях. В качестве примера можно привести поверхность, казалось бы, достаточно «благополучной» грани (011) золота. Благополучной ее можно считать потому, что золото, имеющее *гцк*-структуру, является благородным металлом, а грань относится к плотноупакованным. Никаких сюрпризов не ожидалось. Для определения структуры поверхности этой грани были проведены исследования методами ДМЭ. Расположение рефлексов на дифракционной картине оказалось соответствующим структуре (2×1). Можно было полагать, что ее образование объясняется одним из тех способов, которые рассматривались выше для поверхности Ir(110) — спаривание, гофрировка или модель пропущенных рядов. Как обычно и поступают в таких случаях, для установления справедливости модели были исследованы зависимости интенсивности дифракционных пучков от энергии первичных электронов и выполнены теоретические расчеты для различного расположения атомов в поверхностном слое. Однако вычисления, выполненные различными группами авторов, дали противоречивые результаты, что не позволяло отдать с уверенностью предпочтение модели пропущенных рядов. Кроме того, в случае такой структуры всегда возникают большие сложности при объяснении формирования ее из структуры (1×1). При такой реконструкции поверхности для образования упорядоченной решетки атомы должны мигрировать на несколько сот ангстрем (от 200 до 2000 Å). Исследования поверхностной диффузии показали, что для смещений на такие расстояния необходимы значительно большие времена, чем это наблюдается на эксперименте. Попытка разрешить сомнения, используя другие структурно чувствительные методы, также не привели к однозначным результатам. Так, эксперименты по рассеянию ионов гелия на этой поверхности показали, что она обладает значительно большей шероховатостью, чем предсказывается моделью пропущенных рядов. Все это побудило некоторых авторов предложить экстравагантную модель поверхности типа «зубчатой пилы» (рис. 3.52) [156]. Однако и это не позволило объяснить всю совокупность имевшихся результатов.

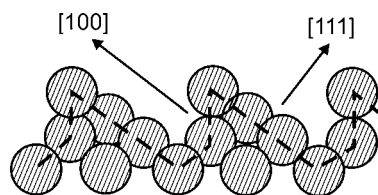


Рис. 3.52  
Структура типа «зубчатой пилы», предлагавшаяся для реконструированной поверхности Au(110) [156]

Наиболее убедительные данные о структуре Au(110) были получены только Биннигом с сотр. [157] с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Они показали, что эта поверхность имеет ленточную структуру (рис. 3.53). Вдоль [110] тянутся гряды на сотни Å. Большинство из них разделены на расстояние  $\sim 8$  Å, что как раз соответствует структуре (2×1). Но достаточно часто ленты отделяются друг от друга ступенями и каналами, что можно рассматривать как структуры (3×1) и даже (4×1). Такое строение грани позволяет объяснить наблюдаемую в экспериментах по рассеянию ионов повышенную шероховатость. Так, если для структуры (2×1) шероховатость составляет 0,45 Å, то в случае структуры (3×1) она имеет величину 1,4 Å.

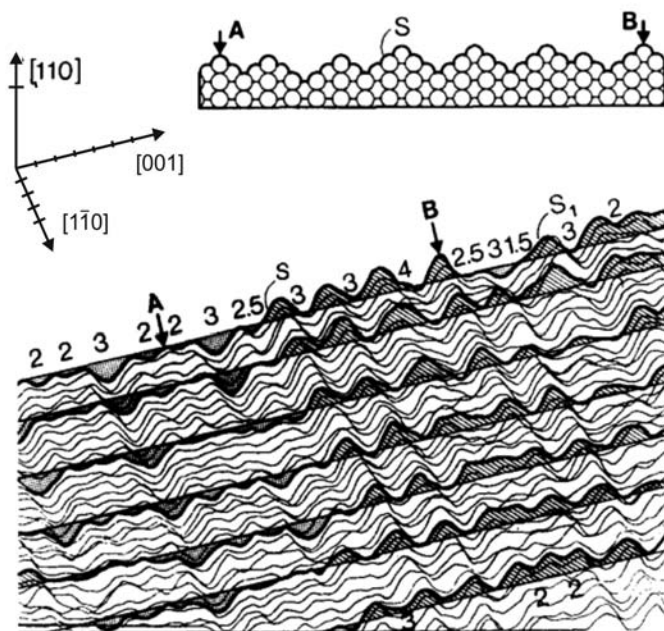


Рис. 3.53  
СТМ-изображение поверхности Au(110). Цифры указывают периодичность решетки в данном месте. Сверху приведен схематически профиль поверхности [157]

Полученные результаты показывают, что канал ( $3 \times 1$ ) более глубокий. Это можно трактовать, как отсутствие не только верхнего, но и следующего ряда в канале. Расположение атомов на стенках каналов соответствует структуре грани (111).

Таким образом, поверхность грани (011) золота на самом деле представляет собой набор ленточных фасеток с ориентацией (111) шириной, равной 2...3 атомным рядам, т. е. имеет атомное строение, соответствующее грани с наименьшей поверхностной энергией в случае *гцк*-кристаллов. Это обстоятельство необходимо учитывать при анализе результатов, особенно в случае адсорбции, при которой существенно взаимодействие адчастиц с ближайшими атомами подложки.

Золото не является исключением. Наличие фасеток на поверхности наблюдается во многих случаях, особенно на рыхлых гранях. В качестве примера на рисунке 3.54 приведено изображение поверхности Ge(114), полученное в сканирующем туннельном микроскопе. Участки, имеющие структуру (117), выглядят темными, а (113) — светлыми. Интересно, что после тщательного высокотемпературного отжига на поверхности отсутствуют области со структурой грани (114) [158]. Такой же набор фасеток наблюдается и в случае грани (115). Однако и эти участки не однородны. Так, грань (117) в свою очередь представляет собой набор нанofасеток, состоящий из участков с ориентацией (100) и (113) (рис. 3.55).

На поверхности грани могут встречаться не только участки, отличающиеся величиной векторов трансляции, но и имеющие совершенно иные элементы симметрии. Так, исследования поверхности грани (100) кремния методами сканирующей туннельной микроскопии показали, что наряду со

Рис. 3.54

СТМ-изображение ( $210 \times 210 \text{ нм}^2$ ) поверхности Ge(114) после тщательного отжига. Поверхность состоит из фасеток (113) (светлые области) и (117) (темные области) [158]

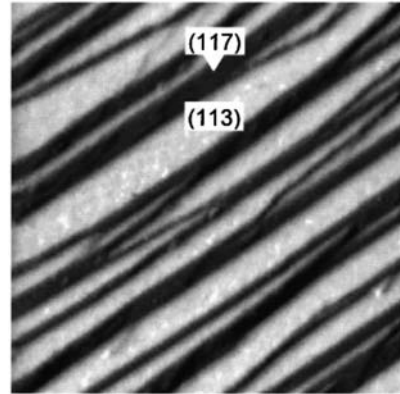
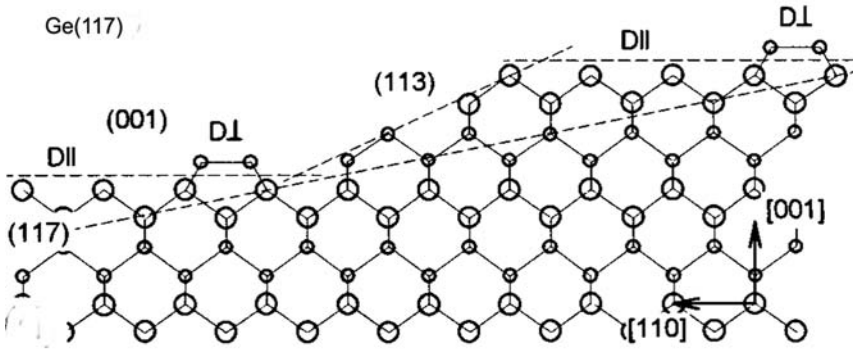


Рис. 3.55

Схематическое изображение расположения атомов на поверхности Ge(117), показывающее, что грань состоит из террас наноразмеров с ориентацией [001] и [113]. Указана ориентация димеров:  $D_{\parallel}$  — параллельно полоскам,  $D_{\perp}$  — перпендикулярно. Удаленные атомы имеют меньшие размеры [158]



структурой  $(2 \times 1)$  имеются места с расположением атомов, соответствующим структурам  $p(2 \times 1)$  и  $c(2 \times 1)$  [159].

В некоторых случаях фасетирование может быть нестабильным и иметь место только при повышенных температурах. Так, например, в случае Ge(110) при повышенных температурах на поверхности образуются фасетки из других граней (микроогранка). Интересно, что в данном случае процесс является обратимым, происходит восстановление первоначальной структуры поверхности при охлаждении [160].

Фасетирование поверхности может быть стимулировано наличием на поверхности адсорбированного слоя [161]. Такой эффект, например, наблюдается при наличии на поверхности грани (111) вольфрама или молибдена моноатомной пленки Rh, Pd, Ir, Pt, Au, O или Cl. На рисунке 3.56 приведено полученное СТМ-изображение поверхности W(111), на которую была нанесена моноатомная пленка Pd, после отжига при 1075 К. Видно, что вся поверхность состоит из трехгранных пирамид, образованных поверхностями с ориентацией [211]. Возникает вопрос, почему происходит огранка гранями  $\{211\}$ , а не гранями  $\{110\}$ , имеющими наименьшую поверхностную энергию в случае *oцк*-кристаллов. Проведенные расчеты показали, что фасетирование гранями  $\{211\}$  приводит к увеличению площади поверхности всего лишь на 6%, в то время как при огранке  $\{110\}$  площадь должна

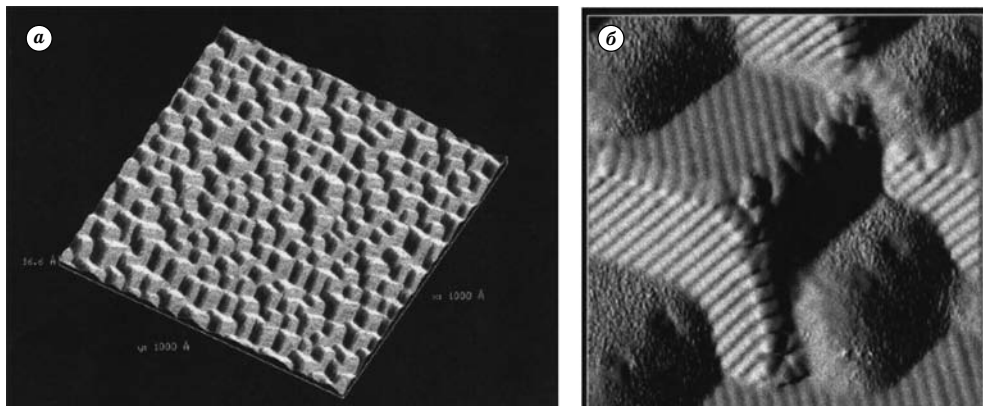


Рис. 3.56

СТМ-изображение участка ( $1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$ ) полностью фасетированной поверхности W(111), формирующейся после нанесения пленки Pd (1,2 МС) и отжига при 1075 К (а) и в более крупном масштабе ( $110 \times 110 \text{ \AA}^2$ ) (б) [161]

возрасти на 22%. В результате проигрыш в величине удельной поверхностной энергии с лихвой компенсируется выигрышем в площади, обеспечивая тем самым минимальность полной энергии системы. Такого рода фасетирование не происходит при адсорбции CO, Ti, Gd, Ni, Cu, Ag. Это явно указывает на важность электронной структуры. В частности, адсорбаты, принадлежащие к этой группе, имеют электроотрицательность  $< 2,0$ , в то время как у вызывающих фасетирование эта величина превышает 2,0. (В некоторых случаях можно было бы ожидать такой перестройки — энергетически это оправдано, но процесс блокируется кинетически.)

Аналогичное явление наблюдается на поверхности Ge(103) при адсорбции сурьмы [162]. После кратковременного (5 мин) отжига при 800 К поверхность разбивается на пирамиды высотой  $\sim 10 \text{ \AA}$  и шириной  $\sim 80 \text{ \AA}$  с ориентацией граней {113}. Более длительный отжиг (20 мин) приводит к объединению пирамид в ленты зубчатой формы длиной 2000  $\text{ \AA}$ . Их ширина  $\sim 170 \text{ \AA}$ , а высота 20  $\text{ \AA}$ .

### 3.9. КОЛЕБАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ АТОМОВ

#### 3.9.1. ВОЛНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ

Если отвлечься от квантовых эффектов, то при нулевой температуре атомы покоятся в местах, занимаемых ими в кристаллической решетке. При повышении температуры появляются колебания атомов около равновесных положений. Рассмотрим простейший случай [163]. Пусть имеем одномерную бесконечную цепочку, состоящую из атомов одинаковой массы  $M$  и связанными друг с другом силами с упругой постоянной  $\beta$  (рис. 3.57). Если



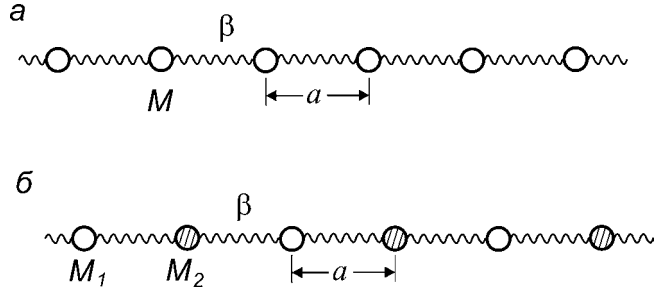


Рис. 3.57

Схематическое изображение цепочки атомов:

*a* — из атомов одинаковой массы  $M$ ; *б* — из атомов массой  $M_1$  и  $M_2$ .

$u_n$  есть смещение атомов от среднего положения атома с номером  $n$ , то можно написать следующее уравнение движения:

$$M \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = \beta(u_{n+1} - u_n) + \beta(u_n - u_{n-1}) = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n). \quad (3.9.1)$$

Бесконечная система уравнений может быть решена, если использовать теорему Блоха и искать решение в следующем виде:

$$u_n = A_0 \exp[i(nqa - \omega t)], \quad (3.9.2)$$

где  $A_0$  — амплитуда колебаний;  $a$  — постоянная решетки;  $q$  — волновой вектор;  $\omega$  — частота колебаний. Подставляя в уравнение (3.9.1), после несложных вычислений имеем:

$$\omega^2 = \frac{4\beta}{M} \sin^2\left(\frac{1}{2}qa\right). \quad (3.9.3)$$

Это дисперсионная зависимость частоты колебаний от волнового числа. При малых значениях  $q$  имеется линейная зависимость —  $\omega \sim q$ . На границе зоны Бриллюэна ( $q = \pi/a$ ) частота колебаний обратно пропорциональна  $\sqrt{M}$ .

Более сложная ситуация в случае цепочки, в состав ячейки которой входят атомы с массами  $M_1$  (нечетные номера атомов) и  $M_2$  (рис. 3.57б), причем положим, что  $M_1 > M_2$ . Будем считать, что атомы расположены на равных расстояниях  $a$  друг от друга. Поэтому длина ячейки равна  $2a$ , а на границе зоны Бриллюэна  $q = \pi/(2a)$ . Действуя так же, как в предыдущем случае, получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} M_1 \frac{\partial^2 u_{2n+1}}{\partial t^2} &= \beta(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}), \\ M_2 \frac{\partial^2 u_{2n}}{\partial t^2} &= \beta(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}). \end{aligned} \quad (3.9.4)$$

Решение ищем в виде:

$$\begin{aligned} u_{2n+1} &= A_1 \exp\{i[(2n+1)qa - \omega t]\}, \\ u_{2n} &= A_2 \exp\{i[2nqa - \omega t]\}, \end{aligned} \quad (3.9.5)$$

где  $q$  может быть только реальным числом, поскольку в противном случае смещение где-либо принимало бесконечно большие значения. Подставляя

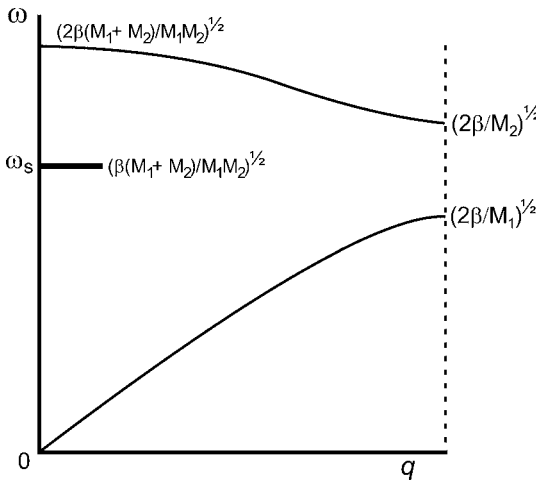
смещение в таком виде, получим два альтернативных выражения для отношения  $A_1/A_2$ :

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{2\beta \cos(qa)}{2\beta - M_1\omega^2} = \frac{2\beta - M_2\omega^2}{2\beta \cos(qa)}. \quad (3.9.6)$$

Уравнение может быть решено, что позволяет получить дисперсионную зависимость

$$\omega^2 = \beta \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \beta \left[ \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4\sin^2(qa)}{M_1M_2} \right]^{1/2}. \quad (3.9.7)$$

Из полученного выражения следует, что имеются две ветви. Низкочастотная располагается в интервале  $0 \leq \omega \leq \left( \frac{2\beta}{M_1} \right)^{1/2}$  — акустическая ветвь. Высокочастотная имеет частоты в промежутке от  $\left( \frac{2\beta}{M_2} \right)^{1/2}$  до  $\left( \frac{2\beta(M_1 + M_2)}{M_1M_2} \right)^{1/2}$  — оптическая ветвь. Имеется запрещенный участок (рис. 3.58).



**Рис. 3.58**  
 Дисперсионные зависимости  $\omega$  от волнового вектора  $q$  для двухатомной цепочки с массой атомов  $M_2 = 0,5M_1$ ;  $\omega_s$  соответствует поверхностным колебаниям [155]

Рассмотрим теперь полубесконечную цепочку, причем положим, что на поверхности находится более легкий атом. Допустим, что обрыв решетки влияет только на движение 0-атома (с массой  $M_2$ ), находящегося на конце. Система уравнений (3.9.4) для атомов с  $n > 0$  сохраняется. Изменяется лишь уравнение для нулевого атома:

$$M_2 \frac{\partial^2 u_0}{\partial t^2} = \beta(u_1 - u_0). \quad (3.9.8)$$

Используя (3.9.5), получаем:

$$-M_2\omega^2 A_2 = \beta(A_1 \exp(iqa) - A_2). \quad (3.9.9)$$

Если воспользоваться правым соотношением в (3.9.6), то имеем:

$$2(\beta - M_2\omega^2)\cos(qa) = (2\beta - M_2\omega^2)\exp(iqa). \quad (3.9.10)$$

Уравнение (3.9.10) устанавливает связь между  $\exp(iqa)$  и  $\omega$ . Ясно, что при реальных значениях волнового вектора  $q$  решение этого уравнения отсутствует. Однако в случае ограниченной цепочки атомов допустимо комплексное значение для  $q$ . Необходимым условием при этом является требование вещественности величины  $\omega$ . После преобразований имеем:

$$\beta - M_2\omega^2 = \beta\exp(2iqa). \quad (3.9.11)$$

Такого же характера выражение можно получить при использовании левой части выражения (3.9.6):

$$\beta - M_1\omega^2 = \beta\exp(-2iqa). \quad (3.9.12)$$

Исключая экспоненту, получаем уравнение для  $\omega^2$ :

$$\omega^2(M_1M_2\omega^2 - \beta M_1 - \beta M_2) = 0. \quad (3.9.13)$$

Решение  $\omega^2 = 0$  не представляет интереса. Оно соответствует случаю  $q = 0$ , т. е.  $u = \text{const}$  — однородное смещение решетки. Второе решение соответствует частоте:

$$\omega_s^2 = \beta(M_1^{-1} + M_2^{-1}). \quad (3.9.14)$$

Таким образом, в случае конечной цепочки атомов получаем разрешенное значение для  $\omega$ , которое находится в запрещенной полосе колебаний (рис. 3.58). Чтобы установить, чему оно соответствует, положим  $q = \frac{\pi}{2a} + i\xi$  и подставим в (3.9.6). Используя решение  $\omega_s$  (3.9.14), получаем в итоге:

$$\text{sh}(\xi a) = \frac{(M_1 - M_2)^2}{4M_1M_2}. \quad (3.9.15)$$

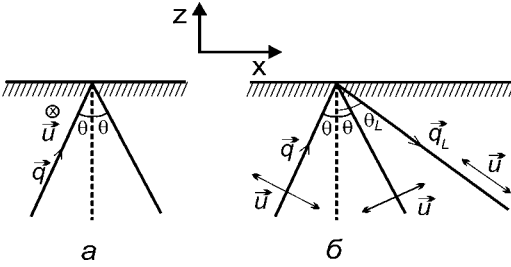
Если воспользоваться (3.9.5), то для смещений атомов получаем следующие выражения:

$$\frac{u_{2n+1}}{u_{2n}} = \frac{A_1}{A_2} \exp\left\{i\left(\frac{\pi}{2a} + i\xi\right)\right\} = -\frac{2\beta - M_2\omega^2}{2\beta \text{sh}(\xi a)} \cdot \exp(-\xi a) \quad (3.9.16)$$

и

$$\frac{u_{2n+2}}{u_{2n+1}} = \frac{A_2}{A_1} \exp\left\{i\left(\frac{\pi}{2a} + i\xi\right)\right\} = -\frac{2\beta \text{sh}(\xi a)}{2\beta - M_2\omega^2} \cdot \exp(-\xi a). \quad (3.9.17)$$

Из них следует, что величина смещения максимальна на поверхности и экспоненциально убывает с удалением от нее. Такую колебательную моду называют *поверхностной*. Приведенный расчет был выполнен для случая, когда на конце цепочки расположен легкий атом. Если повторить вычисления для случая, когда на конце располагается тяжелый атом, то можно убедиться, что поверхностная мода отсутствует.



**Рис. 3.59**  
Отражение акустической волны от поверхности:

*a* — падает поперечная волна с *s*-поляризацией; *б* — поперечная волна с *p*-поляризацией.

До сих пор рассматривалось распространение колебаний вдоль одномерной цепочки. Реально, имеем дело с трехмерным кристаллом, в котором колебания могут распространяться по любым направлениям. Пусть волна, описывающая колебания атомов, падает на поверхность под некоторым углом  $\theta$ . Волновой вектор  $\vec{q}$  и нормаль к поверхности определяют плоскость падения. На рисунке 3.59 ей соответствует плоскость  $xz$ . Предположим, что смещение атомов происходит в направлении  $y$ . Это так называемые *s-поляризованные колебания*, которые могут быть описаны следующим образом:

$$u = A_0 \exp[i(q_x x + q_z z - \omega t)], \tag{3.9.18}$$

где

$$\frac{q_x}{q_z} = \operatorname{tg} \theta \quad \text{и} \quad q_x^2 + q_z^2 = \frac{\omega^2}{v_{зв}^2}. \tag{3.9.19}$$

Граничные условия на поверхности можно записать в следующем виде:

$$\sigma_{zz} = 0, \quad \sigma_{xz} = 0, \quad \sigma_{yz} = 0, \quad z = 0, \tag{3.9.20}$$

где  $\sigma_{zz}$ ,  $\sigma_{xz}$ ,  $\sigma_{yz}$  — компоненты нормальных и касательных напряжений на граничной площадке с нормалью, направленной вдоль оси  $z$ . При таких условиях можно получить решение, полагая, что волна распространяется в упругой однородной среде. Отраженная от поверхности волна может быть записана следующим образом:

$$u = A_0 \exp[i(q_x x - q_z z - \omega t)]. \tag{3.9.21}$$

Угол падения равен углу отражения, а амплитуда сохраняет свое значение.

Более сложная ситуация имеет место при падении на поверхность волны с *p-поляризованными* поперечными колебаниями (рис. 3.59б). Удовлетворить граничным условиям удастся только в том случае, если допустить, что наряду с зеркально отраженной волной возникает продольная волна, распространяющаяся под бóльшим углом  $\theta_L$ :

$$u = u_0 \exp[i(q_x x - q_L z - \omega t)], \tag{3.9.22}$$

где

$$\frac{q_x}{q_L} = \operatorname{tg} \theta_L \quad \text{и} \quad q_x^2 + q_L^2 = \frac{\omega^2}{v_L^2}. \tag{3.9.23}$$

Величина  $\theta_L$  может быть определена из соотношения

$$\frac{\sin^2 \theta_L}{\sin^2 \theta} = \frac{v_L^2}{v_T^2}, \quad (3.9.24)$$

где  $v_L$  и  $v_T$  — скорость распространения продольной и поперечной волны соответственно. Поскольку  $v_L > \sqrt{2}v_T$  [29], имеется критический угол  $\theta_{кр}$ , для которого выполняется соотношение  $\sin^2 \theta_{кр} = \frac{v_L^2}{v_T^2}$ . При  $\theta > \theta_{кр}$  величина  $q_L^2 < 0$ . Если положить  $q_L = i\xi_L$ , то вместо (3.9.21) имеем:

$$u = A_0 \exp[i(q_x x - \omega t)] \cdot \exp(\xi_L z).$$

Волна распространяется вдоль поверхности с амплитудой, экспоненциально затухающей с расстоянием от поверхности. Она сопровождается отраженную поперечную волну. Такую комбинацию называют *псевдоповерхностной* волной.

Наряду с этими колебаниями в упругом континууме возможно наличие волн, распространяющихся вдоль поверхности и также затухающих с глубиной. Это так называемые *волны Релея*. В плоской релейевской волне в изотропном упругом полупространстве имеются две компоненты смещения — вдоль направления распространения волны (ось  $x$ ) и перпендикулярно поверхности (ось  $z$ ). Движение частиц в релейевской волне происходит по эллипсам, большая полуось которых перпендикулярна поверхности, а малая — параллельна направлению распространения волны (рис. 3.60). Величина смещения элементов упругой среды (в данном случае не рассматривается атомарное строение твердого тела) экспоненциально уменьшается по мере удаления от поверхности. Толщина слоя локализации волны составля-

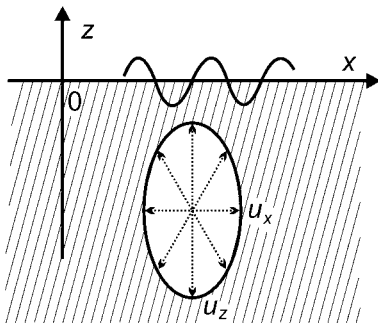


Рис. 3.60

Схематическое изображение волны Релея, распространяющейся в направлении оси вдоль поверхности;  $u_x$ ,  $u_z$  — компоненты колебательного смещения частиц среды; эллипс — траектория их движения

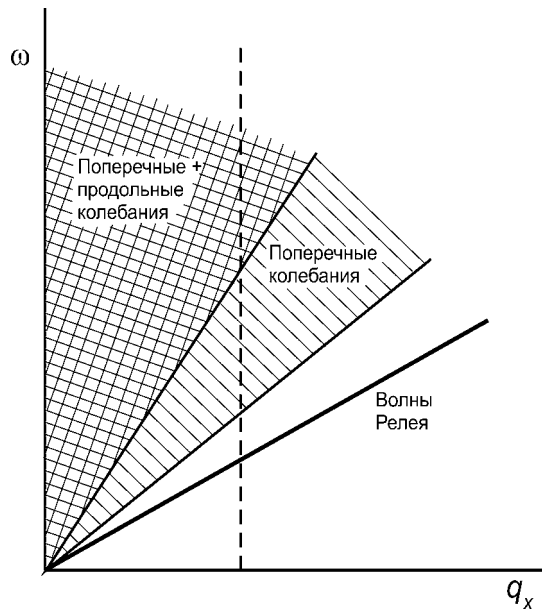


Рис. 3.61

Дисперсионная зависимость для волны Релея

ет от  $\lambda$  до  $2\lambda$ , где  $\lambda$  — длина волны. На глубине  $\lambda$  плотность энергии в волне  $\approx 0,05$  плотности у поверхности. Эксцентриситет эллипсов зависит от расстояния до поверхности и от коэффициента Пуассона  $\nu$  упругой среды. (Коэффициент Пуассона — величина отношения относительного поперечного сжатия к относительному продольному растяжению.) Скорость распространения релеевской волны может быть записана в виде  $v_R = \xi v_T$ , где величина  $\xi$  заключена в пределах от 0,86 до 0,96 и зависит от коэффициента Пуассона. Частота колебаний, соответственно,  $\omega = \xi v_T q$ . На рисунке 3.61 приведена дисперсионная зависимость для волн Релея. Для нее частота имеет наименьшее значение из всех возможных. Выше располагается область, занимаемая поперечными колебаниями, еще выше — как поперечными, так и продольными.

### 3.9.2. СРЕДНЕКВАДРАТИЧНОЕ СМЕЩЕНИЕ АТОМОВ

Количественно колебания можно охарактеризовать средним квадратом амплитуды или *среднеквадратичным смещением (СКС)* атомов. Последняя величина в два раза меньше квадрата амплитуды:  $\langle u^2 \rangle = A_0^2 / 2$ .

Наиболее просто особенности, связанные с тепловыми колебаниями атомов в решетке, можно установить, воспользовавшись *приближением Дебая*. В этом приближении предполагается, что решетку можно заменить упругим континуумом. Как уже говорилось в п. 3.1, Дебай предложил считать, что спектр частот колебаний ограничен и имеется некоторая максимальная частота  $\omega_D = q_D v_{зв}$  (в трехмерном случае  $\omega_D^3 = \frac{6\pi^2 v_{зв}^3 N}{L^3}$ , см. (3.1.14)). Зная спектральную плотность колебаний, можно рассчитать величину среднеквадратичного смещения атомов. Как обычно, среднее значение может быть вычислено с помощью следующего выражения:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\omega_D} \langle u_{\omega}^2 \rangle D(\omega) d\omega,$$

где  $\langle u_{\omega}^2 \rangle$  — среднеквадратичное смещение, связанное с частотой  $\omega$ , которое может быть определено из средней энергии колебаний атома.

Используя ранее полученное выражение для амплитуды колебаний (3.1.8) и спектральной плотности (3.1.15), имеем:

$$\begin{aligned} \langle u^2 \rangle &= \frac{1}{N} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar}{M\omega} \left[ \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right] \cdot 3N \frac{\omega^2}{\omega_D^3} d\omega = \\ &= \frac{3\hbar}{M\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \omega \left[ \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right] d\omega. \end{aligned} \quad (3.9.25)$$

Интеграл вычисляется в хорошем приближении в случаях высоких и низких температур.

При высоких  $T$ , когда  $kT > \hbar\omega_D$ , экспоненту в знаменателе можно разложить в ряд. Оставляя только главные члены и пренебрегая  $1/2$ , получаем:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3kT}{M\omega_D^2}. \quad (3.9.26)$$

В свою очередь, дебаевская частота связана с постоянной квазиупругой силы  $\beta$ :  $\omega_D \sim \sqrt{\beta/M}$  (в частном случае гармонического осциллятора имеется просто равенство между правой и левой частями приведенного соотношения). Поэтому

$$\langle u^2 \rangle \sim \frac{3kT}{\beta}, \quad (3.9.27)$$

т. е. СКС прямо пропорционально температуре и не зависит от массы атомов. Оно обратно пропорционально упругой постоянной: чем сильнее связь между атомами, тем меньше СКС. Если ввести характеристическую дебаевскую температуру  $\theta_D = (\hbar\omega_D)/k$ , то получим:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{Mk\theta_D^2} T. \quad (3.9.28)$$

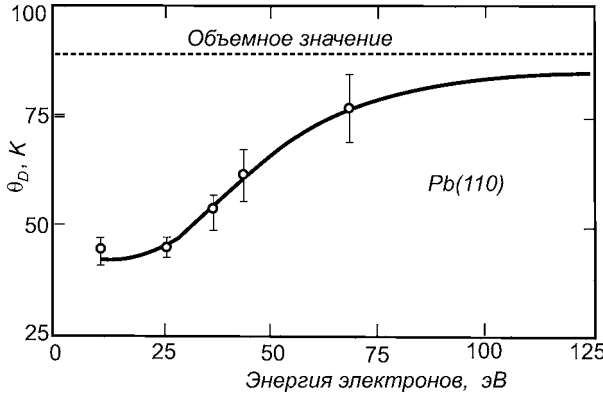
При низких температурах, когда  $kT < \hbar\omega_D$ , напротив, главным членом в квадратной скобке в (3.9.25) под интегралом является  $1/2$ . В этом случае

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar}{4M\omega_D} = \frac{3\hbar}{4\sqrt{M\beta}} = \frac{3\hbar^2}{4Mk\theta_D}, \quad (3.9.29)$$

т. е. не зависит от  $T$  и определяется величиной упругой постоянной  $\beta$  и массой атома.

Таким образом, амплитуда колебаний атомов напрямую связана с упругими свойствами материала, которые, в свою очередь, определяются характером и величиной связи между частицами. Образование поверхности приводит к уменьшению числа соседей у поверхностных атомов, и это, естественно, не может не сказаться на величине СКС. Влияние поверхности оказывается еще больше, если вследствие релаксации и реконструкции происходит изменение расположения частиц.

Информацию о величине СКС получают с помощью дифракционных методов. Тепловые колебания приводят к уменьшению порядка в расположении атомов и, следовательно, к уменьшению интенсивности дифракционных пучков. Исследование зависимости интенсивности от  $T$  позволяет определить величину  $\theta_D$ . Принято характеризовать СКС температурой Дебая, считая известной зависимость между этими величинами. Получаемая из дифракции медленных электронов  $\theta_D$  зависит от энергии электронов. Пример такой зависимости приведен для Pb(110) на рисунке 3.62 [164]. Факт ее наличия обусловлен тем, что экспериментально измеряется величина, усредненная по исследуемой области. С увеличением энергии электронов  $E_p$  возрастает глубина анализируемой области и все больший вклад дают атомы, находящиеся в глубине твердого тела. Поэтому значение  $\theta_D$  по мере увеличения  $E_p$  приближается к ее объемной величине. Напротив, при малых  $E_p$  велик вклад поверхностных атомов и  $\theta_D$  скорее отвечает движению



**Рис. 3.62**  
Температура Дебая, определенная из зависимостей интенсивности рефлексов дифракции медленных электронов от энергии первичных электронов для поверхности Pb(110) [164]

частиц, находящихся на поверхности. Малым  $\theta_D$  отвечают большие СКС на поверхности. Как и ожидалось, на поверхности СКС значительно больше, чем в объеме.

Смещение атомов является векторной величиной, составляющими которой являются смещение по нормали к поверхности и вдоль нее:

$$\vec{u} = \vec{u}_\perp + \vec{u}_\parallel. \quad (3.9.30)$$

Они по-разному влияют на интенсивность дифракционных пучков в зависимости от угла рассеяния электронов. Это позволяет их разделить. Эксперименты показали, что  $\langle u_\perp^2 \rangle$  в 2...5 раз превышает объемное значение  $\langle u_b^2 \rangle$ . Некоторые имеющиеся экспериментальные результаты приведены в таблице 3.7, причем экспериментальные обычно превышают теоретические значения. Одной из причин такого расхождения может быть то обстоятельство, что при расчетах не учитывалась реконструкция поверхности. Обычно такое изменение поверхностной структуры приводит к уменьшению жесткости системы.

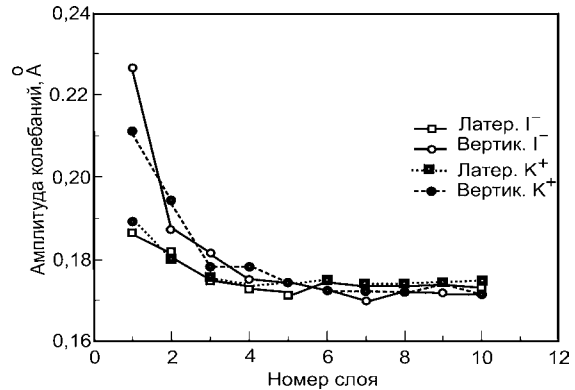
Таблица 3.7

**Отношение нормальной и латеральной компонент СКС на поверхности к значению в объеме, а также отношение температурных коэффициентов расширения  $\alpha_\perp/\alpha_b$  и коэффициентов ангармонизма колебаний  $\gamma_\perp/\gamma_b$**

Поверхность	$\langle u_\perp^2 \rangle / \langle u_b^2 \rangle$	$\langle u_\parallel^2 \rangle / \langle u_b^2 \rangle$	$\alpha_\perp / \alpha_b$	$\gamma_\perp / \gamma_b$	Литература
Si(111)-(7×7)	2,2	1	6...10	1,2...2,1	[165]
Si(111)-(2×1)	2,6...3,8	—	—	—	[165]
Si(100)-(2×1)	5,2	5,2	5...7	0,2...0,3	[165]
Si(110)-(2×1)	3,5	3,5	5...7	0,4...0,6	[165]
Ge(111)-(2×8)	4	4	2...3	0,1...0,2	[165]
GaAs(110)-(1×1)	1,5	1,5...1	4...6	1,8...2,6	[165]
GaAs(100)-(2×8)	4	4	—	—	[165]
Cu(111)	1,35	1,15	—	—	[166]
Fe(110)					
I слой	—	1,29	—	—	[167]
II слой	—	1,07	—	—	[167]



**Рис. 3.63**  
Зависимости амплитуды колебаний вдоль поверхности и по нормали к ней ионов К и I у поверхности KI(100) от глубины их расположения [95]



Другой причиной является наличие на поверхности ступеней, выступов, изломов, что должно приводить к увеличению СКС. В пользу важности этого фактора свидетельствуют результаты, полученные для адсорбционных систем. Наличие на поверхности адсорбированных атомов увеличивает жесткость системы, что уменьшает СКС атомов поверхности. Интерес представляет и тот факт, что при фазовом переходе на грани Si(111): (2×1) → (7×7) — наблюдается уменьшение СКС. Такое поведение может быть связано с гибридизацией связей между поверхностными атомами.

Амплитуда колебаний должна уменьшаться по мере удаления от поверхности. Экспериментальные данные пока отсутствуют. Можно опираться лишь на теоретические расчеты. На рисунке 3.63 приведены зависимости амплитуды колебаний от глубины расположения атомов в случае KI(100), рассчитанные методами молекулярной динамики [95]. Видно, что поведение анионов и катионов приблизительно одинаково. Значительно увеличивается амплитуда колебаний в направлении нормали к поверхности (на ~ 25%), в то время как в латеральном направлении изменения не столь велики (< 8%). Во всех случаях начиная с 4...5-го слоя амплитуда колебаний во всех направлениях практически не отличается от имеющейся в объеме кристалла.

### 3.9.3. ВЛИЯНИЕ АНГАРМОНИЗМА СИЛ

Обрыв кристаллической решетки сказывается и на других свойствах поверхностной области, связанных с взаимодействием частиц. К таким свойствам в первую очередь следует отнести термическое расширение. Термическое расширение является следствием ангармонизма сил, действующих между атомами. Если сила  $F = -\beta u + \gamma u^2$ , где  $\gamma$  — коэффициент ангармонизма, то потенциальная энергия:

$$U(u) = -\int_0^u F du = \frac{1}{2}\beta u^2 - \frac{1}{3}\gamma u^3. \quad (3.9.31)$$

Вероятность отклонения атома от равновесного положения определяется статистикой Больцмана:

$$P(u) = A \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \approx A \exp\left(-\frac{\beta u^2}{2kT}\right) \left(1 + \gamma \frac{u^3}{3kT}\right). \quad (3.9.32)$$

Считалось, что  $\frac{1}{3}\gamma u^3 \ll kT$  и экспонента может быть представлена в виде разложения в ряд Тейлора. Постоянная  $A$  может быть определена из очевидного равенства  $\int P(u) du = 1$ :

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\beta u^2}{2kT}\right) \left(1 + \gamma \frac{u^3}{3kT}\right) du = A \cdot 2 \cdot \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{\beta u^2}{2kT}\right) du = A \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta/2kT}},$$

или

$$A = \left(\frac{\beta}{2\pi kT}\right)^{1/2}. \quad (3.9.33)$$

При вычислении определенного интеграла использовалось табличное значение, приведенное в [168], [169]. Среднее отклонение атомов от своего равновесного положения:

$$\bar{u} = \int u P(u) dx = \left(\frac{\beta}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\beta u^2}{2kT}\right) \left[u + \frac{\gamma u^4}{3kT}\right] dx = \frac{\gamma kT}{\beta^2}. \quad (3.9.34)$$

Полученное выражение показывает, что в случае гармонических колебаний ( $\gamma = 0$ ) термическое расширение отсутствует.

Знание величины смещения атомов от своего равновесного положения позволяет определить коэффициент термического расширения  $\alpha$ . По определению это относительное удлинение при увеличении температуры на один градус. Используя (3.9.34), имеем:

$$\alpha = \frac{1}{T} \cdot \frac{\bar{u}}{a} = \frac{\gamma k}{a \beta^2}. \quad (3.9.35)$$

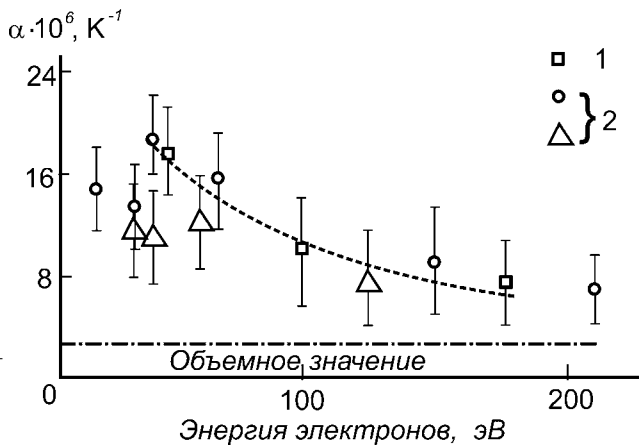
Из приведенных выше выражений (3.9.27) и (3.9.29) видно, что величины СКС и коэффициента упругости  $\beta$  связаны. Причем, чем выше коэффициент упругости, тем меньше СКС, и наоборот. Увеличение СКС на поверхности можно расценивать как свидетельство уменьшения  $\beta$ . Из этого следует, что на поверхности коэффициент термического расширения должен увеличиваться. Для вывода более точного соотношения необходимо задаться законом взаимодействия частиц и расположением частиц. В частности теория, использующая потенциал Морзе, дает следующее соотношение:

$$\frac{\alpha_s}{\alpha_b} \approx \frac{3}{4} \left( \frac{\langle u_s^2 \rangle}{\langle u_b^2 \rangle} \right). \quad (3.9.36)$$

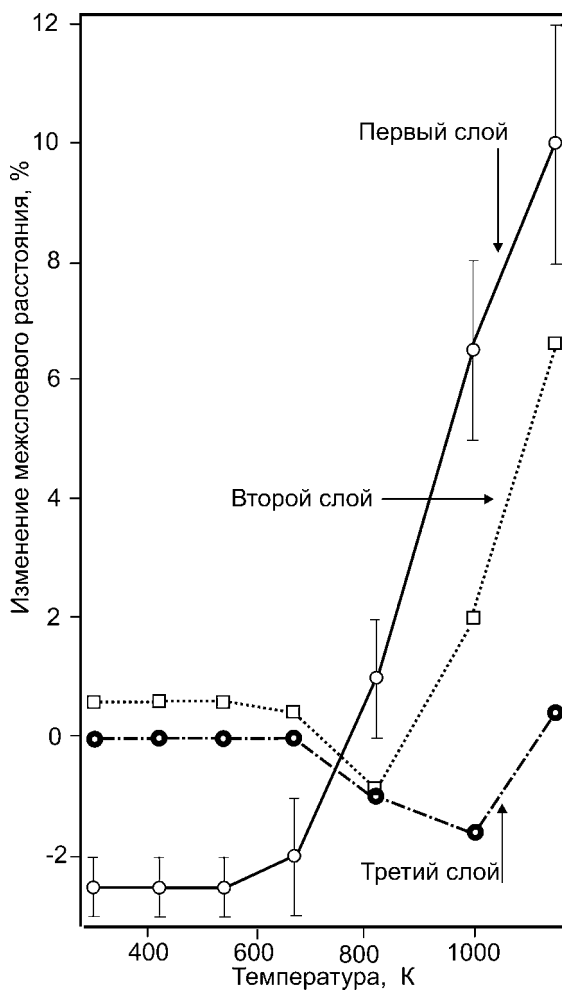
Индексы  $s$  и  $b$  соответствуют поверхностным и объемным величинам.

Из соотношения следует, что  $\alpha_s$  должен в 2...10 раз превышать  $\alpha_b$ . Экспериментально информация о термическом расширении на поверхности может быть получена при анализе результатов дифракции медленных электронов и спектроскопии рассеяния ионов средней энергии. В качестве примера на рисунке 3.64 приведены зависимости для коэффициентов термиче-

**Рис. 3.64**  
 Значения коэффициента термического расширения на грани кремния (110), измеренные при разных энергиях первичных электронов [170]:  
 1 —  $\alpha_{\perp}$ ; 2 —  $\alpha_{\parallel}$ ; штриховая линия — объемное значение.



**Рис. 3.65**  
 Изменение межслоевого расстояния в случае Ag(111) от температуры [172]



ского расширения вдоль поверхности ( $\alpha_{\parallel}$ ) грани (001) кремния и по нормали к ней ( $\alpha_{\perp}$ ) от энергии первичных электронов [171]. Так же, как и при определении СКС, измеряется усредненное по поверхностному слою значение, толщина которого зависит от энергии электронов. Полученные результаты показывают, что, как и ожидалось, в поверхностном слое величина  $\alpha$  существенно превышает ее объемное значение. Некоторые из имеющихся результатов приведены в таблице 3.7. Коэффициент термического расширения на поверхности в разы превышает имеющийся в объеме.

Увеличение коэффициента линейного расширения на поверхности приводит к изменению межслоевого расстояния. На рисунке 3.65 приведены результаты, полученные методами рассеяния ионов для поверхности Ag(111) [172]. При  $T > 500$  К имеет место значительное изменение межслоевого расстояния. Причем меняется даже направление изменения расстояния между первым и вторым слоями — сжатие сменяется расширением. В случае металлов характерно значительное увеличение  $\alpha$  при  $T > 0,5T_{пл}$ , что свидетельствует об усилении ангармонизма колебаний из-за уменьшения координационного числа.

Повышенная величина  $\alpha$  на поверхности должна приводить к напряжениям в поверхностном слое. Это, в свою очередь, может вызвать некоторые изменения в атомном строении поверхности. Возникающие напряжения могут быть снижены рядом способов, таких как гофрировка, генерация вакансий и междоузельных атомов, а в предельном случае даже термическое разупорядочение, кроме того, снижение напряжений может облегчать наличие выступов, ступеней, изломов.

Имеющиеся результаты показывают, что значительное увеличение коэффициента термического расширения при повышенных температурах типично. Так, в случае Ni(100) при температурах ниже 900 К  $\alpha$  на поверхности имеет то же значение, что и в объеме. Но при более высоких температурах он возрастает, и при  $T = 1350$  К в 20 раз превышает объемное значение [173]. Такого же характера поведение коэффициента термического расширения, хотя и не со столь впечатляющими результатами, наблюдается и в случае других систем. Например, у Pb(110)  $\alpha_s$  более чем в 2 раза превышает  $\alpha_b$  [174].

С ангармонизмом колебаний связано и наличие теплового сопротивления. Можно показать, что если рассматривать тепловые колебания только в гармоническом приближении, то тепловое сопротивление было бы равно нулю. Учет ангармонизма приводит к следующему соотношению для коэффициента теплопроводности [175]:

$$\chi \sim \frac{\beta^{7/2}}{\gamma^2 T}. \quad (3.9.37)$$

Если воспользоваться соотношением между коэффициентом линейного расширения и упругостью (3.9.22), то приходим к следующей зависимости, которая позволяет оценить возможное на поверхности изменение теплопроводности:

$$\frac{\chi_s}{\chi_b} = \left( \frac{\alpha_b}{\alpha_s} \right)^2 \sqrt{\frac{\beta_b}{\beta_s}} = \left( \frac{\alpha_b}{\alpha_s} \right)^2 \left( \frac{\langle u_s^2 \rangle}{\langle u_b^2 \rangle} \right)^{1/2}. \quad (3.9.38)$$

Если использовать значения, приведенные в таблице 3.7, то можно убедиться, что теплопроводность поверхностного слоя в разы отличается от объемной. Таким образом, на поверхности следует ожидать увеличение сопротивления передачи тепла. Обрыв кристаллической решетки должен приводить к усилению процессов рассеяния фононов.

### 3.9.4. ПЛАВЛЕНИЕ

При высокой температуре, когда амплитуда колебаний атомов становится большой, увеличивается концентрация атомов, находящихся в адсорбированном состоянии, вакансий, возрастает концентрация ступеней и дислокаций. Это приводит к увеличению шероховатости поверхности. При этом остальные атомы продолжают занимать позиции, определяемые кристаллической решеткой. Происходит фазовый переход от упорядоченной плоской решетки к *шероховатой* (*roughening*), разупорядоченной. Температура, при которой имеет место такой переход, значительно ниже температуры плавления  $T_{пл}$ . Так, поверхность Ni(110) становится шероховатой при  $T \sim 1150$  К ( $T_{пл}(Ni) = 1726$  К), при 1200 К концентрация вакансий достигает 5...15% [176].

Нагревание до более высоких температур может привести к дальнейшим изменениям. Характер изменения зависит от кристаллографического строения грани. В случае плотноупакованных граней (например, грани (111) *гцк*-кристаллов) особых изменений не происходит вплоть до температуры плавления. У менее плотноупакованных граней (например, грани (110) *гцк*-кристаллов) уже при  $T \ll T_{пл}$  амплитуда колебаний становится настолько большой, что полностью теряется порядок в расположении атомов. Система становится инвариантной по отношению к вращению, что характерно для жидкости.

Такое поведение согласуется с *критерием Линдемана*, согласно которому плавление происходит при температурах, при которых среднее квадратичное смещение атомов  $\langle u^2 \rangle$  составляет значительную часть межатомного расстояния ( $\sim 10\%$ ). На поверхности величина  $\langle u^2 \rangle$  значительно выше. Поэтому можно ожидать, что разупорядочение поверхностного слоя происходит

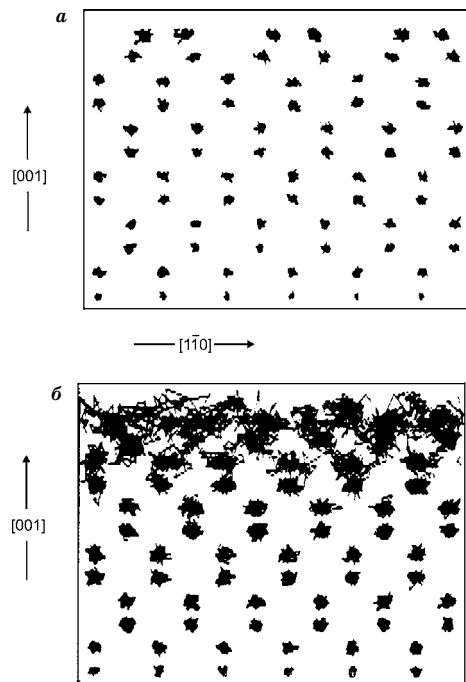


Рис. 3.66  
Траектории атомов кремния на поверхности Si(100), рассчитанные методами молекулярной динамики при температуре:  
а — 1003 К; б — 1683 К [1].

при более низкой температуре, нежели температура плавления кристалла. Второй слой находится в промежуточных условиях между первым слоем и объемом. Его плавление должно происходить при несколько более высокой  $T$ , третьего еще выше и т. д. Расчеты траектории движения атомов методами молекулярной динамики подтверждают такие представления. На рисунке 3.66 приведены результаты, полученные для поверхности Si(100) в случае двух температур. При низкой температуре отклонение атомов от равновесного положения сравнительно невелико, хотя имеется некоторое увеличение по мере приближения к поверхности. При температуре, близкой к температуре плавления ( $T_{\text{пл}} = 1688 \text{ К}$ ), смещения становятся настолько большими, что о наличии кристаллической структуры в поверхностном слое говорить уже нельзя. На жидкий поверхностный слой оказывает влияние кристаллический объем, в нем имеется некоторое упорядочение. Поэтому употребляют термин *квазижидкость*.

Критерием появления расплавленного слоя является соотношение между удельными свободными энергиями границ раздела газ — твердое тело ( $\gamma_{\text{т-г}}$ ), жидкость — твердое тело ( $\gamma_{\text{ж-т}}$ ), жидкость — газ ( $\gamma_{\text{ж-г}}$ ). Для появления жидкого слоя необходимо выполнение условия

$$\gamma_{\text{т-г}} > \gamma_{\text{ж-т}} + \gamma_{\text{ж-г}}.$$

Изменение толщины расплавленного слоя  $d$  с ростом температуры зависит от характера межатомных связей. Если преобладают дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса (молекулярные кристаллы, кристаллы инертных газов), то величина  $d$  растет по степенному закону:  $d \sim (T_{\text{пл}} - T)^{-1/3}$ . У металлов, взаимодействие в которых имеет короткодействующий характер, наблюдается логарифмическая зависимость:  $d \sim \ln[T_{\text{пл}}/(T_{\text{пл}} - T)]$ . Такого рода зависимость приведена на рисунке 3.67 для поверхности Pb(110) ( $T_{\text{пл}} = 600,3 \text{ К}$ ) [177]. При  $T > 560 \text{ К}$  наблюдается хорошая прямолинейная

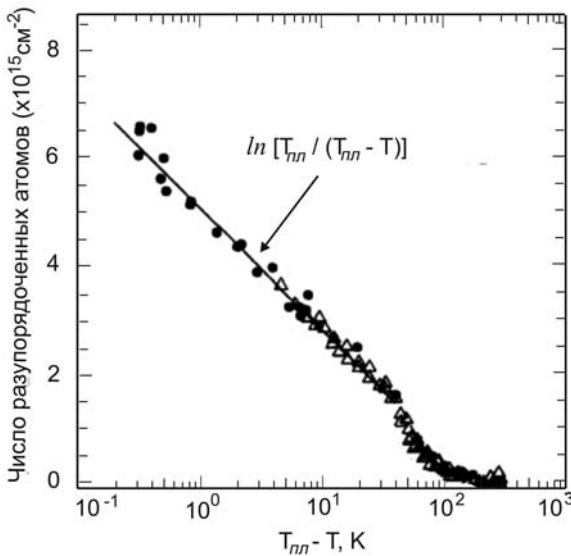


Рис. 3.67  
Зависимость числа разупорядоченных атомов на поверхности Pb(110) от температуры [177]

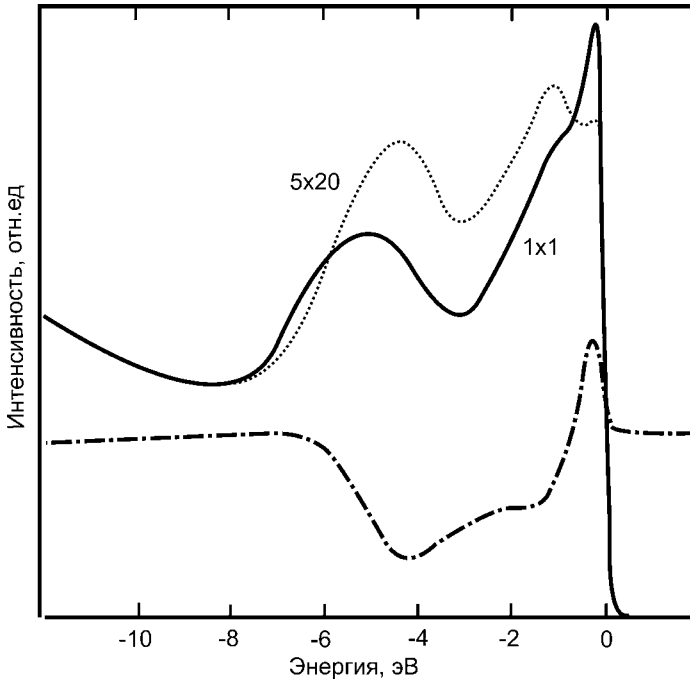
зависимость в использованной системе координат. Лишь при  $T_{\text{пл}} - T < 0,3$  К логарифмическая зависимость сменяется на степенную. Плавление в таких случаях называют *полным плавлением*. Начало появления расплава на поверхности обычно происходит при  $T \sim (3/4)T_{\text{пл}}$ .

В ряде случаев наблюдается *неполное, или блокированное, плавление* (*incomplete, blocked surface melting*). Чаще всего это встречается у кристаллов с ковалентной связью. Слоистое плавление заключается в том, что при некоторой температуре происходит плавление в нескольких верхних слоях. Однако дальнейшее повышение температуры не приводит к смещению фронта расплава. Толщина расплавленного слоя остается на постоянном уровне. Например, на поверхности Au(111) образуется скачком  $\sim 2,8$  жидкообразных слоя при  $T \sim 1250$  К [178]. Толщина слоя сохраняется до  $T_{\text{пл}} = 1356$  К. Аналогичные явления наблюдаются на поверхностях Si(111), Ge(111), Pb(100). Полагают, что причиной такого поведения являются термические флуктуации на границе твердое тело — жидкость [179].

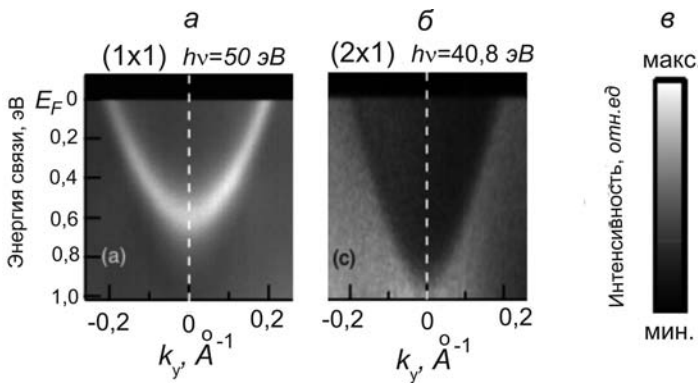
### 3.10. СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ И ЕЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Реконструкция поверхностного слоя должна сопровождаться изменением физико-химических свойств поверхностной области. Прежде всего, следует ожидать изменения энергетического спектра электронов, что, собственно говоря, и является причиной изменения расположения атомов. Исследований изменения электронного спектра при реконструкции немного. В качестве примера можно привести результаты, полученные для Pt(100) [180]. При прогреве выше  $1250^{\circ}\text{C}$  поверхность, имевшая первоначально структуру  $(1 \times 1)$ , реконструируется с образованием структуры, которую авторы обозначили как  $(5 \times 20)$ . Однако, применяя специальную обработку, можно вновь получить структуру  $(1 \times 1)$ . Она возникает при адсорбции CO. В дальнейшем молекулы CO могут быть удалены бомбардировкой ионами кислорода. Образующиеся в результате реакции молекулы  $\text{CO}_2$  легко десорбируются с поверхности. В итоге получается чистая поверхность, имеющая структуру  $(1 \times 1)$ .

На рисунке 3.68 приведено полученное методами фотоэлектронной спектроскопии распределение электронов по энергиям в валентной зоне. После реконструкции поверхности с образованием структуры  $(5 \times 20)$  драматические изменения происходят вблизи уровня Ферми  $E_F$ . Пропадает резкий пик, расположенный при  $0,25$  эВ. Такое изменение спектра приводит к понижению общей энергии системы и стимулирует тем самым перестройку атомной структуры. Можно полагать, пик связан с резонансными поверхностными состояниями, которые образуются в относительной запрещенной зоне вдоль направления  $[100]$ , обусловленной спин-орбитальным взаимодействием. Наличие таких ненасыщенных поверхностных связей приводит к повышенной адсорбционной способности. В случае структуры  $(1 \times 1)$  коэффициент прилипания для кислорода и водорода приближается к 1, в то время как он не превышает  $0,1$  при структуре  $(5 \times 20)$ .



**Рис. 3.68**  
 Фотоэлектронные спектры Pt(100) в стабильном (5×20) и метастабильном (1×1) состоянии, а также разностный спектр ((1×1)-(5×20), штрихпунктирная кривая) [180]

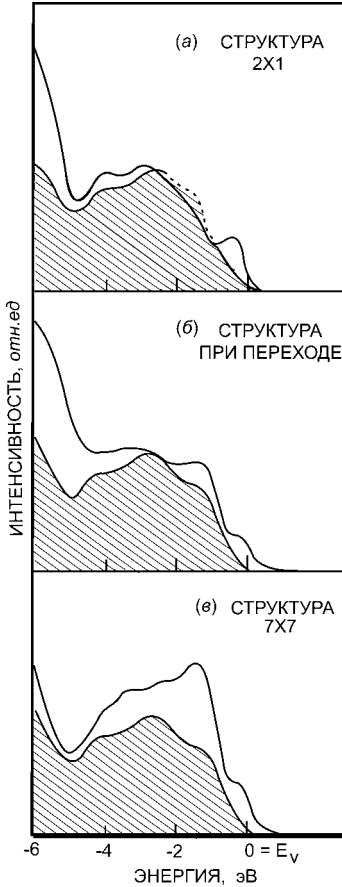


**Рис. 3.69**  
 Дисперсионные зависимости  $E(k)$  для нереконструированной (1×1) поверхности Au(110) (а) и поверхности после реконструкции (2×1) (б), полученные методами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением; шкала интенсивностей фотоэмиссионного тока (в) [181]

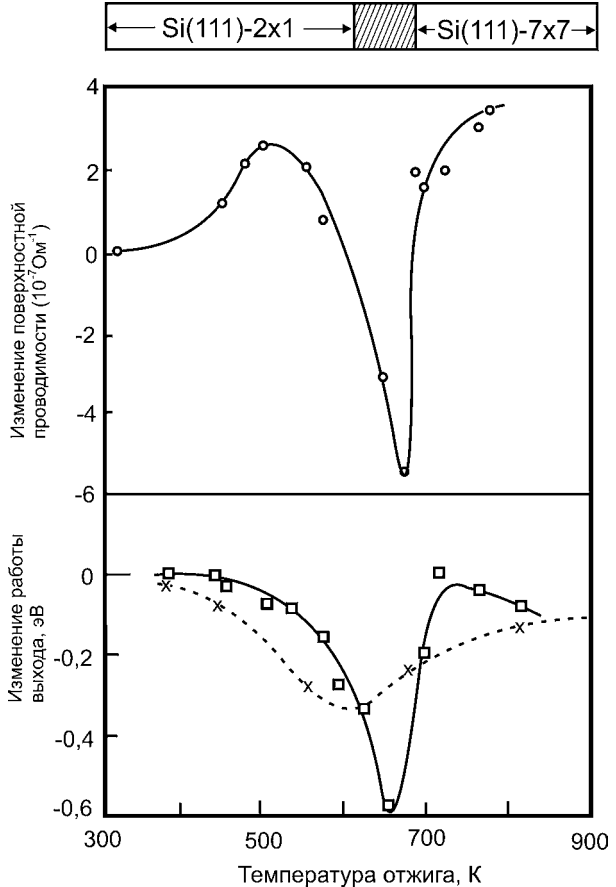
Аналогичные изменения в электронной структуре наблюдались в случае поверхности Au(110). На рисунке 3.69 приведены дисперсионные зависимости энергии электронов от волнового числа, полученные методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением [181]. В случае поверхности (1×1) около центра зоны Бриллюэна располагается кривая, связанная с поверхностными состояниями, минимум которой соответствует  $\sim 0,6$  эВ (рис. 3.69а). Реконструкция поверхности приводит к полному исчезновению состояний в этой области (рис. 3.69б).

Подобного характера результаты были получены для Si(111). Методами фотоэлектронной спектроскопии исследовалось распределение электронных состояний по энергии в случае структур (2×1) и (7×7) [182]. Спектры





**Рис. 3.70**  
 Фотоэлектронные спектры поверхности Si(111), имеющей структуру (2×1) (а), структуру (7×7) (в) и соответствующую переходной области (б). Область, соответствующая объемным состояниям, заштрихована [182]



**Рис. 3.71**  
 Зависимости поверхностной проводимости и работы выхода (приведены результаты двух работ) от структуры поверхности грани (111) кремния [128]

приведены на рисунке 3.70. Заштрихована область, соответствующая объемным состояниям. В случае структуры (2×1) распределение электронов близко к имеющемуся в объеме. Отличие состоит только в наличии на поверхности группы электронов, располагающихся на 0,5 эВ ниже уровня Ферми. Она обусловлена поверхностными состояниями, связанными с оборванными связями. На стадии перехода от структуры (2×1) к (7×7) интенсивность этой группы снижается, и она смещается к  $E_F$ . Одновременно появляются новые поверхностные состояния с энергиями -1,5 и -3,6 эВ, что указывает на трансформацию  $\pi$ -связей. Наконец, при завершении фазового перехода к структуре (7×7) увеличивается интенсивность дополнительных особенностей, что свидетельствует о формировании сети новых связей.

Естественно, что изменение электронной структуры приводит и к изменению других свойств поверхности. В качестве примера на рисунке 3.71 приведены зависимости изменения поверхностной проводимости  $\Delta\sigma$  и работы выхода  $\Delta\phi$  Si(111) от температуры отжига кристалла [183]. Первоначально поверхность этой грани кремния при комнатной температуре имеет структуру  $(2\times 1)$ . Однако она не однородна, на ней имеются домены двух ориентаций, что проявляется на картинах дифракции медленных электронов (ДМЭ) в наличии набора полупелых рефлексов. При повышении температуры отжига вначале наблюдается некоторое увеличение  $\Delta\sigma$ , что может быть вызвано изменением ориентации доменов, например, их укрупнением и соответствующим изменением концентрации тех поверхностных состояний, которые связаны с границами между доменами. Об этом свидетельствуют картины ДМЭ. Полупелые рефлексы слабеют и при  $T \sim 600$  К остаются только целые, соответствующие одной из ориентаций доменов.  $\Delta\sigma$  достигает максимума. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к уменьшению поверхностной проводимости. Усиление интенсивности фона на картинах ДМЭ в этот момент свидетельствует о частичном разупорядочении структуры  $(2\times 1)$ , что, в свою очередь, должно приводить к увеличению диффузного рассеяния электронов. Возрастание  $\Delta\sigma$  наблюдается только при  $T > 640$  К, когда на поверхности Si(111) начинает формироваться структура  $(7\times 7)$ . Упорядочение атомного строения приводит к росту проводимости.

Важное влияние атомной структуры на физические характеристики поверхностной области подтверждают и результаты, полученные в работе [181]. Было показано, что наличие ступеней приводит к 50-кратному увеличению сопротивления на поверхности.

Изменение структуры на поверхности отражается и на величине работы выхода. На том же рисунке 3.71 приведены зависимости изменения работы выхода поверхности Si(111) от температуры отжига [184]. Минимум этой величины имеет место в области атомной перестройки, что соответствует имеющимся представлениям. Согласно модели Смолуховского работа выхода  $\phi$  рыхлых поверхностей меньше, чем у плотноупакованных вследствие эффекта сглаживания электронной плотности [185]. В дальнейшем атомная структура упорядочивается, что сопровождается увеличением работы выхода. Изменение работы выхода при структурной перестройке наблюдалось и в случае Ir(100). При переходе от структуры  $(1\times 1)$  к структуре  $(5\times 1)$  работа выхода уменьшается на 0,15 эВ [147].

Еще одна группа результатов, свидетельствующих о связи между физическими свойствами и атомной структурой, относится к поверхностям Si и Ge [165], [186]. Подробно исследовалась электронная структура поверхности Ge(111), на которой возможны две атомные структуры:  $(2\times 1)$  и  $(2\times 8)$ . При сколе Ge вдоль плоскости (111) возникает структура  $(2\times 1)$ . Спектр поверхностных электронных состояний (ПС) на такой поверхности состоит из трех групп уровней (рис. 3.72a). Первая группа электронных состояний расположена в верхней части запрещенной зоны. Как показывают исследования оптического поглощения, фотопроводимости, фотоЭДС и некоторых других свойств, максимум распределения их плотности находится на 0,52 эВ

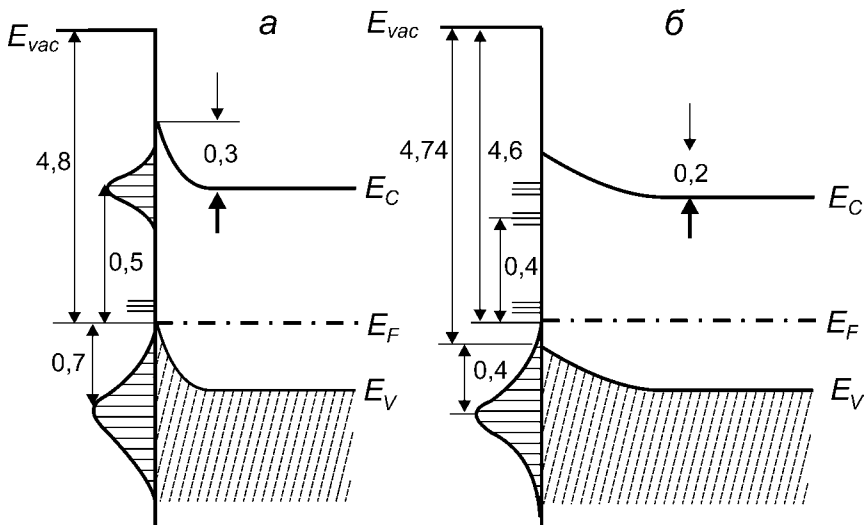


Рис. 3.72  
Энергетическая схема и положение поверхностных состояний  
для поверхности Ge(111), имеющей структуру:

*a* — (2×1); *б* — (2×8) [165], [186].

выше уровня Ферми. Положение  $E_F$  на поверхности практически совпадает с вершиной валентной зоны, о чем можно судить по совпадению фото- и термоэлектронной работ выхода. В области  $E_F$  находится вторая группа поверхностных состояний, состоящая из донорных и акцепторных уровней. Именно эти состояния и определяют количество и знак поверхностного заряда, а тем самым и изгиб зон. По имеющимся оценкам эффективная плотность этих состояний составляет  $\sim 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ . Наконец, к третьей группе ПС можно отнести состояния, максимум плотности которых расположен на 0,7 эВ ниже  $E_F$ . Число этих уровней близко к концентрации поверхностных атомов ( $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ), а плотность состояний в максимуме достигает величины  $10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ .

При нагревании до  $T \geq 400 \text{ К}$  на поверхности этой грани происходит необратимый фазовый переход, в результате которого возникает структура (2×8). Это сопровождается и изменением физико-химических свойств (рис. 3.72б). В частности, при этом уменьшаются величины фото- и термоэлектронной работ выхода с 4,81 до 4,74 и с 4,79 до 4,60 эВ соответственно. Изменение фотоэлектронной работы выхода означает, поскольку зоны загнуты вверх, что понижается энергия сродства  $\chi$ . Перераспределение электронной плотности между поверхностными слоями может приводить к изменению дипольной составляющей потенциала у поверхности, что должно отразиться на величине сродства. Понижение величины термоэлектронной работы выхода можно объяснить тем, что наряду с уменьшением  $\chi$  происходит и изменение загиба зон на 0,12 эВ, поскольку изменение плотности и энергетического распределения ПС, особенно соответствующих второй

группе, должно изменить величину поверхностного заряда. Исследования энергетической структуры электронов методами ФЭС показали, что количество состояний третьей группы уменьшается в 3,5 раза, а максимум распределения плотности ПС смещается с  $-0,7$  до  $-0,4$  эВ.

Трансформируется и структура незаполненных ПС (I группа), что проявляется в исчезновении пика характеристических потерь энергии электронов при  $\Delta E = 0,57$  эВ. В то же время фотопроводимость и фотоЭДС возрастают примерно на порядок, а их красная граница смещается в сторону более длинных волн. Пороговая энергия возбуждения фотоэлектронов уменьшается от  $0,55$  до  $0,4$  эВ. Полученные результаты можно объяснить, допустив, что ПС I группы смещаются по энергии в сторону уровня Ферми. Таким образом, реконструкция поверхности приводит к кардинальному изменению системы поверхностных состояний как в энергетическом расположении, так и плотности состояний.

Хотя имеющиеся данные о влиянии структуры на физико-химические свойства немногочисленны, тем не менее уже того, что известно, достаточно, чтобы убедиться в важности атомного строения.



ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ  
**ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА  
ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

4.1.  
**МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ  
ПОТЕНЦИАЛА НА ПОВЕРХНОСТИ**

**В** последние годы достигнуты громадные успехи в изучении и теоретическом описании объемных свойств твердых тел. Прогресс связан во многом с разработкой теоретического аппарата, который позволяет рассматривать кристаллические тела, обладающие трехмерной трансляционной симметрией.

Кристалл состоит из ионов и электронов, взаимодействующих друг с другом. Последние включают в себя валентные электроны и электроны, находящиеся на внутренних оболочках. При общей постановке задачи описание поведения такой системы может быть получено решением уравнения Шредингера для всех электронов и ядер. Используя *адиабатическое приближение*, можно разделить движение ядер и электронов и получить уравнение, описывающее движение только электронов. Оно должно содержать в себе члены, учитывающие взаимодействие каждого из электронов, как с ядрами, так и с другими электронами. Ясно, что ввиду чрезвычайно большого числа частиц решение такого уравнения получить невозможно.

Существенным шагом, упрощающим расчеты, является переход к *одноэлектронному приближению*. В этом приближении взаимодействие электронов аппроксимируется эффективным потенциалом, *нелокальным*. Последнее означает, что величина этого потенциала зависит не только от координаты данного электрона, но и от расположения других электронов в пространстве. В рамках этого приближения волновая функция многоэлектронной системы есть произведение одноэлектронных волновых функций  $\psi_i$ :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_i) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r). \quad (4.1.1)$$

Соответствующие собственные значения энергии определяют систему уровней, на которых могут находиться электроны. В случае бесконечных трехмерных кристаллов, обладающих трансляционной инвариантностью, эту программу удается достаточно полно реализовать. Наличие поверхности резко меняет ситуацию. Полубесконечный кристалл обладает только двумерной трансляционной инвариантностью. В этом случае использование традиционных подходов возможно только при приближенном описании системы.

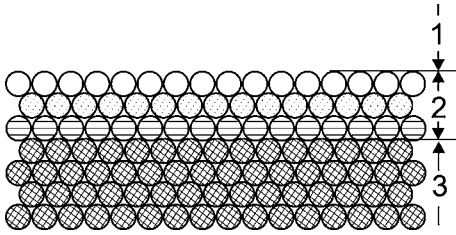


Рис. 4.1

Модель полубесконечного кристалла. Три области: вакуум (1), поверхностная область (2), объем (3)

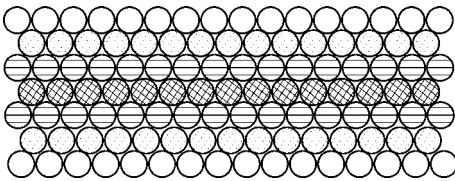


Рис. 4.2

Модель пленки

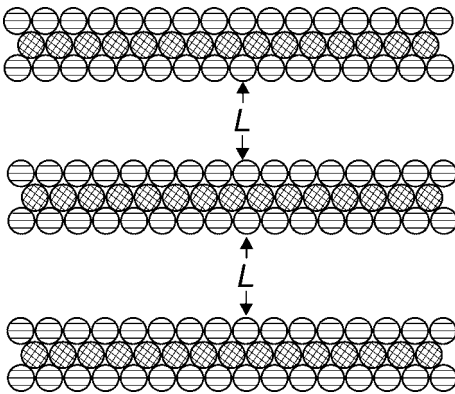


Рис. 4.3

Искусственный кристалл

Для решения задачи необходимы упрощения, причем такие, которые не позволяли бы слишком далеко отходить от реального положения вещей и позволяли бы получать результаты, не противоречащие экспериментальным данным.

В настоящее время для расчетов электронной структуры на поверхности кристаллов используются практически все методы расчетов зонной структуры твердого тела [187]. В основном они различаются выбором эффективного потенциала, способом задания граничных условий, а также методикой представления волновых функций. Но даже в случае металлов выбор наиболее подходящих представлений является нелегким делом. В случае ограниченного кристалла имеющиеся трудности усугубляются необходимостью разумного выбора граничных условий на поверхности. В настоящее время разработан ряд моделей, таких как *полубесконечный кристалл*, *тонкая пленка*, *«искусственный» кристалл*, позволяющих в той или иной мере учитывать наиболее существенные особенности различных по свойствам и по характеру связи кристаллов.

В случае полубесконечного кристалла (рис. 4.1) ищется решение уравнения Шредингера в трех областях: объем, поверхностная область, вакуум. Если его удастся найти в общем

виде, волновые функции сшиваются на границе между областями, чтобы обеспечить непрерывность как волновых функций, так и их производных.

В модели пленки задача решается для ограниченного набора атомных плоскостей, симметричного относительно начала координат (рис. 4.2). Количество рассматриваемых плоскостей выбирается так, чтобы в середине пленки воспроизводились объемные свойства.

Наконец, в случае «искусственного» кристалла рассматривается система, состоящая из периодически расположенных пленок (рис. 4.3). При этом расстояние между ними выбирается таким, чтобы можно было пренебречь их взаимодействием. Такая геометрия позволяет использовать циклические граничные условия.

Рис. 4.4

Приближение сильной связи, в котором главным является взаимодействие электронов с остовами ионов. На поверхности потенциал может быть неизменным до некоторой плоскости ( $S$ ) или плавно изменяться к значению, имеющемуся в вакууме ( $T$ )

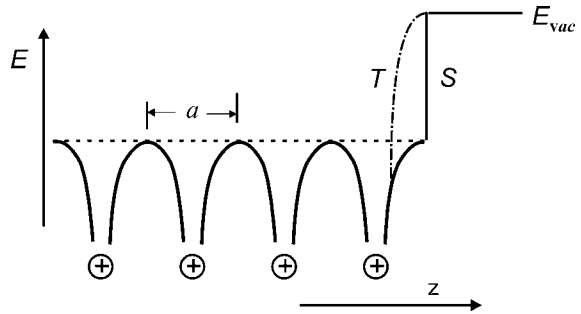
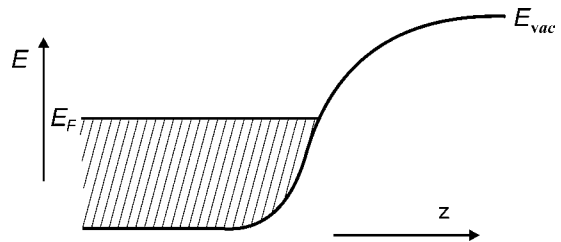


Рис. 4.5

Модель желе-металла. Основным является электрон-электронное взаимодействие, взаимодействие с ионными остовами считается настолько слабым, что можно его не учитывать



Важным является выбор эффективного потенциала [188]. Наиболее часто используются две полярные модели. В одной считается, что все электроны коллективизированы, а связи между атомами изотропны. В другой, напротив, важная роль отводится электронам, находящимся на локализованных связях.

Действуя по аналогии с тем, что используется при описании объемных свойств твердых тел, можно предложить несколько вариантов приближенного описания.

1. Первый вариант состоит в пренебрежении электрон-электронным взаимодействием. Ход потенциала определяется энергией взаимодействия электрона с ионными остовами (рис. 4.4). Это так называемое *приближение сильной связи*. Как представить себе ход потенциала на поверхности? Есть две возможности. Можно допустить, что он такой же, как и в объеме, вплоть до  $z = a/2$  (за  $z = 0$  принят центр крайнего атома), где имеется скачок к значению потенциала в вакууме  $E_{vac}$  (рис. 4.4, кривая  $S$ ). Однако простая суперпозиция атомных потенциалов, как это принимается в объеме кристалла, далеко не во всех случаях оправдана на поверхности. Вторая возможность — потенциал в наружном слое плавно достигает значения, соответствующего  $E_{vac}$  (рис. 4.4, кривая  $T$ ).

2. Другое — диаметрально противоположное — приближение заключается в пренебрежении электрон-ионным взаимодействием по сравнению с электрон-электронным (рис. 4.5). Поэтому в первом приближении можно не учитывать периодического изменения потенциала в объеме. Тем самым упускаются детали структуры твердого тела. Единственным параметром, характеризующим свойства кристалла, является концентрация электронного газа  $n(r)$ . Ее величину можно охарактеризовать радиусом

сферы Вигнера — Зейтца  $r_s$ : радиусом сферы, объем которой равен объему, приходящемуся в среднем на один электрон:

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{n}, \text{ или } r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}. \quad (4.1.2)$$

В случае металлов  $r_s$  изменяется от 1,5 ат. ед. у тугоплавких металлов (W, Mo, Ta) до 5 ат. ед. у Cs. Это приближение *желе-металла*. Электроны считаются свободными, не связанными с ионными остовами.

3. Наконец, можно попытаться объединить оба подхода. Это так называемое приближение *самосогласованной решетки* (рис. 4.6). Очевидно, что оно более привлекательно, чем предыдущие. Оно позволяет в той или иной мере учесть взаимодействие как между электронами, так и между электронами и ионами. Однако столь же очевидно, что это значительно усложняет расчеты.

Особенно большие трудности испытывает теория при расчете поверхностных свойств переходных металлов, атомы которых имеют незаполненную  $d$ -оболочку. Между тем именно они находят наибольшее практическое применение и наиболее удобны для экспериментальных исследований. Сложность связана с возможностью этих электронов целиком или частично быть локализованными на связях между атомами.

Разработка теории поверхности является настолько сложной, что в настоящее время во многих случаях используется одномерная модель, в которой не учитывается изменение потенциала вдоль поверхности.

Выше шла речь о подходах, которые можно назвать твердотельными, поскольку в них используются методы расчетов, разработанные и с успехом применяемые для систем, имеющих трансляционную симметрию.

Возможно и другое, диаметрально противоположное приближение — кластерное. В нем поверхность заменяется группой из нескольких атомов (кластером) (рис. 4.7). Влияние остальных частиц твердого тела рассматривается как слабое возмущение. Чтобы избежать влияния на результаты наличия оборванных связей полубесконечное твердое тело симулируется «водородными» атомами, насыщающими эти связи. Ограниченное число атомов позволяет выполнить точный расчет для всех электронов, используя хорошо известные методы квантовой химии.

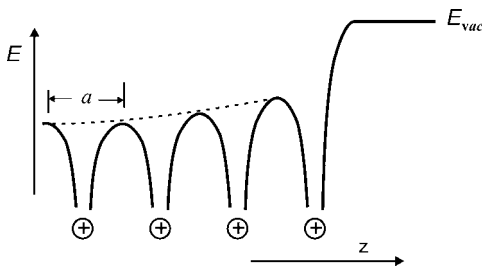


Рис. 4.6

Приближение самосогласованной решетки. Комбинация двух предыдущих случаев, учитывается взаимодействие и с электронами, и с ионами

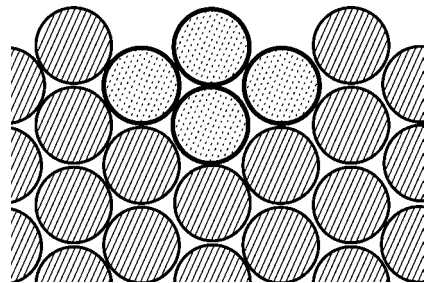


Рис. 4.7

Представление поверхности в виде кластера



## 4.2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ. МЕТОД ЛКАО

Наличие поверхности приводит к отличиям в энергетическом спектре электронов от имеющегося у бесконечного кристалла. Это легко показать, воспользовавшись методом сильной связи [189].

Рассмотрим конечную одномерную цепочку, состоящую из  $N + 1$  атомов (рис. 4.8). Как обычно, для того, чтобы описать поведение системы, необходимо найти волновые функции электронов  $\psi$  и собственные значения энергии  $E$ , решив уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (4.2.1)$$

В методе сильной связи предполагается, что самым важным является взаимодействие между электронами и остовами ионов. Это позволяет наде-

яться, что вблизи каждого из ионов волновая функция электрона мало отличается от  $\psi$ , имеющейся у свободного атома. Поэтому можно пытаться искать  $\psi$  в виде линейной комбинации атомных орбиталей  $\phi$ . Такой метод называют *методом ЛКАО*. Положим:

$$\psi = \sum_m c_m \phi_m(\vec{r} - \vec{R}_m), \quad (4.2.2)$$

где  $\phi_m(\vec{r} - \vec{R}_m)$  — атомная орбиталь, центрированная на атоме  $m$ ;  $R_m$  — координата  $m$ -атома;  $c_m$  — коэффициент, характеризующий удельный вес  $m$ -орбитали. Для простоты рассматривается случай  $s$ -атома, т. е. имеющего один электрон на внешней оболочке. Подставим волновую функцию в таком виде в уравнение Шредингера:

$$\sum_m c_m \hat{H}\phi_m = E \sum_m c_m \phi_m. \quad (4.2.3)$$

Трафаретный путь его решения заключается в следующем. Помножим уравнение слева на комплексно сопряженную атомную волновую функцию  $n$ -атома и проинтегрируем по всему пространству. При этом появятся элементы типа:

$$H_{nm} = \int \phi_n^* H \phi_m d\tau, \quad (4.2.4a)$$

$$S_{nm} = \int \phi_n^* \phi_m d\tau. \quad (4.2.4б)$$

При  $n = m$  физический смысл  $H_{nn}$  очевиден. Эта величина соответствует энергии электронного состояния на  $n$ -атоме. Она была бы равна энергии ионизации свободного атома, если можно было бы пренебречь влиянием его соседей по цепочке, т. е. если бы наш гамильтониан не отличался от имеющегося в случае свободного атома. Элементы такого вида называют *кулоновскими*.

При  $n \neq m$  интеграл называют *резонансным*. Такое название происходит из отдаленной аналогии с процессами движения двух маятников. Однако реальный смысл  $H_{nm}$  далек от того, с которым имеют дело в обычной механике [190].

Матричные элементы второго типа (4.2.4б) называют *интегралами перекрытия*. Физический смысл очевиден — они характеризуют степень перекрытия атомных волновых функций. Их величина незначительна, если волновые функции расположены в разных областях пространства.

Легко видеть, что матричные элементы неравнозначны. Действительно, атомные волновые функции сосредоточены в области ядра «своего» атома и быстро спадают при удалении от него. Это позволяет существенно упростить решение получающейся системы уравнений. Рассмотрим матричные элементы  $H_{nm}$ . Все элементы, у которых  $n = m$ , были бы одинаковы, если бы цепочка была бесконечной и все атомы находились в равных условиях. Наличие обрыва цепочки может отразиться на значении  $H_{nn}$  у атомов, расположенных вблизи от поверхности. Для простоты будем считать, что лишь атом на конце цепочки находится в особых условиях. Также положим, что существенно лишь ближайшее окружение атома, так что можно учитывать только те резонансные интегралы, у которых  $m$  отличается от  $n$  на единицу. Пусть:

$$\begin{aligned} H_{nn} &= \alpha, \quad n \neq 0; \\ H_{00} &= \alpha'; \\ H_{n,n\pm 1} &= \beta; \\ H_{n,m} &= 0, \quad |m - n| \geq 2. \end{aligned} \tag{4.2.5a}$$

Исходя из аналогичных соображений, положим для интегралов перекрытия:

$$S_{nm} = \delta_{nm}. \tag{4.2.5б}$$

При этом мы воспользовались тем обстоятельством, что удобно использовать нормированные атомные функции. В этом случае также следовало бы учесть особое положение концевого атома. Это нетрудно сделать, однако ничего принципиально нового по сравнению с тем, что будет получено, это не дает, только резко усложняет анализ. Подставляя значения  $H_{nm}$  и  $S_{nm}$  в (4.2.3) получаем систему из  $N + 1$  взаимно зацепляющихся уравнений:

$$\begin{cases} (E - \alpha)c_n = \beta(c_{n+1} + c_{n-1}), & n = 1, \dots, N, \\ (E - \alpha')c_0 = \beta c_1. \end{cases} \tag{4.2.6}$$

Ее необходимо разрешить относительно коэффициентов  $c_n$  и определить допустимые значения  $E$ . Это возможно, если задано граничное условие на другом конце цепочки. Но если цепочка состоит из большого числа атомов, то, очевидно, конкретный вид этого условия не скажется на значении волновой функции при  $n = 0$ . Поэтому для простоты можно положить:

$$c_N = 0. \tag{4.2.7}$$

Решение системы уравнений (4.2.6) при таком граничном условии хорошо известно:

$$c_n = \sin[(N - n)\theta], \quad (4.2.8)$$

где  $\theta$  — новая переменная, которая должна быть определена. Решение в таком виде автоматически удовлетворяет граничному условию. Действительно,

$$c_N = \sin[(N - N)\theta] = 0. \quad (4.2.9)$$

Если величина  $\theta$  известна, то тем самым определено и соответствующее собственное значение энергии. Из первого уравнения в (4.2.6) имеем:

$$(E - \alpha)\sin(N - n)\theta = \beta[\sin(N - n - 1)\theta + \sin(N - n + 1)\theta] = 2\beta\sin(N - n)\theta\cos\theta, \quad (4.2.10)$$

или

$$E = \alpha + 2\beta\cos\theta. \quad (4.2.11)$$

Чтобы определить допустимые значения  $\theta$ , используем второе из уравнений (4.2.6):

$$(E - \alpha')\sin N\theta = \beta\sin(N - 1)\theta. \quad (4.2.12)$$

Подставляя выражение для  $E$  (4.2.11) и преобразуя это уравнение, получаем:

$$(\alpha - \alpha' + 2\beta\cos\theta)\sin N\theta = \beta(\sin N\theta\cos\theta - \cos N\theta\sin\theta), \quad (4.2.13)$$

или, вводя обозначение

$$z = \frac{\alpha' - \alpha}{\beta}, \quad (4.2.14)$$

получаем трансцендентное уравнение

$$z = \cos\theta + \sin\theta\operatorname{ctg}N\theta. \quad (4.2.15)$$

Оно может быть решено графически. Для этого введем функцию

$$f(\theta) = \cos\theta + \sin\theta\operatorname{ctg}N\theta \quad (4.2.16)$$

и построим ее в зависимости от значения аргумента  $\theta$  (рис. 4.9). Очевидно, что представляет интерес только интервал  $\theta$  от 0 до  $\pi$ . При  $\theta$ , удаленном от границ этого интервала, поведение  $f(\theta)$  определяется преимущественно котангенсом. Значение функции при  $\theta = 0$  или  $\pi$  требует особого рассмотрения, поскольку имеется неопределенность типа  $0 \cdot \infty$ . Используя обычный прием, получаем:

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{\sin\theta}{\operatorname{tg} N\theta} = \lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{\cos\theta}{N \frac{1}{\cos^2 N\theta}} = \frac{1}{N} \cong 0. \quad (4.2.17)$$

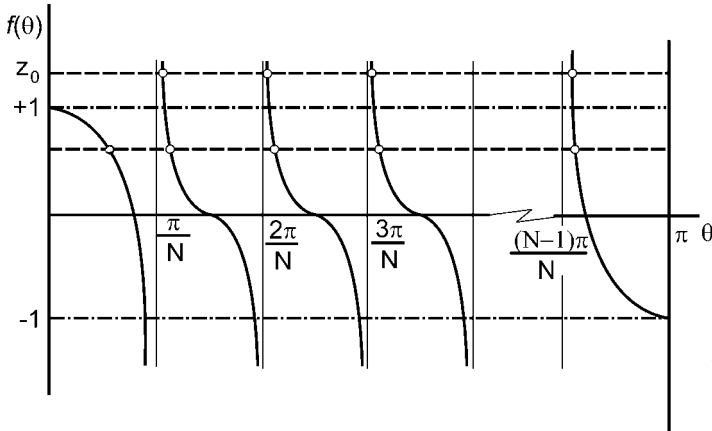


Рис. 4.9  
Графическое решение уравнения (4.2.15). При  $|z| > 1$  имеем на одно решение меньше

Аналогичное соотношение можно получить и для  $\theta = \pi$ . Итак,  $f(0) = 1$  и  $f(\pi) = -1$ . Точки, в которых  $z = f(\theta)$ , и есть искомые решения нашего уравнения. Видно, что количество этих решений зависит от величины  $z$ . При  $|z| < 1$  имеется  $N$  допустимых значений  $\theta$ , т. е. столько, сколько нужно. Соответствующие волновые функции периодичны, а их энергия находится в интервале

$$\alpha - 2|\beta| \leq E \leq \alpha + 2|\beta|. \quad (4.2.18)$$

Получается обычная зонная структура. Ширина разрешенной зоны равна  $4|\beta|$ . Напомним, что  $\beta$  обозначает величину резонансного интеграла, характеризующего взаимодействие между соседними атомами. Поэтому, чем сильнее атомы связаны друг с другом, тем шире полоса разрешенных состояний.

Наиболее интересен случай  $|z| > 1$ . Как видно из рисунка 4.9, количество решений получается на единицу меньше. Недостающее решение следует искать в области комплексных чисел. Естественно, возникает вопрос, даст ли комплексное решение физически разумный результат. Обязательным условием является реальность энергии. Положим

$$\theta = \zeta + i\xi, \quad (4.2.19)$$

где  $\xi \neq 0$ . Подставим это выражение в (4.2.11) и потребуем, чтобы мнимая часть энергии равнялась нулю:

$$\begin{aligned} \text{Im}E = 0 &= \text{Im}[\alpha + 2\beta \cos(\zeta + i\xi)] = 2\beta \text{Im}[\cos\zeta \cos(i\xi) - \sin\zeta \sin(i\xi)] = \\ &= 2\beta \text{Im}[\cos\zeta \text{ch}\xi - i \sin\zeta \text{sh}\xi] = -2\beta \sin\zeta \text{sh}\xi. \end{aligned} \quad (4.2.20)$$

Из последнего равенства следует, что имеющее физический смысл решение возможно при условии

$$\sin\zeta = 0, \quad (4.2.21)$$

или  $\zeta = k\pi$ , где  $k = 0, 1, 2, \dots$

Поскольку функция периодична, то интерес представляют два первых значения:  $\zeta = 0$  или  $\pi$ . Остальные не отличаются от них.

Второе условие, которому также должно удовлетворять наше решение, связано с величиной волновой функции: она должна быть ограничена во всем пространстве. Для этого достаточно, чтобы были ограничены коэффициенты  $c_n$ . Положим

$$\theta = i\xi \quad (4.2.22)$$

и подставим это значение в выражение для  $c_n$  (4.2.8). Получим:

$$\begin{aligned} c_n &= \sin[(N - n)i\xi] = i \operatorname{sh}[(N - n)\xi] = \\ &= i[\operatorname{sh}N\xi \operatorname{ch}n\xi - \operatorname{sh}n\xi \operatorname{ch}N\xi] = i \operatorname{sh}N\xi[\operatorname{ch}n\xi - \operatorname{cth}N\xi \operatorname{sh}n\xi]. \end{aligned} \quad (4.2.23)$$

Так как

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \operatorname{cth} x = 1, \quad (4.2.24)$$

то для достаточно больших  $N$  получаем:

$$c_n = i \operatorname{sh}N\xi[\operatorname{ch}n\xi - \operatorname{sh}n\xi] = i \operatorname{sh}N\xi e^{-n\xi}. \quad (4.2.25)$$

Таким образом, комплексное решение физически разумно при  $\xi > 0$ . Важно, что наибольшее значение коэффициента имеет при малых  $n$  и, следовательно, волновая функция, соответствующая этому решению, экспоненциально спадает по мере удаления от концевой атома. Такие электронные состояния, которые располагаются у конца цепочки, называют *поверхностными состояниями (ПС)*.

Рассмотрим, что означают полученные результаты с физической точки зрения. Если уровень вакуума располагается при  $E = 0$ , то  $\alpha$  и  $\alpha'$  меньше нуля. Для определенности предположим, что и  $\beta$  отрицательна. Как следует из определения величины  $z$  (4.2.14), если потенциал у атома на конце цепочки не отличается от объемного, то  $\alpha = \alpha'$  и  $z = 0$ . В этом случае имеем  $N + 1$  состояний, образующих зону разрешенных состояний, все электроны на которых делокализованы. При понижении энергии электрона у концевой атома величина  $\alpha'$  уменьшается (становится более отрицательной),  $z$  принимает значение больше 0. Этот случай соответствует притяжению электрона к концевому атому. Но пока  $z$  не превышает единицы, существенных изменений не происходит. Положение изменяется тогда, когда  $z$  начинает превышать 1. При этом число состояний в зоне разрешенных энергий уменьшается на одно и появляется поверхностное состояние, которому соответствует комплексное решение. Используя уравнение для  $\theta$  (4.2.15), можно определить величину  $\xi$ :

$$z = \operatorname{ch} \xi + (i \operatorname{sh} \xi)(-i \operatorname{cth} N \xi) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \operatorname{ch} \xi + \operatorname{sh} \xi = e^\xi. \quad (4.2.26)$$

Видно, что  $\xi > 0$  и тем больше, чем больше  $z$ , или чем сильнее притяжение электрона к концу цепочки. Энергию, соответствующую этому состоянию, можно вычислить из (4.2.11). Подставляя в него  $\theta = i\xi$ , получим:

$$E = \alpha + 2\beta \operatorname{cose} \xi = \alpha + 2\beta \operatorname{ch} \xi. \quad (4.2.27)$$

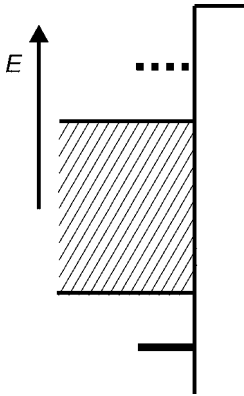


Рис. 4.10

При сильном изменении на поверхности потенциала появляются разрешенные уровни либо ниже, либо выше области зоны разрешенных состояний

Поскольку  $\alpha$  и  $\beta$  отрицательны, а  $\operatorname{ch}x \geq 1$  всегда, то энергия ПС оказывается ниже зоны разрешенных состояний (сплошная линия на рис. 4.10). И чем сильнее связан электрон с концевым атомом, тем глубже расположен его уровень. Если вернуться к волновой функции (уравнение (4.2.25)), то видно, что чем больше  $|\alpha - \alpha'|$ , тем сильнее локализовано состояние на поверхности.

Уменьшение притяжения электрона к концевому атому, т. е. отталкивание его от поверхности, также при  $|z| > 1$  приводит к появлению ПС, но в этом случае оно располагается *выше* зоны разрешенных состояний (штриховая линия на рис. 4.10).

Наличие поверхности может, конечно, привести к изменению потенциала не только на атоме с  $n = 0$ , но и на нескольких ближайших к поверхности. В этом случае область измененного потенциала оказывается более протяженной, соответственно увеличивается и область локализации электронов. В таких случаях говорят о *приповерхностных состояниях*.

Таким образом, *физической причиной* возникновения ПС является *изменение потенциала* для электрона на поверхности, что и приводит к локализации электрона в этой области. Это *поверхностные состояния Тамма*.

Результаты, полученные для одномерной цепочки, могут быть обобщены на случай трехмерного кристалла. Если представить его состоящим из  $n$  цепочек, где  $n$  — поверхностная концентрация атомов, то на каждой из них появляется поверхностное состояние. Поскольку расстояния между ними не велики, то эти состояния взаимодействуют друг с другом, что, конечно, отразится на энергии этих состояний. Но главное, это может привести к образованию *зоны поверхностных состояний*. Она, вообще говоря, не обязательно полностью заполнена. Если же она занята частично, то возможна поверхностная проводимость по этой зоне.

### 4.3. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ШОКЛИ

Изменение потенциала на поверхностном атоме не единственная причина появления ПС. В некоторых случаях возможно возникновение локализованных на поверхности состояний и при одинаковом значении кулоновского и резонансного интегралов у всех атомов, включая и поверхностный. Это было показано У. Б. Шокли [191]. Он рассмотрел одномерную цепочку из 8 атомов, расположенных на расстоянии  $a$  друг от друга. Ход потенциала приведен на рисунке 4.11. Важно, что форма потенциала и постоянная  $a$  предполагаются неизменными вдоль цепочки вплоть до ее краев. Этим отличается модель Шокли от случая, рассмотренного Таммом (п. 4.2). Для

Рис. 4.11  
В модели Шокли потенциал не отличается от объемного вплоть до поверхности [191]

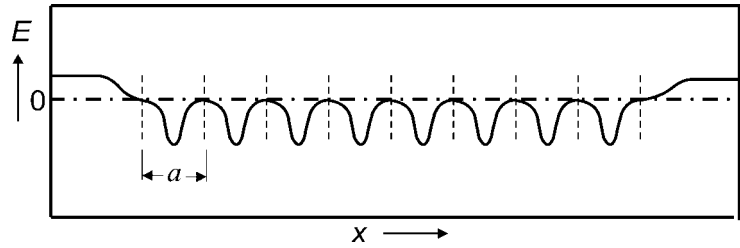
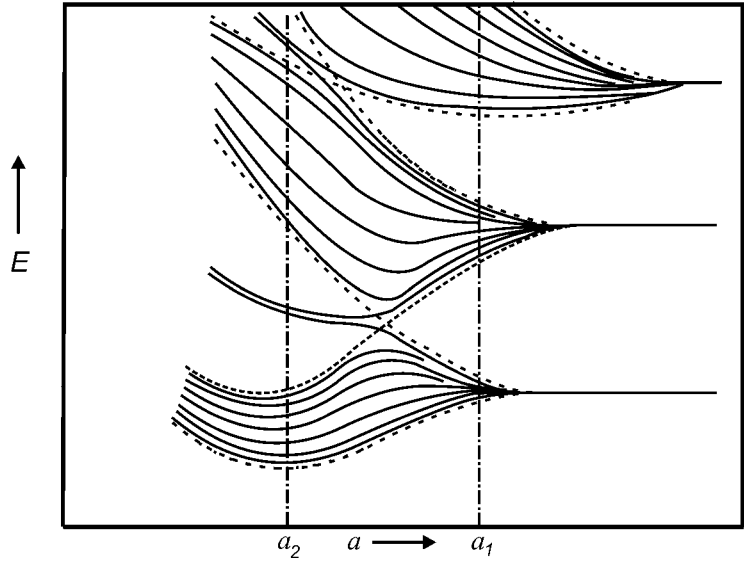


Рис. 4.12  
Электронная структура в случае цепочки из 8 атомов в зависимости от расстояния между атомами [182]



такой модельной системы можно рассчитать спектр электронных состояний при любом значении  $a$ . Волновую функцию Шокли представил состоящей из двух частей:

$$\psi(x) = c_1 g(x) + ic_2 u(x), \quad (4.3.1)$$

где  $g(x)$  — четная функция, а  $u(x)$  — нечетная. Если проводить аналогию с атомными орбиталями, то четная есть аналог  $s$ -орбитали, а нечетная —  $p$ -орбитали. Используя волновую функцию в таком виде, Шокли рассчитал энергию состояний в зависимости от расстояния между атомами  $a$ .

При больших расстояниях, когда практически отсутствует взаимодействие между атомами, электронные состояния представляют собой набор дискретных уровней, характерных для свободного атома (рис. 4.12). При сближении атомов (например, при  $a = a_1$ ) уровни смещаются и расширяются вследствие начинающегося взаимодействия. Расширения уровней требует принцип неопределенности: становится заметным среднее время, которое электрон проводит у «чужих» атомов. При дальнейшем уменьшении  $a$  уровни могут пересечься. Если нижние состояния атома соответствуют  $s$ - и  $p$ -состояниям, то пересечение означает, что с энергетической точки зрения они эквивалентны. Электрону безразлично, на каком из них ему находиться.

Происходит *sp*-гибридизация. При еще меньших расстояниях происходит разделение уровней на две зоны. Нижняя соответствует связывающим состояниям, а верхняя — антисвязывающим. Это тот же результат, что получается и в случае бесконечной цепочки, но есть отличие. В момент разделения от зон отщепляется по одному уровню, причем волновые функции, соответствующие этим состояниям локализованы на поверхности. Естественно приписать эти состояния орбиталам атомов, находящихся на концах цепочки и не участвующим в связи, т. е. «*оборванными*», или «*болтающимся*», связям.

Качественно понятно, а количественные расчеты это подтверждают, что  $\psi$  электронов, соответствующих этим состояниям, экспоненциально затухают при удалении от края цепочки. Такие состояния называют *поверхностными состояниями Шокли*. Состояния Шокли можно интерпретировать как свободные валентности, появляющиеся в результате раскалывания кристалла. Существенно, что никакого изменения потенциала на поверхности для их возникновения не требуется. Они возникают в тех случаях, когда имеются расположенные на небольшом расстоянии друг от друга по крайней мере две энергетические зоны. В этом состоит отличие этих ПС от поверхностных состояний Тамма. Последние возникают только в том случае, когда отдельные зоны разрешенных состояний находятся далеко друг от друга и когда имеется существенное изменение потенциала на поверхности [192]. ПС Шокли очень чувствительны к изменению потенциала и достаточно легко смещаются к границам зон разрешенных состояний, что приводит к делокализации электронов и их исчезновению [193].

До сих пор речь шла о поверхностях идеальных кристаллов с безупречно правильным строением решетки. Между тем, на реальной поверхности обязаны присутствовать дефекты, дислокации, возможно наличие адсорбированных частиц. Это приводит к изменению потенциала в поверхностной области, а также к изменению связей между частицами. Результатом таких изменений может быть как изменение энергии уровней ПС, так и их появление или исчезновение.

#### 4.4. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ. ПРИБЛИЖЕНИЕ ПОЧТИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Локализация электронов около ионного остова или на связи между атомами не является обязательным условием существования ПС. Они могут возникать и в металлах, связь в которых осуществляется за счет обобществленных электронов. В этом можно убедиться, используя приближение почти свободных электронов [194]. Такое приближение широко используется в теории металлов для бесконечного кристалла и получающиеся при этом результаты хорошо известны. В чем заключается это приближение?

Рассмотрим металл, находящийся в области  $z \leq z_0$ , где начало координаты  $z$  совпадает с положением ядра поверхностного атома (рис. 4.13). Положение поверхности трудно определить точно, ясно только, что  $0 \leq z_0 \leq a/2$ .



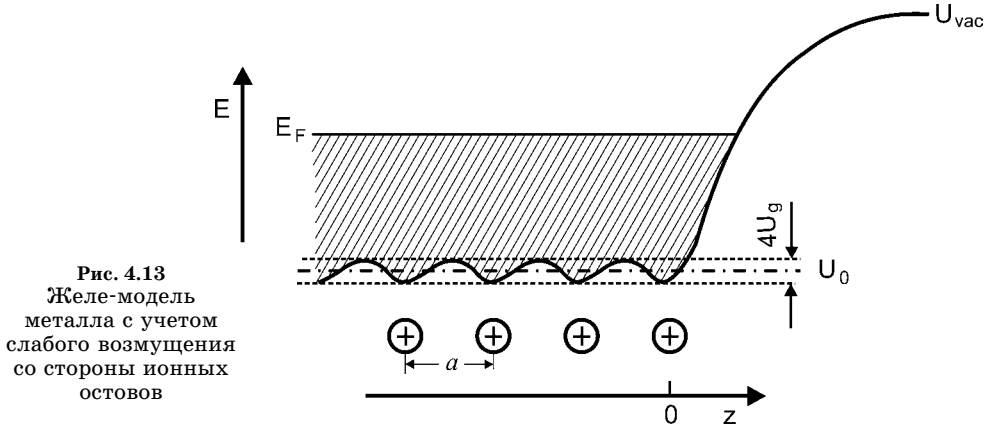


Рис. 4.13  
Желе-модель  
металла с учетом  
слабого возмущения  
со стороны ионных  
остовов

Будем считать, что электроны являются почти свободными, их потенциальная энергия  $U(z)$  лишь слабо зависит от координаты в объеме металла. Рассмотрение проведем в рамках одноэлектронного приближения.

Начнем со случая бесконечного металла. При сделанных выше предположениях можно найти одноэлектронные волновые функции  $\psi$ , решив уравнение Шредингера. В одномерном случае оно записывается следующим образом:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} + U(z) \right] \psi(z) = E \psi(z), \quad (4.4.1)$$

где использованы атомные единицы  $\hbar = m = e = 1$ . Поскольку вариации  $U(z)$  малы, то можно воспользоваться разложением потенциала в ряд Фурье по векторам обратной решетки  $g$ , в котором можно ограничиться первыми двумя членами:

$$U(z) = U_0 + 2U_g \cos gz = U_0 + 2U_g \cos \frac{2\pi}{a} z, \quad (4.4.2)$$

где двойка в коэффициенте перед вторым членом разложения введена для удобства дальнейших вычислений. Кроме того, выберем отсчет энергии так, чтобы  $U_0 = 0$ . В случае  $U_g = 0$  (возмущение отсутствует) решение хорошо известно: волновая функция представляет собой плоскую волну  $\psi = \exp(ikz)$ , где  $k$  — волновое число. При наличии слабого возмущения можно воспользоваться хорошо разработанной в квантовой механике теорией возмущений, из которой следует, что волновая функция и собственное значение энергии могут быть записаны в следующем виде:

$$\begin{aligned} \psi_k &= e^{ikz} + \frac{|U_g| e^{i(k-g)z}}{k^2 - (k-g)^2}, \\ E &= \frac{1}{2} k^2 - \frac{U_g^2}{k^2 - (k-g)^2}. \end{aligned} \quad (4.4.3)$$

Решение справедливо, если конец волнового вектора далеко отстоит от плоскости брегговского отражения, т. е. в одномерном случае его величина

далека от значений  $\pm\pi/a$ ,  $\pm 2\pi/a$ ,  $\pm 3\pi/a$  и т. д. Однако оно не годится у краев зон при  $k \rightarrow \pi/a$ . Поскольку  $g = 2\pi/a$ , то знаменатель оказывается малым и преобладающее значение приобретает в (4.4.3) второй член, что противоречит приближению о слабом возмущении. Кроме того, состояния свободных электронов с волновым вектором, отличающимся на величину  $g$ , имеют почти одинаковую энергию, т. е. оказываются вырожденными. В этом случае необходимо использовать уже вырожденную теорию возмущения, т. е. искать решение в виде

$$\psi_k = c_1 e^{ikz} + c_2 e^{i(k-g)z}. \quad (4.4.4)$$

Подставим  $\psi_k$  в уравнение Шредингера:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} + U_g e^{igz} + U_g e^{-igz} \right] (c_1 e^{ikz} + c_2 e^{i(k-g)z}) = E(c_1 e^{ikz} + c_2 e^{i(k-g)z}), \quad (4.4.5)$$

или

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} c_1 k^2 e^{ikz} + \frac{1}{2} c_2 (k-g)^2 e^{i(k-g)z} + \\ & + U_g (c_1 e^{i(k+g)z} + c_1 e^{i(k-g)z} + c_2 e^{ikz} + c_2 e^{i(k-2g)z}) = \\ & = (c_1 e^{ikz} + c_2 e^{i(k-g)z}) E. \end{aligned} \quad (4.4.6)$$

Умножая это уравнение сначала на  $e^{-ikz}$ , а затем на  $e^{-i(k-g)z}$  и интегрируя по всему пространству, получаем после сокращения на объем систему уравнений:

$$\begin{cases} c_1 \left( \frac{1}{2} k^2 - E \right) + c_2 U_g = 0, \\ c_1 U_g + c_2 \left( \frac{1}{2} (k-g)^2 - E \right) = 0. \end{cases} \quad (4.4.7)$$

Система имеет решение, если определитель равен нулю:

$$\left( \frac{1}{2} k^2 - E \right) \left( \frac{1}{2} (k-g)^2 - E \right) - U_g^2 = 0. \quad (4.4.8)$$

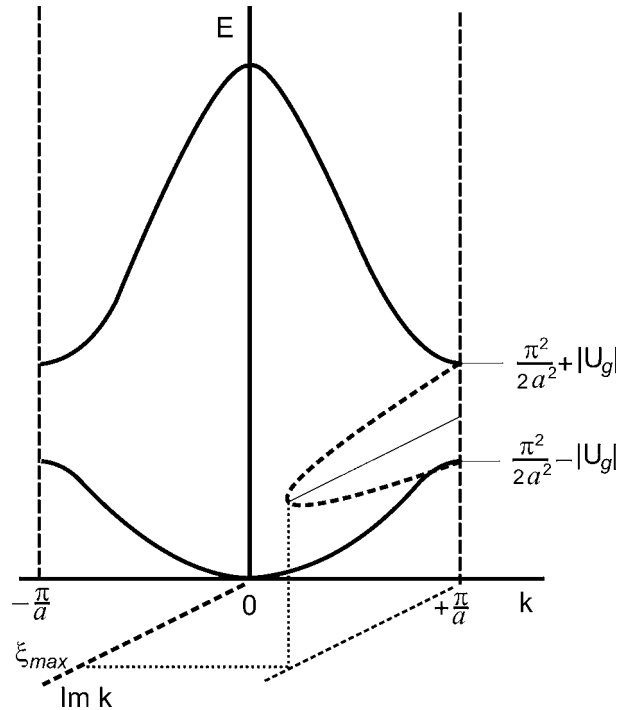
В результате получаем квадратное уравнение относительно  $E$ , решение которого:

$$E = \frac{1}{4} \left\{ k^2 + (k-g)^2 \pm \sqrt{[k^2 - (k-g)^2]^2 + 16U_g^2} \right\}. \quad (4.4.9)$$

На границе зоны при  $k_{\text{гран}} = \pi/a$  имеем, поскольку  $g = 2\pi/a$ :

$$E_{\pm} = \frac{1}{4} \left( \frac{2\pi^2}{a^2} \pm 4|U_g| \right) = \frac{k_{\text{гран}}^2}{2} \pm |U_g|. \quad (4.4.10)$$

Таким образом, приходим к хорошо известному результату: разрешенные состояния разделены запрещенной зоной с шириной  $2|U_g|$  (рис. 4.14).



**Рис. 4.14**  
Наличие модулированного хода потенциала приводит к появлению на краях зоны Бриллюэна запрещенной зоны, в пределах которой возможно появление поверхностных состояний

Собственные волновые функции, соответствующие этим значениям  $E$ , получаются из (4.4.4), (4.4.7) и (4.4.10):

$$\frac{c_2}{c_1} = -\frac{\frac{1}{2}k_{\text{гран}}^2 - E_{\pm}}{U_g} = -\frac{-(\pm|U_g|)}{U_g} = \pm \frac{|U_g|}{U_g}, \quad (4.4.11)$$

$$\Psi_{\pm}(z) = c_1 \left( e^{i\left(\frac{\pi}{a}\right)z} \pm \frac{|U_g|}{U_g} e^{-i\left(\frac{\pi}{a}\right)z} \right)$$

и представляют собой стоячие волны. При  $U_g < 0$  волновая функция нижней зоны (соответствующей значению  $E_-$ ) — косинус, а верхней — синус. Это означает, что  $\psi_{\pm}(z)$  имеет максимальное значение в точках расположения атомов и равно нулю в середине между ними. Другими словами, электронная плотность концентрируется в местах расположения ионных остовов и имеет узел в середине между атомами, т. е. напоминает  $s$ -орбиталь атома. В свою очередь  $\psi_{+}(z)$  имеет узел в центре атома, что характерно для функций, имеющих  $p$ -характер. При  $U_g > 0$  ситуация меняется на противоположную. Волновая функция нижнего состояния есть синус, а верхнего — косинус. Такая зонная структура называется инверсной, поскольку в этом случае ситуация отличается от нормальной. В нормальном случае волновая функция, соответствующая нижнему энергетическому состоянию четна, а верхнего — нечетна.

Из вида волновой функции (4.4.11) следует, что в случае бесконечного кристалла возможны только вещественные значения  $k$ . В противном случае

величина  $\psi(z)$  принимала бы бесконечно большое значение при больших  $z$ , что не разумно. Это ограничение на величину  $k$  снимается в случае конечно-го кристалла. Положим, например,

$$k = \frac{\pi}{a} - i\xi \quad (4.4.12)$$

и убедимся, что это значение может привести к физически разумному результату. Для этого подставим такое значение  $k$  в выражение для энергии (4.4.9):

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{4} \left\{ \left( \frac{\pi}{a} - i\xi \right)^2 + \left( \frac{\pi}{a} + i\xi \right)^2 \pm \sqrt{\left[ \left( \frac{\pi}{a} - i\xi \right)^2 - \left( \frac{\pi}{a} + i\xi \right)^2 \right]^2 + 16U_g^2} \right\} = \\ &= \frac{1}{4} \left\{ \frac{2\pi^2}{a^2} - 2\xi^2 \pm \sqrt{16U_g^2 - 16\frac{\pi^2}{a^2}\xi^2} \right\} = \frac{\pi^2}{2a^2} - \frac{\xi^2}{2} \pm \sqrt{U_g^2 - \frac{\pi^2}{a^2}\xi^2}. \end{aligned} \quad (4.4.13)$$

Таким образом, главное требование — реальность значения энергии — выполняется, если

$$|\xi| \leq \frac{a}{\pi} |U_g|. \quad (4.4.14)$$

Из уравнения, полученного для  $E$ , можно найти  $\xi$  как функцию энергии. Преобразуя (4.4.13), получаем

$$\left( E - \frac{\pi^2}{2a^2} + \frac{\xi^2}{2} \right)^2 = U_g^2 - \frac{\pi^2}{a^2} \xi^2, \quad (4.4.15)$$

или

$$\xi^2 = 2 \left\{ - \left( E + \frac{\pi^2}{2a^2} \right) \pm \sqrt{\left( E + \frac{\pi^2}{2a^2} \right)^2 - \left[ \left( E - \frac{\pi^2}{2a^2} \right)^2 - U_g^2 \right]} \right\}. \quad (4.4.16)$$

Поскольку по определению  $\xi$  — реальная величина, то перед корнем возможен только плюс. Следовательно,

$$\xi = \pm \sqrt{2} \left( -E - \frac{\pi^2}{2a^2} + \sqrt{U_g^2 + \frac{2\pi^2}{a^2} \varepsilon} \right)^{1/2}. \quad (4.4.17)$$

Легко видеть, что  $\xi$  не может иметь любой знак. Подставим (4.4.12) в выражение для волновой функции (4.4.4):

$$\psi_k = c_1 e^{i\left(\frac{\pi}{a} - i\xi\right)z} + c_2 e^{i\left(\frac{\pi}{a} - i\xi - \frac{2\pi}{a}\right)z} = e^{\xi z} \left( c_1 e^{i\frac{\pi}{a}z} + c_2 e^{-i\frac{\pi}{a}z} \right). \quad (4.4.18)$$

При нашем выборе координат (металл располагается в области  $z < z_0$ ) волновая функция будет ограничена, только если  $\xi > 0$ . Из полученного выражения следует еще один важный результат. Волновая функция имеет наибольшее значение на поверхности и затухает в объеме, причем тем быстрее, чем больше величина  $\xi$ .

Легко убедиться, что при значениях  $E$ , соответствующих краям зон,  $\xi = 0$  и, следовательно,  $\xi$  достигает максимального значения около середины запрещенной зоны (рис. 4.14). Действительно, при

$$E_{\pm} = \frac{\pi^2}{2a^2} \pm U_g \quad (4.4.19)$$

имеем

$$\xi_{\pm} = \sqrt{2} \left( -\frac{\pi^2}{a^2} \mp U_g + \sqrt{\left( \frac{\pi^2}{a^2} \pm U_g \right)^2} \right)^{1/2} = 0. \quad (4.4.20)$$

Определить значение  $E^*$ , соответствующее  $\xi_{\max}$ , можно приравняв нулю производную. В результате получаем

$$E^* = \frac{\pi^2}{2a^2} - \frac{U_g^2}{(2\pi^2/a^2)}. \quad (4.4.21)$$

Учитывая малость величины  $U_g$ , имеем, что экстремальное значение  $\xi$  достигается при энергии, примерно соответствующей середине запрещенной зоны. При этом

$$\xi_{\max} = \sqrt{2} \left( -\frac{\pi^2}{2a^2} + \frac{U_g^2}{(2\pi^2/a^2)} - \frac{\pi^2}{2a^2} + \sqrt{\frac{\pi^4}{a^4}} \right)^{1/2} = \frac{|U_g|}{(\pi/a)}. \quad (4.4.22)$$

Такая зависимость  $\xi$  от энергии приводит нас к такому же заключению, что и в п. 4.2 при рассмотрении ограниченного кристалла в приближении сильной связи. Из (4.4.18) видно, что амплитуда волновой функции имеет максимальное значение около поверхности и быстро (экспоненциально) уменьшается при удалении от нее. Причем, чем больше  $\xi$ , а следовательно, чем дальше по энергии отстоит поверхностное состояние от края разрешенной зоны, тем выше «скорость» этого затухания.

Для упрощения дальнейшего анализа несколько преобразуем (4.4.18), для чего введем обозначение

$$\frac{c_2}{c_1} \equiv \exp(-2i\chi), \quad (4.4.23)$$

где  $\chi$  — константа, величина которой должна находиться в интервале от 0 до  $\pi$ . Полезно представить экспоненту в виде суммы реальной и мнимой частей:

$$\begin{aligned} \exp(-2i\chi) &= \frac{E - \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{a} - i\xi \right)^2}{U_g} = \frac{E - \frac{\pi^2}{2a^2} + \frac{\xi^2}{2}}{U_g} + i \frac{\pi\xi}{U_g a} = \\ &= \pm \frac{1}{U_g} \sqrt{U_g^2 - \frac{\pi^2 \xi^2}{a^2}} + i \frac{\pi\xi}{U_g a}. \end{aligned} \quad (4.4.24)$$

Здесь было использовано (4.4.7), а также соотношение (4.4.15). Из полученного выражения следует:

$$\begin{aligned} \sin 2\chi &= -\frac{\pi\xi}{U_g a}, \\ \cos 2\chi &= \pm \frac{1}{U_g} \sqrt{U_g^2 - \frac{\pi^2 \xi^2}{a^2}}. \end{aligned} \quad (4.4.25)$$

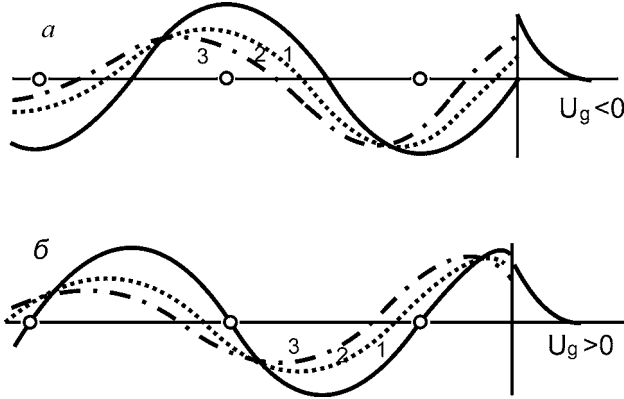


Рис. 4.15

Стыковка волновых функций при  $z_0 = a/2$  в случаях  $U_g < 0$  (а) и  $U_g > 0$  (б).  
Номера кривых соответствуют возрастающей энергии

Как отмечалось выше, интерес представляет только случай  $\xi > 0$ . Поэтому искомое значение  $\chi$  зависит от знака  $U_g$ . При  $U_g < 0$  синус положителен, и решение должно находиться в первом квадранте:  $0 \leq \chi \leq \pi/2$ . При положительном значении  $U_g$   $\chi$  должно иметь величину в интервале от  $\pi/2$  до  $\pi$ .

Используя введенное выше обозначение, для волновой функции имеем из (4.4.18):

$$\psi = c_1 e^{\xi z} e^{-i\chi} \left[ e^{i\left(\frac{\pi}{a}z + \chi\right)} + e^{-i\left(\frac{\pi}{a}z + \chi\right)} \right] = 2c_1 e^{\xi z} e^{i\chi} \cos\left(\frac{\pi}{a}z + \chi\right). \quad (4.4.26)$$

Видно, что  $\psi$  представляет собой затухающую в объем осциллирующую функцию, имеющую сдвиг фазы, величина которого  $\chi$  зависит от  $\xi$ . На рисунке 4.15 схематически изображено поведение такой функции для различных энергий или, что то же самое, для разных величин фазового сдвига.

Однако пока решение найдено лишь в области пространства, занимаемого металлом. Далее необходимо найти собственную волновую функцию в вакууме ( $\psi_{vac}(z)$ ) и добиться ее непрерывности, а также непрерывности ее производной по координате на границе кристалла. Это равносильно требованию непрерывности в точке  $z_0$  логарифмической производной  $\psi$ :

$$\left. \frac{d \ln \psi}{dz} \right|_{z_0} = \left. \frac{d \ln \psi_{vac}}{dz} \right|_{z_0}. \quad (4.4.27)$$

Волновая функция в вакууме известна, если считать потенциальный барьер на поверхности прямоугольным. При величине потенциала в вакууме, равном  $U_{vac}$ , имеем:

$$\psi_{vac}(z) = c_{vac} e^{-\sqrt{2(U_{vac} - E)}z}, \quad z \geq z_0. \quad (4.4.28)$$

Схематически  $\psi_{vac}$  приведена на рисунке 4.15.

Подставляя (4.4.26) и (4.4.28) в (4.4.27), после элементарных вычислений получаем:

$$\left. \frac{d}{dz} \left( +\xi z + \ln \cos \left( \frac{\pi}{a} z + \chi \right) \right) \right|_{z_0} = \left. \frac{d}{dz} \left( -\sqrt{2(U_{vac} - E)} z \right) \right|_{z_0}, \quad (4.4.29)$$

$$\xi + \sqrt{U_{vac} - E} = \frac{\pi}{a} \operatorname{tg} \left( \frac{\pi}{a} z_0 + \chi \right).$$

Для дальнейшего анализа необходимо определиться с положением поверхности. Допустим сначала, что поверхность располагается при  $z_0 = a/2$ , т. е. проходила бы между атомами, если бы цепочка была бесконечной. Это соответствует рассмотренному Шокли случаю неизменности потенциала вплоть до поверхности. При таком предположении имеем:

$$\xi + \sqrt{2(U_{vac} - E)} = -\frac{\pi}{a} \operatorname{ctg} \chi. \quad (4.4.30)$$

Левая часть полученного выражения представляет собой сумму положительных величин. Уравнение имеет решение только в том случае, если  $\chi$  находится во втором квадранте, где котангенс отрицателен. Как говорилось выше, при  $\xi > 0$   $\chi$  может иметь эти значения только в случае  $U_g > 0$ . Причем решение возможно всегда, поскольку правая часть уравнения (4.4.30) может иметь любую положительную величину.

Качественно понять причину появления разрешенного состояния в запрещенной зоне, локализованного на поверхности, можно следующим образом. Как уже говорилось выше, при  $U_g < 0$  волновая функция нижней зоны пропорциональна косинусу и имеет нулевое значение в промежутке между атомами. Напротив, при  $U_g > 0$  волновая функция на поверхности имеет значение близкое к максимальному. Воздействие обрыва решетки велико, и высока вероятность образования разрешенного состояния в запрещенной зоне. Качественно в этом же можно убедиться, построив решения для ряда значений  $\chi$  при  $U_g < 0$  и  $U_g > 0$  (рис. 4.15). Видно, что в последнем случае возможна стыковка кривизны  $\psi$  и кривизны затухающей  $\psi_{vac}$ . Такое состояние является поверхностным состоянием Шокли, поскольку ситуация соответствует случаю неизменности хода потенциала вплоть до поверхности (рис. 4.4).

Если же поверхность располагается при  $z_0 = 0$ , то ситуация прямо противоположна описанной выше. Вместо (4.4.30) имеем

$$\xi + \sqrt{2(U_{vac} - E)} = -\frac{\pi}{a} \operatorname{tg} \chi. \quad (4.4.31)$$

Можно ожидать появления поверхностных состояний при  $U_g < 0$ . В этом случае потенциал, в котором находится электрон в области концевго атома значительно отличается от имеющегося в остальной части цепочки. Это соответствует поверхностным состояниям Тамма.

### 4.5. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С СИЛАМИ ЗЕРКАЛЬНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Еще одной причиной появления локализованных на поверхности твердых тел электронных состояний может быть наличие взаимодействия электрона, находящегося в вакууме, с поверхностью твердого тела [195]. Приближенно взаимодействие электрона с поверхностью металла может быть описано с помощью закона сил зеркального изображения. Электрон притягивается к поверхности, и его потенциальная энергия определяется следующим выражением:

$$U(z) = -\frac{e^2}{4z}. \tag{4.5.1}$$

С другой стороны, если в твердом теле имеется запрещенная зона, расположенная выше уровня Ферми, то электрон выталкивается соответствующим потенциалом из твердого тела. В результате возникает потенциальная яма, в которой возможно существование разрешенных электронных состояний (рис. 4.16). Ширина ямы сравнима с длиной волны электрона. Это приводит к появлению спектра разрешенных для электрона дискретных состояний.

Для определения возможных энергетических состояний будем искать волновую функцию  $\psi$  в виде суперпозиции плоских волн, движущихся в промежутке между барьерами (рис. 4.17). Пусть электрон движется слева направо. Если поверхность располагается при  $z = 0$ , то

$$\psi_1 \sim e^{ikz}. \tag{4.5.2}$$

Достигнув барьера, образованного потенциалом сил зеркального изображения, волна отражается и продолжает движение уже справа налево. При этом может измениться амплитуда (пусть коэффициент отражения  $\rho_B$ ) и фаза на величину  $\phi_B$ . Таким образом, для этой волны имеем

$$\psi_2 \sim \rho_B e^{i[\phi_B + k(L+L-z)]z} = \rho_B e^{i[\phi_B + k(2L-z)]z}, \tag{4.5.3}$$

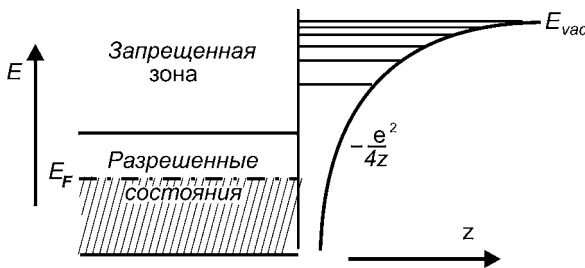


Рис. 4.16

У поверхности при наличии запрещенной зоны образуется потенциальная яма, в которой возможно возникновение системы дискретных уровней

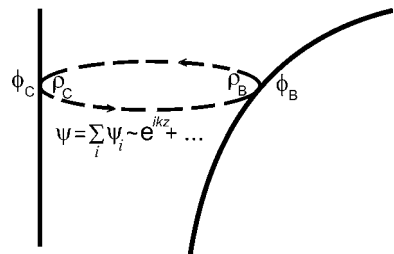


Рис. 4.17

Волна, достигнув границы потенциальной ямы, отражается. При этом изменяются ее амплитуда  $\rho$  и фаза  $\phi$



где  $L$  — расстояние между барьерами, а  $(2L - z)$  — общее пройденное волной расстояние. Волна вновь отражается на барьере слева. Но коэффициент отражения и сдвиг фазы отличаются, поскольку формы барьеров слева и справа различны. Поэтому для волны, вновь распространяющейся слева направо, имеем:

$$\Psi_3 \sim \rho_B \rho_C e^{i[\phi_B + \phi_C + k(2L+z)]}. \quad (4.5.4)$$

Продолжая таким же образом, имеем:

$$\Psi_4 \sim \rho_B^2 \rho_C e^{i[2\phi_B + \phi_C + k(4L-z)]}, \quad (4.5.5)$$

$$\Psi_5 \sim \rho_B^2 \rho_C^2 e^{i[2\phi_B + 2\phi_C + k(4L+z)]}. \quad (4.5.6)$$

В итоге получаем, что волновая функция электрона, находящегося в промежутке между барьерами, должна иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} \Psi = \sum_i \Psi_i \sim e^{ikzz} + \rho_B e^{i[\phi_B + k(2L-z)]} + \rho_B \rho_C e^{i[\phi_B + \phi_C + k(2L+z)]} + \\ + \rho_B^2 \rho_C e^{i[2\phi_B + \phi_C + k(4L-z)]} + \rho_B^2 \rho_C^2 e^{i[2\phi_B + 2\phi_C + k(4L+z)]} + \dots, \end{aligned} \quad (4.5.7)$$

или

$$\Psi \sim (e^{ikz} + \rho_B e^{i[\phi_B + 2kL]} \cdot e^{-ikz}) \sum_{m=0} \rho_B^m \rho_C^m e^{im[\phi_B + \phi_C + 2kL]}. \quad (4.5.8)$$

Бесконечная сумма представляет собой геометрическую прогрессию. Таким образом,

$$\Psi \sim \frac{e^{ikz} + \rho_B e^{i[\phi_B + 2kL]} e^{-ikz}}{1 - \rho_B \rho_C e^{im[\phi_B + \phi_C + 2kL]}}. \quad (4.5.9)$$

Нормировка такой волновой функции дает нулевое значение за исключением только одного случая — случая, когда знаменатель равен нулю. Это возможно только при выполнении следующих условий:

$$\rho_B = \rho_C = 1, \quad \phi_B + \phi_C + 2kL = 2\pi n, \quad (4.5.10)$$

где  $n$  — целое число. Если они выполняются, то для электрона имеются разрешенные состояния.

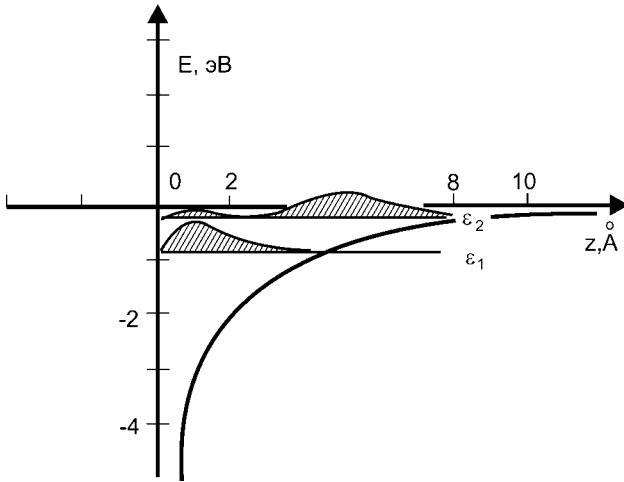
Электронные состояния образуют набор уровней, аналогичный серии Ридберга, которые могут быть пронумерованы в соответствии с величиной квантового числа  $n$ . Их энергия может быть определена из выражения

$$E = E_{vac} - \frac{0,85}{(n+a)^2} \text{ эВ}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (4.5.11)$$

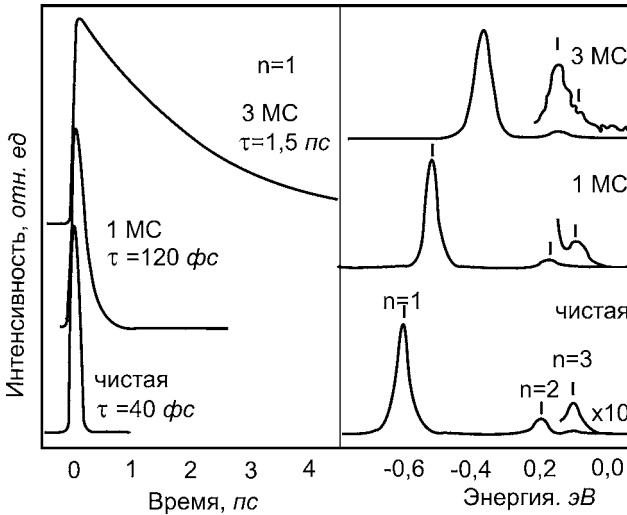
Величину  $a$  называют *квантовым дефектом*:

$$a = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\phi_C}{\pi} \right). \quad (4.5.12)$$

Он имеет значение в пределах от 0 до 0,5.



**Рис. 4.18**  
 Распределение электронной плотности на нижних уровнях ПС, возникших вследствие наличия сил зеркального изображения [196]



**Рис. 4.19**  
 Зависимость фотоэмиссионного тока из поверхностных состояний от времени после их заполнения первичным импульсом света в случае чистой поверхности Cu(001) и адсорбции на ней Ar. Справа — энергетические спектры для этих систем.  $\tau$  — время жизни электрона в ПС [197]

Особенностью ПС такого рода является локализация электронной плотности преимущественно вне кристалла. На рисунке 4.18 приведены распределения электронной плотности на нижних уровнях таких поверхностных состояний [193]. Видно, что она сосредоточена вне твердого тела, причем их протяженность достигает нескольких ангстрем. В этом заключается основное отличие от ПС Тамма или Шокли, которые локализованы в первом и более глубоких слоях твердого тела. Энергия таких состояний больше энергии уровня Ферми. Поэтому время жизни  $\tau$  электронов на них невелико, оно составляет доли пикосекунд. Тем не менее, этого достаточно, чтобы исследовать энергетическое положение состояний методами двухфотонной электронной эмиссии. На рисунке 4.19 приведены временные и энергетические спектры, полученные для чистой поверхности Cu(001) и при адсорбции на ней слоев Ar [197]. Наличие диэлектрического слоя приводит к затрудне-

нию обмена электронами между металлом и поверхностным состоянием, располагающимся на границе с вакуумом. Причем, чем толще слой, тем шире потенциальный барьер. Это может на порядки увеличить время жизни электронов на поверхностных состояниях. Одновременно изменяется и их энергетическое положение, поскольку изменяются условия отражения от барьера на поверхности пленки.

#### 4.6. О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ

Наличие поверхности проявляется не только в появлении ПС, но может сказаться и на ширине запрещенной и разрешенной зон [198]. В случае диэлектриков, например, возможна такая ситуация, когда в поверхностной области проводимость имеет металлический характер. Проще всего убедиться в этом можно на примере ионного кристалла, используя классические представления. Это возможно, если предположить, что связь имеет чисто ионный характер.

Рассмотрим ионный кристалл  $MX$ , состоящий из катионов  $M^+$  и анионов  $X^-$ . Как известно, ионные кристаллы имеют широкую (часто  $> 4$  эВ) запрещенную зону. Генетически валентную зону можно связать с анионами, а зону проводимости с катионами. Пусть имеем цепочку, состоящую из чередующихся ионов  $M^+$  и  $X^-$ . При больших расстояниях  $a$  между ионами электронная структура представляет собой набор дискретных уровней, причем энергия электрона на анионе выше, чем на катионе (рис. 4.20). При уменьшении  $a$  начиная с некоторого расстояния становится существенным взаимодействие между ионами, уровень, соответствующий основному состоянию  $M^+$ , повышается, а соответствующий отрицательно заряженному состоянию  $X^-$  — понижается. Начиная с некоторого значения постоянной решетки оказывается более выгодным ионное состояние частиц. Кроме того, вследствие взаимодействия уровни расщепляются в зоны проводимости и валентную.

На поверхности ионы находятся в поле, отличающемся от существующего в объеме. Например, в случае неполярной грани (100) ионного кристалла со структурой каменной соли у анионов ( $X^-$ ) на поверхности отсутствует один

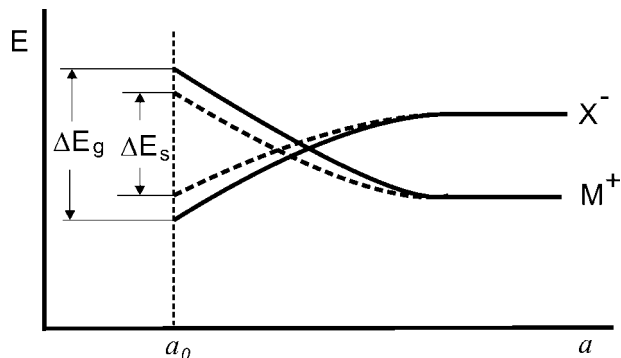


Рис. 4.20

Изменение энергии валентных электронов при уменьшении расстояния между ионами

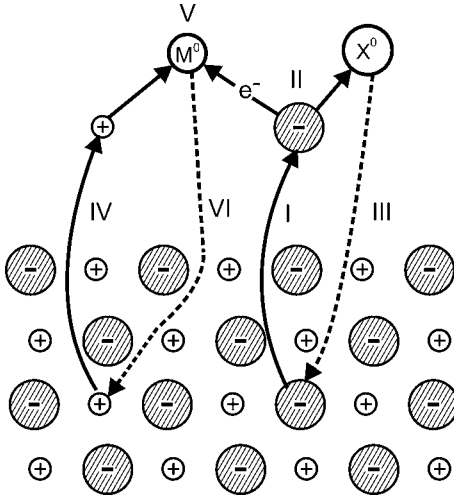


Рис. 4.21  
Термодинамический цикл,  
позволяющий определить энергию,  
необходимую для перехода  
электрона из валентной зоны в зону  
проводимости

из ближайших положительно заряженных ионов. Поле, в котором находится анион, более отрицательно, чем в объеме. Вследствие этого электронное состояние должно иметь более высокую энергию, на энергетической схеме соответствующий уровень должен располагаться выше, чем уровни объемных состояний. В случае катионов такое же рассмотрение приводит к диаметрально противоположному результату. Энергия электронного состояния должна быть ниже состояний, соответствующих зоне проводимости. Перекрывание таких состояний вдоль поверхности может привести к появлению поверхностных зоны проводимости и зоны валентных состояний, разделенных запрещенной зоной с шириной  $\Delta E_g^s$ , отличающейся от объемной.

В рамках классической теории, что оправдано в случае диэлектриков с выраженной ионной связью, величину  $\Delta E_g^s$  можно оценить, используя потенциал Маделунга. Переход электрона в зону проводимости означает, что в кристалле появляются два нейтральных атома:  $M^0$  и  $X^0$ . Энергия, затрачиваемая для этого, как раз и равна ширине запрещенной зоны.

Рассчитаем эту энергию для двух случаев (рис. 4.21): 1)  $M^0$  и  $X^0$  появляются в объеме кристалла; 2)  $M^0$  и  $X^0$  возникают на поверхности твердого тела. В первом случае получим энергию запрещенной зоны в объеме  $\Delta E_g^b$ , во втором — на поверхности  $\Delta E_g^s$ . Ограничимся наиболее простым вариантом. Будем считать, что кристаллическая структура неизменна везде, включая поверхность. Кроме того, положим, что ионы находятся в поле, создаваемом классическими кулоновскими силами окружающих частиц. Начнем с первого случая. Чтобы рассчитать  $\Delta E_g^b$ , проведем следующий термодинамический цикл. На первом шаге удалим анион из кристалла. На это необходимо затратить работу  $W_1 = -E_X$ , где  $E_X$  — энергия связи аниона с решеткой. Считаем, что затраты энергии, требуемые на перемещение иона по кристаллической решетке, при адиабатическом процессе возвращаются решетке после ухода частицы. Величина  $E_X$  при сделанных выше предположениях может быть вычислена как

$$E_X = (-eZ_X)U_X, \quad (4.6.1)$$

где  $-eZ_X$  — заряд аниона;  $U_X$  — потенциал, создаваемый всеми остальными ионами:

$$U_X = \sum_{h,i,j} \frac{q_{hij}}{R_{hij}} \quad (4.6.2)$$

( $q_{hij}$  — заряд иона с координатой  $R_{hij}$ ). Сумма может быть вычислена как

$$\sum_{h,i,j} \frac{q_{hij}}{R_{hij}} = \frac{1}{a} C_X, \quad (4.6.3)$$

где  $C_X$  — число Маделунга. Таким образом,

$$W_1 = -E_X = \frac{eZ_X C_X}{a}. \quad (4.6.4)$$

Следующий шаг цикла состоит в нейтрализации иона, для чего необходимо удалить электрон. На это требуется затратить работу, равную энергии сродства:

$$W_2 = A. \quad (4.6.5)$$

Третий шаг заключается в возвращении нейтрального атома на прежнее место. Поскольку нами не учитывается квантово-механическое взаимодействие, то энергия системы после этого процесса не изменяется, т. е.

$$W_3 = 0. \quad (4.6.6)$$

Проделаем такую же процедуру с положительным ионом  $M^+$ . Рассуждая так же, как на первом шаге, получим

$$W_4 = \frac{eZ_M C_M}{a}, \quad (4.6.7)$$

где  $eZ_M$  — заряд катиона;  $C_M$  — число Маделунга для катиона. ( $C_X$  и  $C_M$  могут отличаться. Это очевидно, например, для соединений типа  $M_2X$ .) Следующий шаг состоит в нейтрализации катиона, для чего используем имеющийся в нашем распоряжении электрон. При этом выделится энергия, равная энергии ионизации:

$$W_5 = -I. \quad (4.6.8)$$

Наконец, вернем нейтральный атом  $M^0$  в кристалл, на что, как и в предыдущем случае, не требуется затрат энергии:

$$W_6 = 0. \quad (4.6.9)$$

В результате проделанного цикла получаем в кристалле два нейтральных атома  $X^0$  и  $M^0$ , что равнозначно переводу электрона из валентной зоны в зону проводимости. Энергия, необходимая для этого, равна сумме затрат на всех этапах нашего цикла. При  $Z = Z_M = Z_X$  имеем

$$(C_X + C_M) \frac{Ze}{a} + A - I = \Delta E_g^b. \quad (4.6.10)$$

Аналогичную операцию можно проделать для ионов, расположенных на поверхности. Конечное выражение будет отличаться только числами Маделунга  $C_X^s$  и  $C_M^s$ :

$$(C_X^s + C_M^s) \frac{Ze}{a} + A - I = \Delta E_g^s. \quad (4.6.11)$$

Легко определить, каково различие между  $C$  и  $C^s$ . Если  $h$  — номер плоскости, параллельной поверхности, то число Маделунга для объема можно представить в следующем виде:

$$C_X = a \left( \sum_{h \leq 0} \frac{q_{hij}}{\bar{R}_{hij}} + \sum_{h > 0} \frac{q_{hij}}{\bar{R}_{hij}} \right), \quad (4.6.12)$$

а на поверхности:

$$C_X^s = a \sum_{h \leq 0} \frac{q_{hij}}{\bar{R}_{hij}}. \quad (4.6.13)$$

Таким образом,

$$C_X - C_X^s = a \sum_{h > 0} \frac{q_{hij}}{\bar{R}_{hij}}. \quad (4.6.14)$$

Т а б л и ц а 4.1

Изменение ширины запрещенной зоны на поверхности ионных соединений [198]

Соединение	$C_s/C$	$\Delta E_g^s/\Delta E_g^b$
CdO	0,96	0,9
ZnO	0,88	0,73
CdS	0,88	0,71
ZnS	0,85	0,65

Вычислив сумму, получим и изменение ширины запрещенной зоны на поверхности. Такие расчеты были проведены для некоторых соединений, имеющих значительную долю ионной связи. Результаты приведены в таблице 4.1. Видно, что за счет этого эффекта может происходить сильное сужение запрещенной зоны.

Экспериментально этот эффект пока не подтвержден. К тому же использованная модель сильно упрощает реальную ситуацию. Реально нет соединений, имеющих чисто ионную связь, не учитывалась релаксация поверхностных атомов, что может значительно изменить ситуацию, и т. п. Но возможность такого эффекта существует, и это надо учитывать при анализе экспериментальных результатов.

## 4.7. ПОВЕРХНОСТНАЯ (ПРОЕКТИРОВАННАЯ) ЗОНА БРИЛЛЮЭНА

Электронный спектр трехмерного бесконечного кристалла, как известно, может быть описан в рамках зонной теории. В этой теории одноэлектронные волновые функции представляют в виде функций Блоха:

$$\psi_{\vec{k}} = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i(\vec{k}\vec{r})), \quad (4.7.1)$$

где  $\vec{k}$  — трехмерный волновой вектор, а функция  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  инвариантна относительно трансляции на любой вектор решетки  $\vec{R}_i$ :

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_i). \quad (4.7.2)$$

Подставив  $\psi$  в таком виде в уравнение Шредингера, можно вычислить соответствующие каждому  $\vec{k}$  значения собственной энергии, т. е. получить

дисперсионные зависимости  $E(\vec{k})$ . Знание этих зависимостей позволяет определить многие характеристики твердого тела.

Анализ получающихся  $E(\vec{k})$  удобно проводить, используя понятие *зоны Бриллюэна*. Зона Бриллюэна — ячейка Вигнера — Зейтца в пространстве импульсов или, что то же самое, в обратной решетке. Физические величины, являющиеся функцией волнового вектора, являются периодической функцией по  $\vec{k}$  с периодом, равным вектору обратной решетки  $\vec{G}$ , т. е. состояния с  $\vec{k}$  и  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$  физически эквивалентны (неразличимы). Это позволяет рассматривать зависимость  $E(\vec{k})$  в пределах только первой зоны Бриллюэна, в которой волновой вектор изменяется в пределах

$$-\frac{\pi}{a} \leq \bar{k}_i \leq \frac{\pi}{a}. \quad (4.7.3)$$

При этом, конечно, уже нет однозначного соответствия между волновым вектором и энергией. Одному значению  $\vec{k}$  будет отвечать бесконечно большое число значений  $E$ , и чтобы получить однозначное соответствие, необходимо каждому набору разрешенных состояний (зоне) присвоить соответствующий индекс. Такая зонная схема называется схемой *приведенных зон Бриллюэна*.

Чтобы продемонстрировать, как выглядит эта схема, рассмотрим металл со свободными электронами, атомы которого кристаллизуются в простую кубическую решетку [199]. Зона Бриллюэна в таких кристаллах также представляет собой куб с ребром длиной  $2\pi/a$  (рис. 4.22). Имеется ряд точек и направлений в ней, которые представляют наибольший интерес. Это связано с тем, что наличие у них элементов симметрии облегчает расчеты. Кроме того, знание дисперсионных зависимостей для основных направлений позволяет достаточно полно описать электронную систему металла, а тем самым и его основные свойства.

Существует некоторая принятая система обозначений таких точек и направлений, которая основана на теории групп. Так, центр с координатами в пространстве импульсов  $(0, 0, 0)$  обозначают  $\Gamma$ . Точка пересечения  $k_x$  с гранью, имеющая координаты  $(\pi/a, 0, 0)$ , — X. С помощью  $\Delta$  обозначают точки с координатами  $(k_x, 0, 0)$  и т. д. Некоторые из таких обозначений приведены на рисунке 4.22.

Определим зависимость  $E(\vec{k})$  для случая  $k_y = k_z = 0$ ,  $0 \leq k_x \leq \pi/a$ , т. е. при изменении  $\vec{k}$  вдоль направления  $[001]$  ( $\Delta$ ) от точки  $\Gamma$  до X. В случае свободных электронов уравнению Шредингера

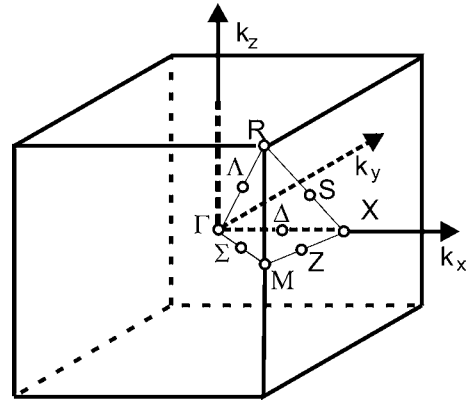


Рис. 4.22

Зона Бриллюэна в случае простого кубического кристалла. Приведено обозначение некоторых точек и направлений, обладающих высокой симметрией

$$-(\hbar^2/2m)\Delta\psi = E\psi, \quad (4.7.4)$$

как известно, удовлетворяет волновая функция

$$\psi = \exp(i(\vec{k} - \vec{G})\vec{r}), \quad (4.7.5)$$

где  $\vec{G}$  — вектор обратной решетки:

$$\vec{G} = \frac{2\pi}{a}(n_1\vec{i}_x + n_2\vec{i}_y + n_3\vec{i}_z), \quad (4.7.6)$$

где  $\vec{i}_x, \vec{i}_y, \vec{i}_z$  — единичные орты;  $n_i$  — любые целые числа. Для удобства будем измерять  $\vec{k}$  в величинах, кратных  $2\pi/a$ :

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(\xi\vec{i}_x + \eta\vec{i}_y + \zeta\vec{i}_z) = \frac{2\pi}{a}(\xi, \eta, \zeta), \quad (4.7.7)$$

где  $\xi, \eta, \zeta$  изменяются в пределах от 0 до 1/2.

Используя (4.7.6) и (4.7.7), из уравнения Шредингера получаем

$$(\hbar^2/2m)(4\pi/a^2)[(\xi - n_1)^2 + (\eta - n_2)^2 + (\zeta - n_3)^2] = E. \quad (4.7.8)$$

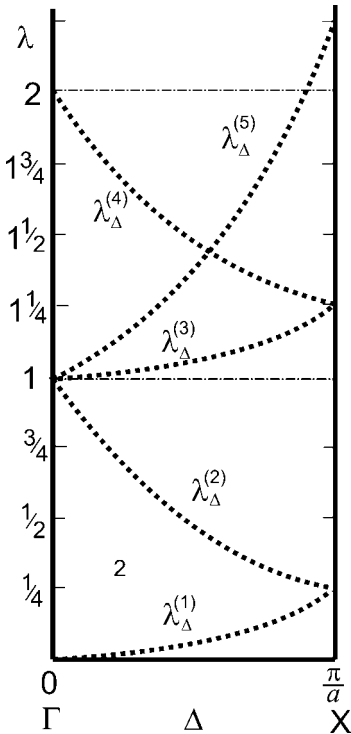


Рис. 4.23  
Энергетические зоны для свободных электронов вдоль оси  $\Delta$  зоны Бриллюэна для простой кубической решетки

Введем для простоты безразмерную величину  $\lambda = 2ma^2E/(4\pi\hbar^2)$ , которая характеризует энергию. Тогда

$$\lambda = [(\xi - n_1)^2 + (\eta - n_2)^2 + (\zeta - n_3)^2]. \quad (4.7.9)$$

Для энергии электронных состояний, соответствующих волновым векторам вдоль оси  $\Delta$  [100], т. е. при  $k_y = k_z = 0$ , имеем:

$$\lambda_\Gamma = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2, \quad (4.7.10a)$$

$$\lambda_\Delta = (n_1 - \xi)^2 + n_2^2 + n_3^2, \quad (4.7.10б)$$

$$\lambda_X = (n_1 - 1/2)^2 + n_2^2 + n_3^2. \quad (4.7.10в)$$

Легко написать аналогичные выражения и в случае других направлений и точек.

Минимальная энергия соответствует точке  $\Gamma$  при  $n = (0, 0, 0)$ , в которой  $\lambda = 0$ . Рассмотрим, как изменяется энергия при движении от этой точки вдоль оси  $\Delta$ . При указанных значениях  $n$  имеем  $\lambda_\Delta^{(1)} = \xi^2$  и  $\lambda_X^{(1)} = 1/4$  (рис. 4.23). Такое же значение  $\lambda_X$  может быть получено и при другом векторе обратной решетки, а именно  $n = (1, 0, 0)$ . В этом случае  $\lambda_\Delta = (1 - \xi)^2$ , а в точке  $\Gamma$  получается значение  $\lambda_\Gamma = 1$ . Следующие энергетические зоны разрешенных для электронов состояний можно получить, используя другие вектора обратной решетки:



$$\lambda_{\Delta}^{(3)} = 1 + \xi^2 \quad \text{при } n = (0, 0, 1), (0, 0, \bar{1}), (0, 1, 0), (0, \bar{1}, 0), \quad (4.7.11a)$$

$$\lambda_{\Delta}^{(4)} = (1 - \xi)^2 + 1 \quad \text{при } n = (1, 1, 0), \quad (4.7.11b)$$

$$\lambda_{\Delta}^{(5)} = \xi^2 + 1 + 1 \quad \text{при } n = (0, 1, 1). \quad (4.7.11c)$$

Существенно, что некоторые из зависимостей вырождены. Так, в частности,  $\lambda_{\Delta}^{(3)}$  вырождена четырехкратно.

Такая простая картина получается для случая свободных электронов. Она усложняется, если учесть наличие в решетке периодического потенциала, вызываемого взаимодействием электронов с остовами ионов. Это приводит к появлению энергетических щелей на границах зон Бриллюэна, понижению кратности вырождения, изменению формы дисперсионных зависимостей и т. д.

Перейдем теперь к кристаллу, ограниченному поверхностью. Очевидно, что, строго говоря, приведенная выше трехмерная теория не применима: по одной из координат (по крайней мере) нарушена трансляционная симметрия. Если кристалл ограничен плоской поверхностью при  $z = 0$ , то трансляционная симметрия сохраняется по координатам  $x$  и  $y$ , т. е. для одноэлектронного потенциала  $V(\mathbf{r})$  справедливо равенство

$$V(\vec{r}) = V(\vec{u} + \vec{z}), \quad (4.7.12)$$

где  $\vec{u}$  — вектор двумерной поверхностной решетки. Это позволяет записать одноэлектронные волновые функции в виде

$$\psi(\vec{r}) = \psi_{k_{\parallel}} \exp(i(\vec{k}_{\parallel}(\vec{x})\vec{u})), \quad (4.7.13)$$

где  $\vec{k}_{\parallel}$  — волновой вектор двумерной решетки, параллельный поверхности. Сведение решеточной симметрии к двум измерениям равносильно тому, что элементарная ячейка кристалла простирается до бесконечности в направлении, перпендикулярном поверхности. Для описания зависимости энергии от волнового числа также можно использовать зону Бриллюэна. Однако в этом случае она в соответствии с размерностью «хорошего» квантового числа  $\vec{k}_{\parallel}$  двумерна. Такая зона называется *поверхностной зоной Бриллюэна* и может быть получена из объемной путем экстраполяции. Рассмотрим, как это происходит в приведенном выше случае кубического кристалла. Если мы начнем расширять элементарную ячейку вдоль оси  $z$ , то тем самым будем «сплющивать» первоначально кубическую зону Бриллюэна, поскольку при этой операции длина грани по оси  $k_z$  в обратном пространстве —  $2\pi/a_z$  — будет уменьшаться. В пределе она будет представлять собой плоский квадрат (рис. 4.24), так называемую «проектированную», или *поверхностную, зону Бриллюэна (ПЗБ)*.

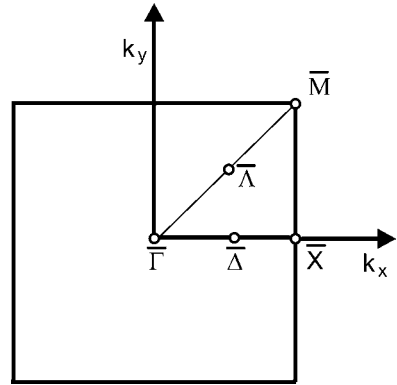


Рис. 4.24  
Поверхностная зона Бриллюэна для случая простого кубического кристалла

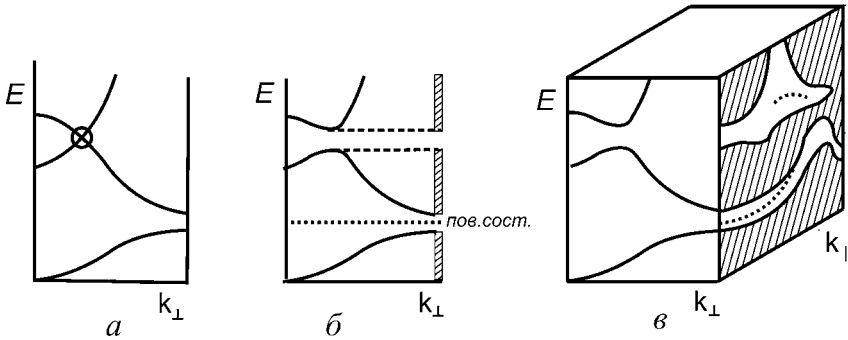


Рис. 4.25

Дисперсионные зависимости в случае одномерной цепочки, указано запрещенное пересечение (принцип «непересечения»),  $k_{\parallel} = \text{const}$  (а); проектирование разрешенных состояний в случае одномерной цепочки (б); проектирование объемных зон на поверхность металла, указано положение поверхностных состояний в запрещенных зонах (в) [1]

Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, над обозначениями соответствующих точек и направлений ставится черта (например,  $\bar{k}_{\perp}$ ). Такое сплющивание не приводит к изменению спектра объемных собственных состояний с различными  $\bar{k}_{\perp}$  и фиксированным  $\bar{k}_{\parallel}$ . На рисунке 4.25а приведены гипотетические дисперсионные зависимости для одномерной цепочки. Если имеется пересечение кривых (выделено кружком), то возможно два варианта. При одинаковой симметрии волновых функций имеет место расталкивание уровней, пересечение невозможно. Если допустить, что это имеет место в данном гипотетическом случае, то получим зависимости, приведенные на рисунке 4.25б. Это проявление так называемого *правила непересечения*. При разной симметрии волновых функций они независимы и могут пересекаться произвольным образом. Результат проектирования для случая одномерной цепочки приведен на рисунке 4.25в. Для фиксированного значения  $\bar{k}_{\parallel}$  существует не одно дискретное собственное значение  $E$ , а некоторый континуум. Континуум возникает вследствие того, что генетически каждый из атомов элементарной ячейки порождает, по крайней мере, одно состояние. Но поскольку в бесконечной по оси  $z$  элементарной ячейке бесконечно и число атомов, то получается сплошной спектр энергетических состояний.

На рисунке 4.25в представлена зонная схема гипотетического металла, в которой произведено проектирование объемных состояний на боковую грань куба. Каждому из состояний, находящихся в заштрихованных областях может быть сопоставлено, по меньшей мере, одно объемное состояние. При некоторых (не обязательно всех)  $\bar{k}_{\parallel}$  могут иметься интервалы энергий, в пределах которых отсутствуют разрешенные для электронов состояния. Это так называемые *относительные запрещенные зоны*. В случае полупроводника или диэлектрика на проекции объемных состояний должен иметься энергетический зазор по всей ПЗБ — *абсолютная запрещенная зона*.

Наряду с этими состояниями, как уже говорилось выше, могут возникать и особые, поверхностные, состояния. Они могут существовать для некоторого интервала значений  $\vec{k}_{\parallel}$  поверхностной зоны Бриллюэна. В этом случае говорят о *зоне поверхностных состояний*. При этом возможны два случая. Если в случае бесконечного кристалла в некотором интервале энергий нет разрешенных состояний *той же симметрии* ни при каком значении  $\vec{k}_{\perp}$ , то электроны на ПС локализованы у поверхности. Их волновые функции экспоненциально затухают при удалении от поверхности как в сторону вакуума, так и в сторону объема (рис. 4.26а). Эти состояния называются *связанными поверхностными состояниями*, а соответствующие им энергетические уровни — *связанными поверхностными уровнями*. Если эти ПС образуют энергетическую зону, то она называется *связанной поверхностной зоной*.

Другой случай реализуется на поверхности тогда, когда энергетический уровень ПС совпадает с собственными значениями бесконечного объемного кристалла. При этом имеет место взаимодействие состояний, отвечающих одинаковой собственной энергии. В результате резонанса возрастает амплитуда такого состояния у поверхности. При удалении вглубь кристалла амплитуда убывает, однако значительно медленнее, чем экспоненциально (рис. 4.26б). Такие состояния называют *резонансными поверхностными состояниями*.

Наконец, те собственные значения энергии электронов кристалла с поверхностью, которые совпадают с таковыми для бесконечного кристалла, причем соответствующие им волновые функции распространяются в объем кристалла без затухания, называются *объемными уровнями* (рис. 4.26в).

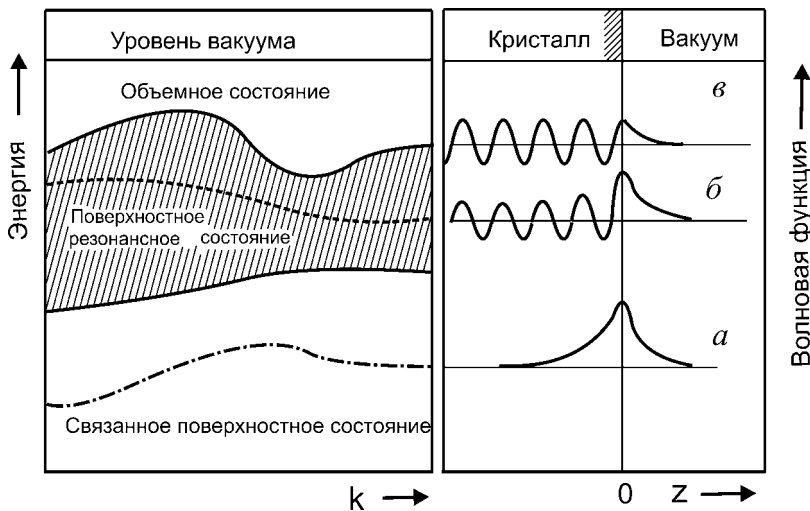


Рис. 4.26

Схематическое представление поверхностной зоны Бриллюэна и поведение волновых функций, соответствующих объемным (в), резонансным поверхностным (б) и поверхностным состояниям (а) [1]

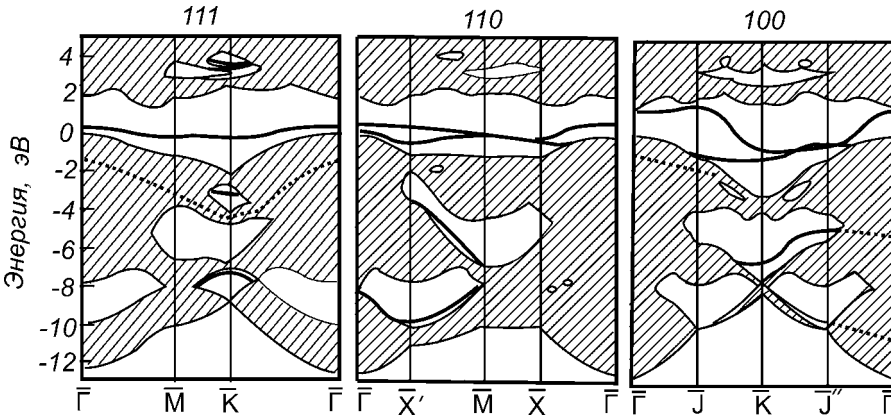


Рис. 4.27

Проекция объемных зон (заштриховано), поверхностные состояния (сплошные кривые) и резонансы (штриховые кривые) для трех идеализированных поверхностей кремния [200]

На рисунке 4.27 приведены поверхностные зоны Бриллюэна, рассчитанные для некоторых направлений идеализированных поверхностей кремния (111), (110) и (100) [200]. Наличие абсолютной запрещенной зоны свидетельствует о полупроводниковых свойствах этого материала. В запрещенной зоне имеются поверхностные состояния (сплошные линии). Кроме того, в случае граней (111) и (100) присутствуют резонансные поверхностные состояния (штриховые линии).

Проектирование объемных энергетических зон на первую поверхностную зону Бриллюэна не представляет труда в случае, когда симметрия (в том числе и трансляционная) поверхностного слоя не отличается от имеющейся в объеме. Однако на поверхности часто наблюдается реконструкция, в результате которой происходит образование новой структуры. Размеры элементарной ячейки оказываются больше, что приводит и к различию в размерах зоны Бриллюэна, поскольку соответственно уменьшаются величины векторов обратной решетки. Размеры поверхностной зоны меньше, чем простая проекция первой объемной зоны. Реконструкция приводит к насыщению болтающихся связей. При этом видоизменяются и остальные (не оборванные) связи, направленные к соседним, лежащим ниже атомам. Это означает, что происходит перераспределение электронной плотности между атомами слоев вблизи поверхности. Даже частичная передача электрона с одной связи на соседнюю приводит к появлению положительно и отрицательно заряженных ионов. Энергетически это более оправдано, чем однообразное изменение всех оборванных связей.

В качестве примера на рисунке 4.28 приведена поверхностная зона Бриллюэна для поверхности Si(111). В случае идеализированной структуры (1×1) она имеет вид шестиугольника, а соответствующая дисперсионная кривая для приведенной зоны Бриллюэна простирается от 0 до  $\pi/a_b$ , где  $a_b$  — объемная постоянная решетки. Как уже отмечалось выше, даже при низких

температурах имеет место реконструкция поверхностного слоя с образованием структуры  $(2 \times 1)$ . Для такой структуры зона Бриллюэна имеет форму прямоугольника, вписанного в шестиугольник. Двукратное увеличение на поверхности постоянной решетки приводит к соответствующему уменьшению интервала волновых чисел, в котором располагается дисперсионная кривая в случае приведенной зоны Бриллюэна. При этом, однако, недостаточно простого сдвига «выступающих» частей дисперсионной кривой на вектор новой обратной решетки, как указано стрелкой на рисунке 4.28. На границе зоны необходимо использовать вырожденную теорию возмущений, что приводит к расщеплению электронных состояний и появлению запрещенного энергетического интервала (рис. 4.29). Поэтому при проектировании необходимо не только сместить выступающие фрагменты на вектор обратной решетки, но и учесть возможные изменения на границах зоны, соответствующей поверхности. В результате некоторые области ПЗБ дважды или большее число раз покрыты проекциями точек объемной ЗБ.

Такого рода эффект приводит в некоторых материалах к возникновению волн зарядовой плотности (ВЗП). Они наблюдаются в слоистых соединениях, таких как ди-, три-, тетраакалькогениды переходных металлов  $MX_n$  ( $M = Nb, Ta$ ;  $X = Se, S$ ), имеющих квазидвумерные энергетические спектры, и ряд других [201].

Рассмотрим одномерный металл. Допустим, что имеется периодическая деформация решетки с величиной волнового вектора  $q$ , равной удвоенной величине волнового вектора электронов на поверхности Ферми  $k_F$ . Это приво-

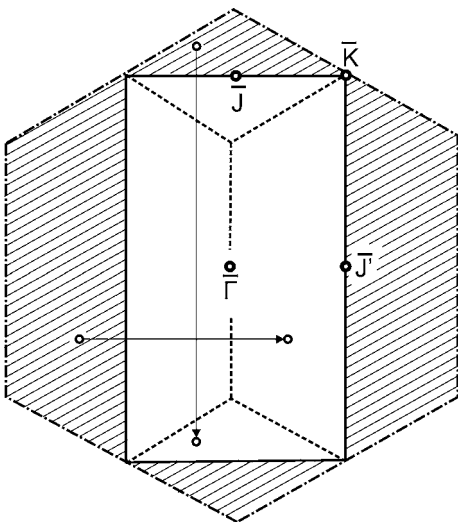


Рис. 4.28

Поверхностная зона Бриллюэна для Si(111). Идеализированной структуре  $(1 \times 1)$  соответствует шестиугольник, ограниченный штрихпунктирной линией. После реконструкции в структуру  $(2 \times 1)$  ПЗБ представляет собой прямоугольник

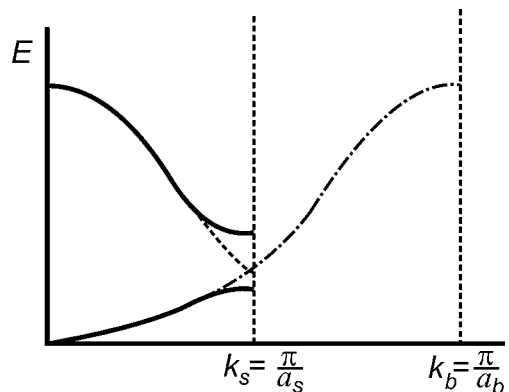


Рис. 4.29

На реконструированной поверхности Si(111)- $(2 \times 1)$  размеры зоны Бриллюэна в два раза меньше, чем в объеме, что приводит к увеличению ветвей дисперсионных зависимостей и их изменению

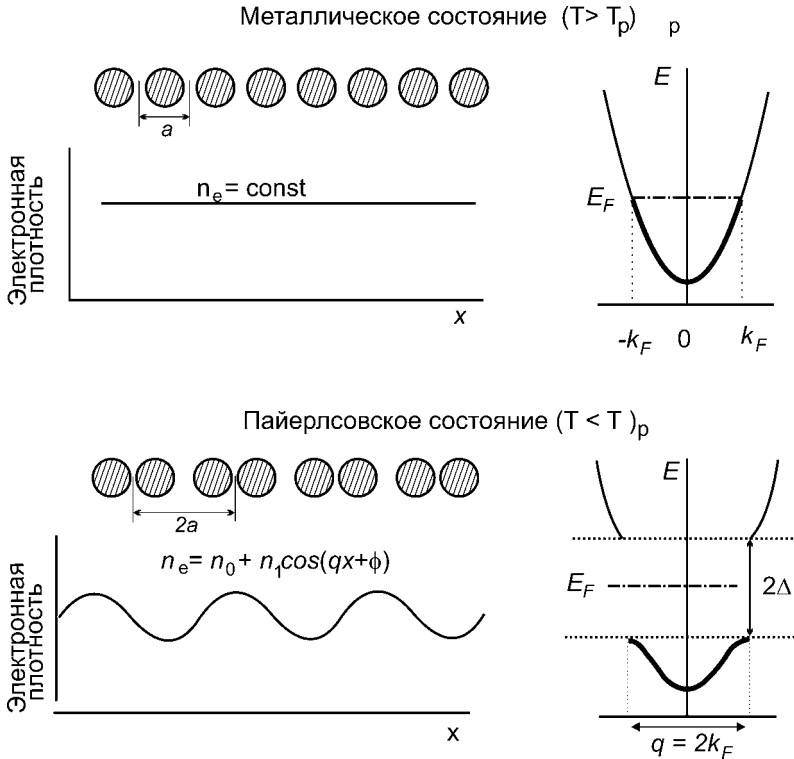


Рис. 4.30

Расположение атомов, распределение электронной плотности и дисперсионная зависимость  $E(k)$  в случае металлического состояния и после перехода при низкой температуре в пайерлсовское состояние, приводящее к возникновению волны зарядовой плотности [198]

дит к трансформации электронной структуры. На рисунке 4.30 приведены расположение атомов и соответствующая дисперсионная зависимость  $E(k)$ . При отсутствии деформации в простейшем случае имеется параболическая зависимость. Электроны заполняют все состояния вплоть до  $k_F$ . В случае периодических искажений решетки возникает энергетическая щель. Конечно, деформация требует затрат энергии. Однако понижение энергии электронов в области вблизи уровня Ферми способно не только компенсировать, но и понизить энергию системы. Это обеспечивает предпочтительность деформированного состояния.

Волны зарядовой плотности появляются при понижении температуры в результате фазового перехода (*пайерлсовский переход*). Периодическая модуляция положения атомов сопровождается перераспределением в пространстве электронной плотности:

$$n(x) = n_0 + n_1 \cos(qx + \phi), \quad (4.7.14)$$

где  $n_0$  и  $n_1$  — среднее значение и амплитуда модуляции электронной плотности соответственно;  $q = k_F$  — величина волнового вектора волны зарядо-

вой плотности;  $\phi$  — фаза ВЗП. Типичная величина смещения атомов в решетке составляет  $0,05 \text{ \AA}$  [202]. ВЗП характеризуют комплексным параметром порядка  $\delta = \Delta \exp(i\phi)$ . При отсутствии дефектов и примесей и в случае несоизмеримости волнового вектора ВЗП и кристаллической решетки фаза  $\phi$  и  $\Delta$ , следовательно, и энергия, не зависят от координаты, т. е. имеется трансляционная инвариантность. ВЗП может перемещаться вдоль оси  $z$ , что означает появление зависимости фазы от времени:

$$\phi(t) = \phi(0) + \omega t. \quad (4.7.15)$$

Такое перемещение сопровождается переносом электрического тока (*фрëлиховская проводимость*).

#### 4.8. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ

К настоящему времени теория достигла такого уровня, что позволяет с достаточно высокой точностью рассчитывать энергетический спектр электронов. Однако, как ясно из п. 4.7, всегда используются приближенные методы. Очевидно, что справедливость делаемых приближений нуждается в экспериментальной проверке. Для этих целей в основном используются два метода — автоэмиссионный и фотоэмиссионный.

Суть первого метода заключается в измерении распределения эмитированных в сильном электрическом поле электронов, появление которых в вакууме вызвано возможностью туннелирования электронов сквозь узкий потенциальный барьер. На рисунке 4.31 приведено распределение по энергиям автоэлектронов, полученное с поверхности  $W(001)$  [203]. Наибольшее количество автоэлектронов имеет энергию  $E$ , близкую к энергии уровня Ферми  $E_F$ . При понижении  $E$  их количество резко убывает, что связано с понижением, практически экспоненциальным, вероятности туннелирования. На приведенной зависимости при  $E$ , равных  $-0,37$ ,  $-0,78$  и  $-1,5$  эВ, видны особенности, что указывает на повышенную плотность состояний при этих энергиях. Такого рода особенности отсутствуют на распределении автоэлектронов при эмиссии с грани  $(011)$  вольфрама. Интересно, что два из этих пиков ( $-0,37$  и  $-1,5$  эВ) крайне чувствительны к загрязнению поверхности. Адсорбция газов ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  или  $\text{O}_2$ ) приводит к их полному исчезновению. Это явно свидетельствует о поверхностном характере состояний, ответственных за появление этих групп электронов. Напротив, особенность при  $E = -0,78$  эВ почти не изменяется при адсорбции, но реагирует на изменение температуры — она исчезает при высоких температурах образца. Это позволило заключить, что появление этих состояний связано с реконструкцией поверхности  $W(100)$  при низкой  $T$ , когда образуется структура  $c(2 \times 2)$ .

Однако автоэмиссионные исследования такого рода немногочисленны. В первую очередь это связано с возможностью зондировать только область заполненных состояний, расположенных вблизи уровня Ферми, удаленных практически не более чем на 1 эВ. Более глубокие состояния не проявляют

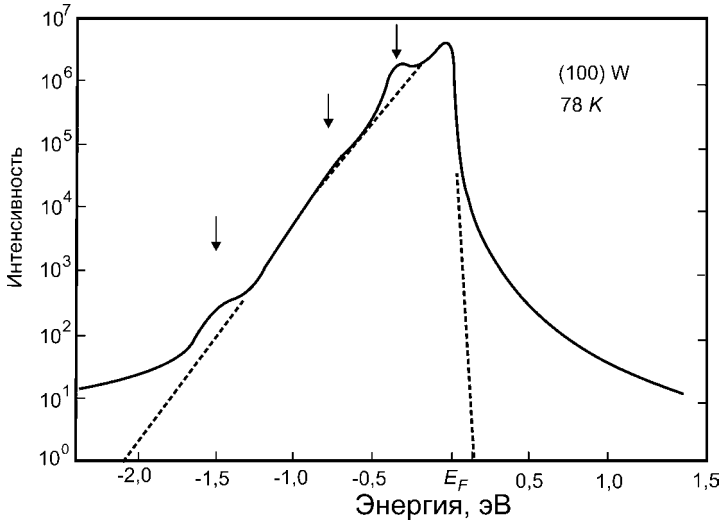


Рис. 4.31

Распределение автоэлектронов по энергии для W(100). Штриховая линия — расчет в приближении свободных электронов. Стрелки указывают на наиболее выраженные отклонения экспериментальной зависимости (сплошная линия) от теоретической [203]

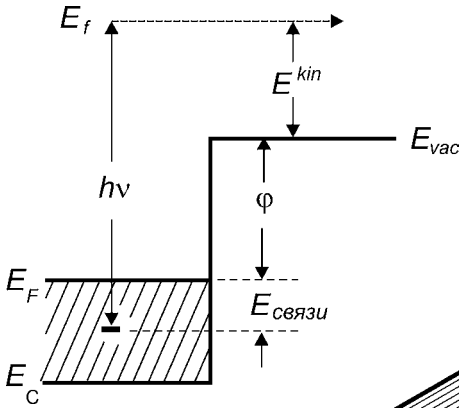


Рис. 4.32

Кинетическая энергия фотоэлектрона определяется величинами работы выхода и энергии связи

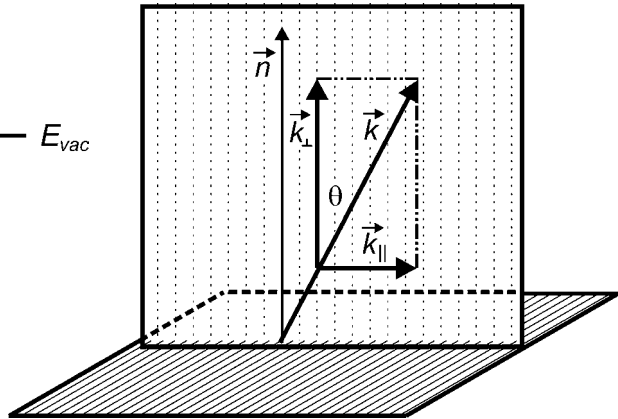


Рис. 4.33

Знание энергии и угла вылета  $\theta$  фотоэлектрона позволяет определить составляющую импульса, параллельную поверхности

ся вследствие малой вероятности туннелирования. Кроме того, для автоэмиссии необходимы очень высокие электрические поля, и всегда имеются опасения, что они могут оказать влияние на спектр электронных состояний. Наконец, поля необходимой напряженности могут быть созданы только у поверхности острий, что резко ограничивает круг возможных для исследований материалов.



Наиболее информативным методом является фотоэлектронная спектроскопия [204], [205]. Она заключается в изучении распределения фотоэлектронов по энергиям. Основанием метода является хорошо известное уравнение Эйнштейна (рис. 4.32):

$$E^{kin} = h\nu - E_{связи} - \varphi, \quad (4.8.1)$$

где  $E^{kin}$  — кинетическая энергия фотоэлектрона;  $h\nu$  — энергия кванта света;  $E_{связи}$  — отсчитанная от уровня Ферми энергия состояния, из которого происходит возбуждение фотоэлектрона;  $\varphi$  — работа выхода.

Еще более ценная информация может быть получена, если проводится анализ электронов не только по энергиям, но и по углам вылета их с поверхности — это так называемая фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением. В этом случае помимо  $E_{связи}$  возможно измерение составляющей импульса, параллельной поверхности. Из рисунка 4.33 следует, что справедливы следующие соотношения:

$$|k| = \frac{\sqrt{2mE^{kin}}}{\hbar}, \quad k_{\perp} = |k|\cos\theta, \quad k_{\parallel} = |k|\sin\theta, \quad (4.8.2)$$

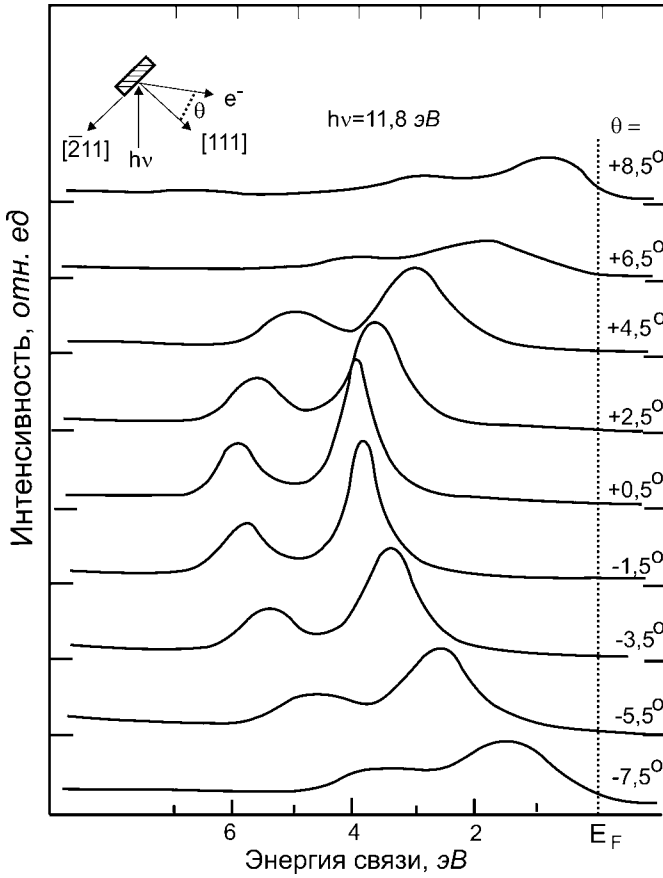
где  $E^{kin}$  — кинетическая энергия эмитированного электрона;  $\theta$  — угол его выхода.

Вследствие трансляционной инвариантности вдоль поверхности должно выполняться условие

$$k_{\parallel}(\text{вне}) = k_{\parallel}(\text{внутри}) + G_s, \quad (4.8.3)$$

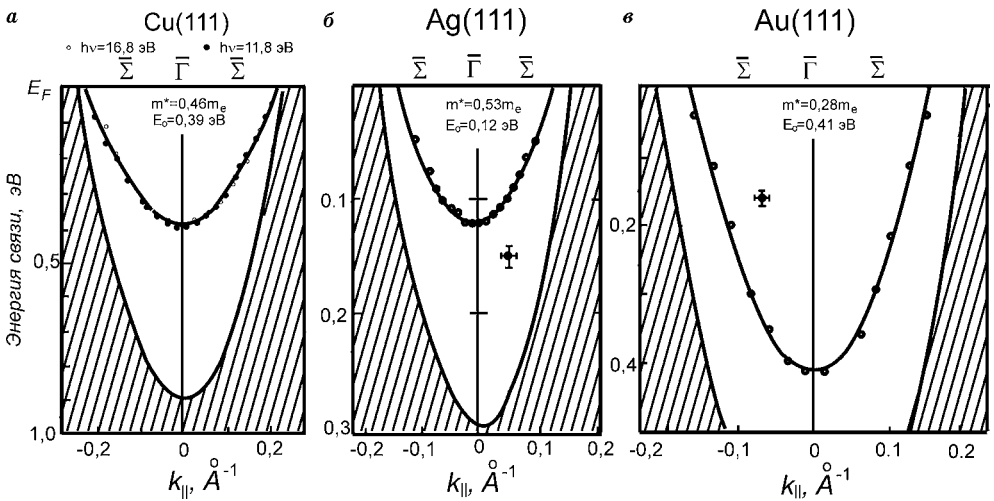
где  $G_s$  — вектор обратной решетки поверхности. Перпендикулярная поверхности компонента импульса эмитированного фотоэлектрона не связана определенным образом с величиной  $k_{\perp}$  в твердом теле. При выходе электрон замедляется под действием потенциального барьера на поверхности. Электрон может находиться в состоянии с любым  $k_{\perp}$  вдоль стержня обратной решетки при данной  $k_{\parallel}$ . Величина  $k_{\parallel}$  не изменяется при прохождении барьера на границе твердое тело — вакуум. Это позволяет, зная направление выхода фотоэлектрона и его энергию, экспериментально определять дисперсионные зависимости  $E(k)$ . Таким образом удастся получать полную информацию об электронной структуре твердого тела.

В качестве примера на рисунке 4.34 приведены фотоэлектронные спектры, полученные при различных углах эмиссии электронов с Cu(111) [206]. Было выбрано направление  $[\bar{2}11]$ , что в зоне Бриллюэна соответствует  $\Gamma$ LUX плоскости. Набор спектров, полученный при различных углах выхода фотоэлектронов, позволяет определить энергетическое положение начальных состояний, соответствующих разным значениям волнового числа. На рисунке 4.35а представлен фрагмент зоны около точки  $\bar{\Gamma}$  для Cu(111). Видно, что экспериментальные данные (точки) отлично согласуются с теоретическими расчетами (сплошные линии) [204]. На рисунке 4.35б и в приведены аналогичные данные для других благородных металлов — Ag и Au. Качественно дисперсионные зависимости во всех случаях похожи. В запрещенном интервале энергии имеется уровень, соответствующий поверхностным

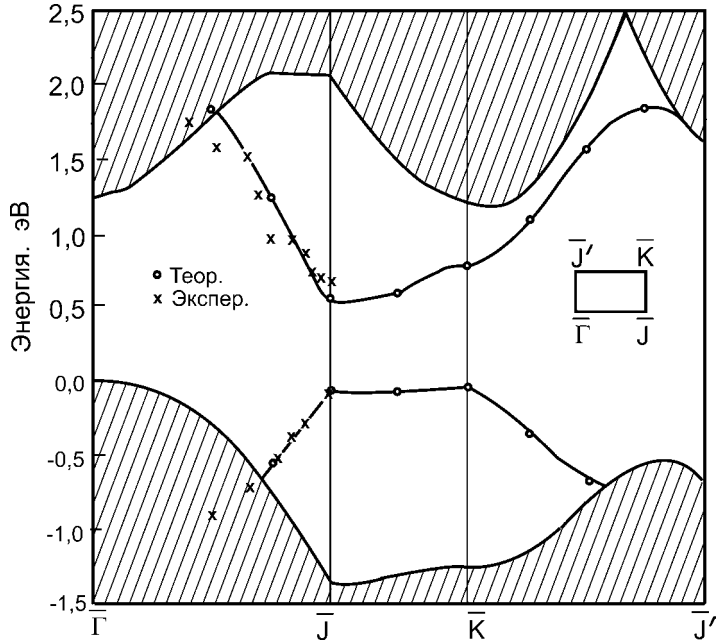


**Рис. 4.34**  
 Фотоэлектронные спектры, полученные для электронов, эмитированных под различными углами  $\theta$  с поверхности Cu(111) в GLUX плоскости [206]

**Рис. 4.35**  
 Дисперсионные зависимости для поверхностных состояний на грани (111) благородных металлов около центра зоны Бриллюэна (точка  $\bar{\Gamma}$ ) вдоль направления  $\bar{\Sigma}$  (от  $\bar{\Gamma}$  к  $\bar{M}$ ). Точки — экспериментальные величины, сплошные линии — теоретический расчет, заштрихованная область — проекция объемных состояний



**Рис. 4.36**  
Зонная структура поверхности Si(111)-(2×1). Экспериментальные данные получены методом ФЭС для энергий ниже  $E_F$  и методом обращенной фотоэмиссии для состояний выше  $E_F$  [207]



состояниям. Отличие зависимостей, приведенных для этих трех металлов, состоит в расположении минимума, соответствующего точке  $\bar{\Gamma}$ , и кривизне дисперсионных кривых, которая характеризует эффективную массу электронов.

В качестве другого примера можно привести результаты исследования поверхности Si(111)-(2×1) [207]. На рисунке 4.36 приведена поверхностная зона Бриллюэна (заштрихованная область) и сопоставляются экспериментальные данные с результатами теоретических расчетов для поверхностных состояний. Точки, отвечающие ПС, располагающимся ниже уровня Ферми, получены методом ФЭС с угловым разрешением. Энергия свободных электронных состояний, находящихся выше  $E_F$ , была определена методами обращенной фотоэлектронной эмиссии. Теоретический расчет (сплошные линии) достаточно хорошо соответствует экспериментальным результатам.

Одной из наиболее важных проблем при анализе экспериментальных данных является выделение групп фотоэлектронов, связанных с поверхностными состояниями. Пока не существует стопроцентно надежного способа. Это можно пытаться сделать только по косвенным признакам, каждый из которых необходим, но недостаточен. Прежде всего, энергия состояний, с которых возбуждаются фотоэлектроны, не должна изменяться при изменении кванта света. Это позволяет отделить переходы с поверхностных состояний от прямых переходов в приведенной зоне Бриллюэна, при которых не происходит изменение волнового числа [204]. В случае прямых переходов при увеличении  $h\nu$  энергия уровней, с которых возбуждаются фотоэлектроны, понижается. Тем самым приращение кинетической энергии эмитированных электронов оказывается меньше, чем соответствующее увеличение энергии кванта.

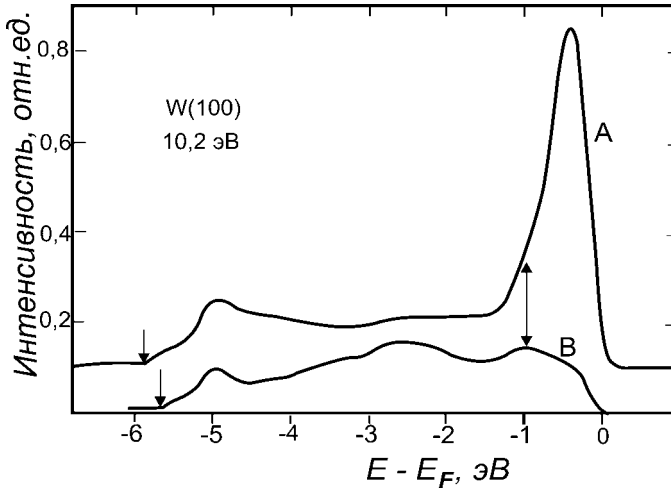


Рис. 4.37  
Распределение фотоэлектронов по энергиям с чистой поверхности W(001) (A) и после адсорбции на ней  $2 \cdot 10^{-5}$  ленгмюра водорода (B) [208]

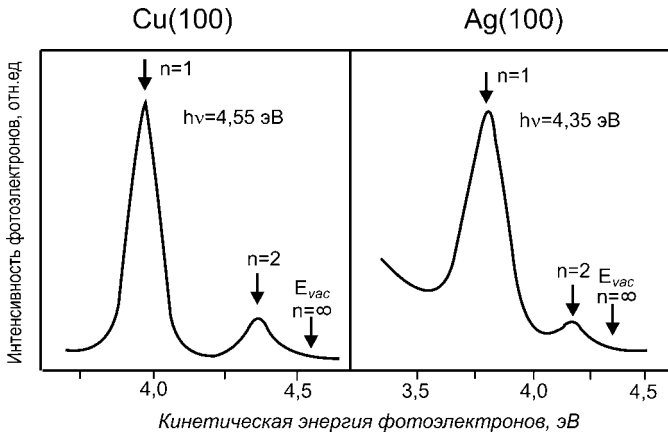


Рис. 4.38  
Распределение электронов по энергии при двухфотонной эмиссии с поверхностей Cu(100) и Ag(100). Пики соответствуют уровням ПС, связанным с силами зеркального изображения [209]

Постоянную энергию начальных состояний имеют и электроны, возбуждаемые вследствие поглощения плазмонов. Но вероятность возбуждения плазмонов нечувствительна к поляризации и углу падения света, что отличает эту группу электронов от группы, связанной с ПС.

О принадлежности особенностей к поверхностным состояниям может свидетельствовать их расположение в пределах щели проекции объемной зонной структуры. К сожалению, это не является достаточным, поскольку теоретические расчеты не всегда обладают необходимой точностью.

Наиболее важным признаком поверхностных состояний является их чувствительность по отношению к адсорбции чужеродных частиц. В качестве примера на рисунке 4.37 приведены энергетические спектры фотоэлектронов, полученные для чистой поверхности W(001) (кривая A) и после адсорбции на ней водорода (кривая B) [208]. Видно, что адсорбция приводит к сильным изменениям в области уровня Ферми — исчезает пик. Это однозначно указывает на локализацию этих состояний в поверхностном слое.

Наряду с заполненными электронными состояниями важное значение имеют свободные, находящиеся выше уровня Ферми. Информация о них может быть получена либо с использованием метода обращенной фотоэмиссии, либо при помощи двухфотонной эмиссии электронов. В последнем случае первый фотон переводит электрон из валентного состояния в возбужденное, а второй сообщает ему энергию, достаточную для эмиссии в вакуум. Такая методика позволяет получить информацию, например, о положении поверхностных состояний, связанных с силами зеркального изображения. На рисунке 4.38 приведены энергетические спектры, полученные при двухфотонной эмиссии с поверхностей грани (100) меди и серебра [209]. Имеются явно выраженные пики, которые появляются вследствие эмиссии электронов из поверхностных состояний, возникающих из-за ограничения движения электронов барьером на поверхности и барьером, образованным силами зеркального изображения.

Поверхность оказывает влияние не только на структуру валентных электронов, но и на энергии основных уровней. На рисунке 4.39 приведен фотоэлектронный спектр с грани (111) вольфрама [210]. Особенностью этой грани является малая плотность атомов в первом слое. Поэтому, если посмотреть на нее сверху, то хорошо видны атомы второго и атомы третьего слоя. Это позволяет получить информацию о нескольких верхних слоях. Из приведенного спектра видно, что пик, соответствующий  $4f_{7/2}$ -электронам имеет сложную структуру. Пик, соответствующий наибольшей энергии связи, несомненно, соответствует эмиссии из атомов, находящихся в объеме образца. Его асимметрия указывает на наличие еще группы электронов с меньшей энергией связи, которая может быть ассоциирована с эмиссией из приповерхностного слоя. Наконец, интенсивный пик в области 31 эВ естественно связать с атомами, находящимися в поверхностном слое.

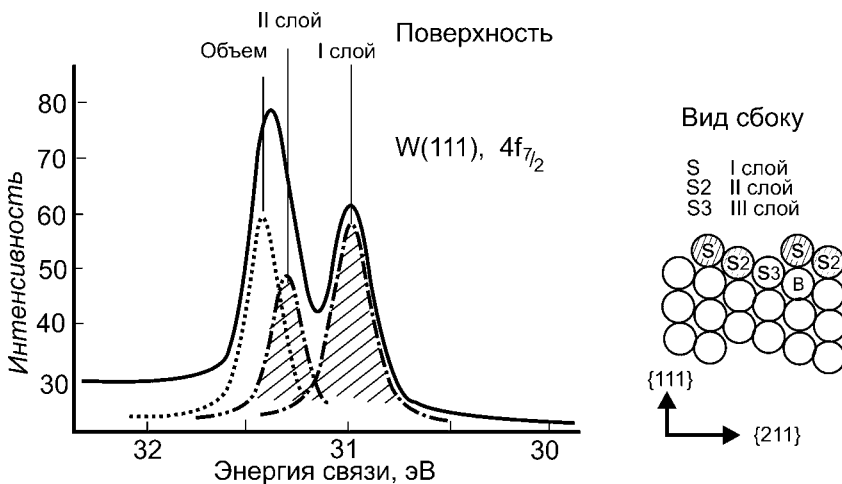


Рис. 4.39

Фотоэлектронный спектр для электронов с  $4f_{7/2}$  уровня W(111). По мере приближения к поверхности энергия связи электронов внутренних уровней уменьшается [210]

## 4.9. ИЗМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ У ПОВЕРХНОСТИ

На поверхности происходит изменение потенциала от его объемного значения к значению, имеющемуся в вакууме. Соответственно изменяется и пространственное распределение электронов. Определение хода потенциала и распределения электронной плотности у поверхности оказалось весьма трудной задачей, решить которую более или менее удовлетворительно удалось лишь в последнее время. Причиной этому была необходимость *самосогласованного* решения, т. е. согласования потенциала, который зависит от распределения в пространстве электронов, и электронной плотности, распределение которой, в свою очередь, определяется ходом потенциала.

Условие самосогласования играет особенно большую роль в *неоднородных* системах, т. е. системах с изменяющейся в пространстве плотностью зарядов. В однородных системах, например, глубоко в объеме твердого тела, в пределах каждого фрагмента твердого тела выполняется условие электронейтральности. Поэтому нарушение условия самосогласования не приводит к значительным изменениям кулоновской энергии. У поверхности ситуация резко меняется. Отсутствие самосогласования может привести к нарушению электронейтральности, что, в свою очередь, приведет к появлению завышенной кулоновской энергии.

Наибольший прогресс был достигнут при использовании *метода функционала плотности* в применении к *желе-модели металла*.

### 4.9.1. ЖЕЛЕ-МОДЕЛЬ МЕТАЛЛА

Как известно, модель свободных электронов на удивление хорошо описывает свойства металлов. На первый взгляд это представляется несовместимым с зонной теорией. Однако экспериментальные исследования формы поверхности Ферми, т. е. поверхности в пространстве импульсов, отделяющая занятые при 0 К состояния от свободных, показали, что она нередко близка к сферической, характерной для модели свободных электронов. Это означает, что влияние периодического потенциала решетки на энергетические состояния электронов относительно мало. Почему это происходит, можно понять на основе метода *ортогонализированных плоских волн*. Суть метода заключается в том, что волновые функции электронов проводимости должны быть ортогональны к волновым функциям электронов остовов ионов. Это приводит к появлению эффективного отталкивающего потенциала в области ядер. Суммарный потенциал уже не является столь резко изменяющимся и приближенно его можно заменить так называемым *псевдопотенциалом*. Один из простейших вариантов состоит в выборе потенциала следующим образом:

$$U(r) = -\frac{Z}{r}\theta(r - r_c), \quad (4.9.1)$$

где  $r_c$  — параметр;  $\theta(x)$  — функция Хэвисайда:

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases} \quad (4.9.2)$$

Полезность введения такого псевдопотенциала заключается в том, что если удалось при некотором  $r_c$  добиться согласия между расчетным и экспериментальными значениями некоторой характеристики твердого тела, то все остальные свойства могут быть вычислены с хорошей точностью с помощью этой же  $r_c$ .

В итоге оказывается, что эффективный потенциал не столь сильно модулирован (рис. 4.40). Именно это и оправдывает использование приближения слабого возмущения и даже модель свободных электронов.

Это обстоятельство позволяет использовать модель «желе» для описания металлов. Металл рассматривается как совокупность валентных электронов и ионов. Последние заменяются положительно заряженным однородным фоном. Плотность положительного заряда считается постоянной вплоть до поверхности (рис. 4.41). В случае полубесконечного кристалла можно написать:

$$\begin{aligned} n_+(z) &= \bar{n}, & z < 0, \\ n_+(z) &= 0, & z > 0. \end{aligned} \quad (4.9.3)$$

В желе из положительного заряда движутся электроны. Так как система электрически нейтральна, то, естественно, далеко в объеме твердого тела плотность электронного газа должна быть равна плотности положительного фона и плавно уменьшаться у поверхности: электроны туннелируют в подбарьерную область:

$$\begin{aligned} \lim_{z \rightarrow -\infty} n(z) &= \bar{n}, \\ \lim_{z \rightarrow +\infty} n(z) &= 0. \end{aligned} \quad (4.9.4)$$

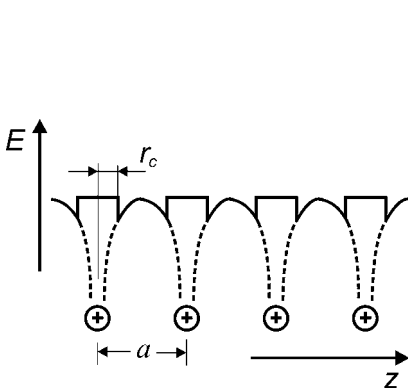


Рис. 4.40  
Ход псевдопотенциала близок к предполагаемому в модели свободных электронов

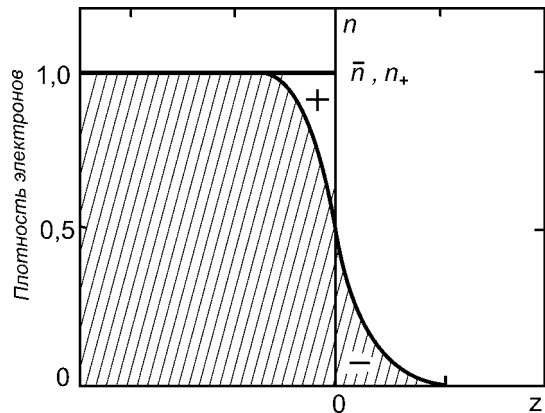


Рис. 4.41  
Распределение положительного заряда и плотности электронов у поверхности в модели «желе»

Замена дискретно расположенных ионов однородным фоном ведет к существенным упрощениям. В частности, исчезает анизотропия металлов, полностью теряется зонная структура, столь важная для многих свойств металла. Единственной характеристикой металла является величина  $\bar{n}$  или однозначно связанная с ней величина *радиуса сферы Вигнера — Зейтца*

$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\bar{n}}\right)^{1/3}$ . Последняя характеризует объем, который в среднем занимает один электрон. Несмотря на этот недостаток, модель оказывается весьма полезной, особенно для расчета поверхностных свойств. При этом широко используется *метод функционала плотности (МФП)*.

#### 4.9.2. МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Всегда, когда нужно описать поведение системы, стараются решить уравнение Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (4.9.5)$$

где  $\psi$  — волновая функция, зависящая от координат и спина всех электронов. Решение этой задачи сложно уже в случае молекул и даже больших атомов (с большим числом электронов). В случае же металла плотность электронов проводимости  $\sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$ , и поиск такой многочастичной функции — дело безнадежное. К счастью, во многих случаях знание волновой функции необязательно. Дело в том, что она несет в себе огромную информацию, подавляющая часть которой несущественна для вычисления многих важных физических свойств. Это позволяет упростить задачу, перейдя к описанию системы на языке плотности заряда.

Представим гамильтониан системы в виде суммы

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \quad (4.9.6)$$

где  $\hat{T}$  — оператор кинетической энергии;  $\hat{U}$  — описывает электрон-электронное взаимодействие;  $\hat{V}$  — оператор взаимодействия электронов с внешним полем. В качестве последнего, помимо прочих, выступает взаимодействие электронов с положительным зарядом.

Предположим, что основное состояние не вырождено. Тогда, очевидно, распределение электронов в пространстве  $n(\vec{r})$  однозначно определяется внешним потенциалом  $v(\vec{r})$ . Хоэнберг и Коэн показали, что справедливо и обратное утверждение:  $v(\vec{r})$  является однозначным функционалом плотности, т. е.  $v[n(\vec{r})]$  с точностью до аддитивной постоянной [211]. Из этого следует, что и  $\psi(\vec{r})$  также однозначно определяется распределением  $n(\vec{r})$ , т. е. и волновая функция есть функционал  $n(\vec{r}) - \psi[n(\vec{r})]$ , поскольку  $\psi$  через уравнение Шредингера однозначно определяется выбором  $v(\vec{r})$ . Поэтому и средние, вычисленные на функциях  $\psi$ , например

$$T = \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle, \quad (4.9.7)$$



также являются однозначными функционалами плотности. Следовательно, и полная энергия есть функционал плотности:

$$E[n(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle. \quad (4.9.8)$$

Выделим из  $E$  части, связанные с дальнедействующим взаимодействием: энергию взаимодействия с внешним потенциалом и энергию электростатического взаимодействия электронов. Тогда

$$E[n(\vec{r})] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\tau + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau d\tau' + G[n(\vec{r})], \quad (4.9.9)$$

где  $G[n(\vec{r})]$  есть некоторый функционал. Хоэнберг и Коэн доказали следующую теорему: *существует универсальный функционал  $G[n(\vec{r})]$  такой, что плотность, соответствующая любому внешнему потенциалу, должна минимизировать функционал при дополнительном условии:*

$$\int n(\vec{r})d\tau = N, \quad (4.9.10)$$

где  $N$  — число электронов в системе.

Физический смысл функционала  $G[n(\vec{r})]$  очевиден:

$$G[n(\vec{r})] = T + E^x + E^c, \quad (4.9.11)$$

где  $T[n(\vec{r})]$ ,  $E^x[n(\vec{r})]$  и  $E^c[n(\vec{r})]$  — функционалы кинетической, обменной и корреляционной энергии соответственно.

Появление  $E^x[n(\vec{r})]$  связано с тем, что вероятность обнаружить в одной точке два электрона (фермиона) с одинаковым спином равна нулю. Это обусловлено принципом Паули. Качественно можно представить себе следующую картину. Электрон окружен пространством, в котором имеется недостаток (если забыть о нашем электроне) частиц с параллельным нашему электрону спином. Это образование называют *обменной дыркой*. Причем в данном случае абстрагируются от кулоновского отталкивания, которое уже учтено прямо в кулоновском члене.

Корреляционную энергию обычно определяют как разность между точной величиной энергии и ее хартри-фоковским значением. Она связана с тем, что электроны, будучи одновременно заряженными частицами, расталкиваются кулоновскими силами. Поэтому движение электронов не является независимым, и они в среднем находятся дальше друг от друга, чем это было бы при хаотическом движении. Другими словами, движение электронов коррелировано, что приводит к выигрышу энергии. В данном случае речь идет об электронах с антипараллельными спинами. По аналогии с обменным взаимодействием вводят понятие корреляционной дырки. Обменную и корреляционную дырки нередко объединяют в обменно-корреляционную.

Наибольшая трудность в использовании МФП заключается в отыскании конкретного вида функционала  $G[n(\vec{r})]$ . В настоящее время эту задачу удалось решить только в двух предельных случаях [212].

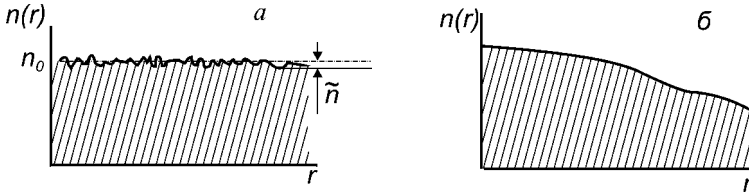


Рис. 4.42

Варианты распределения электронной плотности, для которых известен вид функционала  $G[n(\vec{r})]$ :

*a* — случай мало изменяющейся плотности; *б* — случай медленно изменяющейся плотности.

1. Для электронного газа с мало изменяющейся плотностью (рис. 4.42*a*):

$$n(\vec{r}) = \bar{n} + \tilde{n}(\vec{r}), \quad (4.9.12)$$

где

$$\tilde{n} \ll \bar{n}, \quad \int \tilde{n}(r) d\tau = 0. \quad (4.9.13)$$

В этом случае допустимо быстрое изменение плотности.

2. Для электронного газа с медленно изменяющейся плотностью (рис. 4.42*б*):

$$\nabla n(r) \ll k_F n(r) \quad (4.9.14)$$

( $k_F$  — волновое число на уровне Ферми).

Строго говоря, ни один из этих вариантов не годится в ситуации, с которой сталкиваемся на поверхности.

#### 4.9.2.1.

#### ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ С ПОЧТИ ПОСТОЯННОЙ ПЛОТНОСТЬЮ

Функционал  $G[n(\vec{r})]$  можно разложить в ряд по степеням малых величин  $\tilde{n}(\vec{r})$  около  $\bar{n}$ :

$$G[n(\vec{r})] = G[\bar{n}] + \int H(\vec{r}) \tilde{n}(\vec{r}) d\tau + \int K(|\vec{r} - \vec{r}'|) \tilde{n}(\vec{r}) n(\vec{r}') d\tau d\tau'. \quad (4.9.15)$$

Можно упростить это выражение, воспользовавшись свойствами симметрии используемой модели. Поскольку система инвариантна по отношению к повороту, то  $H(\vec{r})$  является константой и может быть вынесена из под интеграла, а поскольку  $\tilde{n}$  выбирается таким образом, чтобы было выполнено условие (4.9.13), то второй член суммы обращается в нуль. Ядро  $K(|\vec{r} - \vec{r}'|)$  в третьем члене можно разложить в ряд Фурье:

$$K(|\vec{r} - \vec{r}'|) = \int K(\vec{q}) \exp(iq(\vec{r} - \vec{r}')) d\vec{q}. \quad (4.9.16)$$

П. Хоэнберг и М. Коэн показали, что  $K(q)$  может быть выражено точно через статическую диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  однородного электронного газа:

$$K(\vec{q}) = \frac{2\pi}{q^3} \frac{1}{\epsilon(\vec{q}) - 1}. \quad (4.9.17)$$

Важной особенностью  $K(q)$  является ее неаналитичность при  $q \rightarrow 2k_F$ , где  $k_F$  — волновое число на поверхности Ферми. В случае газа свободных электронов последняя величина определяется соотношением

$$\bar{n} = \frac{2}{h^3} \left( \frac{4}{3} \pi p_F^3 \right) = \frac{8\pi}{3h^3} \left( \frac{hk_F}{2\pi} \right)^3 = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \quad (4.9.18)$$

Неаналитичность  $K(q)$  связана с наличием резкой границы электронного распределения в  $k$ -пространстве при  $k = k_F$ , что выражается в появлении *осцилляций Фриделя*. Интересно, что, как утверждают Хоэнберг и Коэн, оболочечное строение электронной плотности в атомах можно рассматривать как следствие осцилляций.

## 4.9.2.2.

## ПЛАВНО МЕНЯЮЩАЯСЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ

Этот случай более интересен для физики поверхности, поскольку на границе с вакуумом обязано происходить изменение электронной плотности от  $\bar{n}$  до 0. Правда, в случае реальных металлов требование невысокой «скорости» изменения  $n(r)$  (4.9.14) выполняется плохо. Уменьшение плотности от  $n_0$  до 0 происходит в узкой, порядка  $1 \dots 2 \text{ \AA}$  области. Но поскольку пока ничего лучшего нет, то все же пользуются этим приближением, причем, как будет видно дальше, получаются разумные результаты.

В этом приближении представим функционал в виде

$$G[n(\vec{r})] = \int g[n(\vec{r})] d\tau. \quad (4.9.19)$$

Подынтегральное выражение можно разложить в ряд по степеням градиента плотности:

$$g[n(\vec{r})] = g_0[n(\vec{r})] + g_2[n(\vec{r})] |\nabla n|^2 + g_4[n(\vec{r})] |\nabla n|^4 + \dots \quad (4.9.20)$$

Отсутствие нечетных степеней связано с тем, что  $G[n(\vec{r})]$  инвариантна относительно поворота системы координат и  $g[n(\vec{r})]$  является скаляром. Коэффициенты этого разложения могут быть вычислены. Особенно просто это сделать в случае так называемого *локального приближения*. Оно заключается в том, что величина коэффициентов в любой точке пространства считается функцией только от значения плотности электронного газа именно в данной точке и не зависит от величины плотности в других точках. Тогда  $g[n(\vec{r})]$  уже не функционал, а просто функция координаты —  $g(n(r))$ .

Величина  $g_i(n)$ , представляющая собой плотность неэлектростатической энергии однородного газа, хорошо известна из теории электронного газа [210]. Ее удобно записать в виде суммы

$$g_i(n(r)) = [t_i(n) + \varepsilon_i^x(n) + \varepsilon_i^c(n)]n(r), \quad (4.9.21)$$

где  $t_i(n)$  — средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну частицу однородного электронного газа с плотностью  $n$ ;  $\varepsilon_i^x$  и  $\varepsilon_i^c$  — средние хартри-фоковская обменная и корреляционная энергии соответственно, опять-таки приходящиеся на одну частицу.

В случае однородного электронного газа величина  $t_0(n)$  может быть рассчитана следующим образом. Вероятность того, что импульс электрона имеет значение в интервале от  $p$  до  $p + dp$ , равна отношению числа состояний в шаровом слое в пространстве импульсов к полному числу заполненных состояний:

$$\mathfrak{R}(p)dp = \frac{4\pi p^2 dp}{\frac{4}{3}\pi p_F^3} = \frac{3p^2 dp}{p_F^3}, \quad (4.9.22)$$

где  $p_F$  — импульс электронов, находящихся на уровне Ферми. Величина средней кинетической энергии электрона рассчитывается обычным образом:

$$t_0(n) = \int_0^{p_F} \mathfrak{R}(p)dp \cdot \frac{p^2}{2m} = \int_0^{p_F} \frac{3p^4}{2mp_F^3} dp = \frac{3}{10m} p_F^2. \quad (4.9.23)$$

В свою очередь величина импульса на уровне Ферми связана с концентрацией электронного газа соотношением

$$n = \frac{\text{объем в пространстве импульсов}}{\text{объем, занимаемый одним состоянием}} \cdot 2 = 2 \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi p_F^3}{h^3} = \frac{8}{3}\pi \frac{p_F^3}{h^3}. \quad (4.9.24)$$

В конечном итоге, используя атомные единицы и выражая концентрацию через радиус сферы Вигнера — Зейтца, имеем

$$t_0(n) = \frac{3}{10}(3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{1,105}{r_s^2}. \quad (4.9.25)$$

Вычисление средней обменной энергии более сложно, но легко из соображений размерности получить, какова должна быть ее функциональная зависимость от концентрации [213]. Обменная энергия — это выигрыш в кулоновской энергии за счет более удаленного размещения электронов друг от друга. То есть размерность величины  $\epsilon_0^x$  должна совпадать с размерностью величины  $\frac{e^2}{r}$ , или  $\left[\frac{ML^2}{T^2}\right]$ . Запишем среднюю обменную энергию в виде

$$\epsilon_0^x \sim e^2 \cdot n^S. \quad (4.9.26)$$

Размерность  $[e^2] = [\text{энергия} \cdot L] = \left[\frac{ML^3}{T^2}\right]$ , а  $n$  имеет размерность  $[L^{-3}]$ . Таким образом, получаем

$$\left[\frac{ML^2}{T^2}\right] = \left[\frac{ML^3}{T^2} \cdot L^{-3S}\right]. \quad (4.9.27)$$

Чтобы размерности в (4.9.27) справа и слева совпадали, необходимо выполнение следующего условия:

$$2 = 3 - 3s, \text{ или } s = 1/3. \quad (4.9.28)$$

То есть

$$\varepsilon_0^x \sim n^{1/3}. \quad (4.9.29)$$

Более строгие расчеты показали, что в случае однородного электронного газа

$$\varepsilon_0^x = -\frac{3}{4} \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{1/3} = -\frac{0,458}{r_s}, \quad (4.9.30)$$

где энергия и  $r_s$  выражены в атомных единицах.

Наиболее сложным оказалось вычисление корреляционной части энергии  $\varepsilon_0^c$ . Вигнером было получено

$$\varepsilon_0^c = -\frac{0,44}{7,8 + r_s}. \quad (4.9.31)$$

Оно является наиболее простым и широко используется в расчетах. Однако, имеются и другие, которые дают несколько отличающиеся численные значения этой величины.

Проведенные расчеты для модельных систем показали, что нельзя пренебрегать последующими членами градиентного разложения. В частности, их учет обязателен при расчетах величины работы выхода. В противном случае получается одинаковое для всех систем значение  $\phi = 1,3$  эВ. В настоящее время ведутся интенсивные работы по поиску оптимальных выражений для  $g_2(n(r))$  и даже  $g_4(n(r))$ . Особенно важна поправка к кинетической энергии  $t_2(n)$ . Для нее было получено следующее выражение:

$$t_2(n) = \frac{\lambda}{8} \left( \frac{\nabla n}{n} \right)^2, \quad (4.9.32)$$

где коэффициент  $\lambda$ , вообще говоря, зависит от концентрации электронного газа, изменяясь от 1 для металлов с малой электронной плотностью до 1/9 для случаев с большой плотностью ( $r_s \sim 2$ ) [214]. Чаще всего полагают  $\lambda = 1/9$  исходя из того, что наибольший интерес представляют области с высокой концентрацией электронов. Кроме того, речь идет о поправке к достаточно большой величине, каковой является кинетическая энергия. Некоторая ошибка в вычислении  $t_2(n)$  не сказывается значительно на конечном результате. Существенным недостатком градиентного разложения является тот факт, что до сих пор не доказана сходимости ряда. Например, результаты тестовых расчетов показывают, что при вычислении кинетической энергии целесообразнее ограничиться первыми двумя членами разложения. В таблице 4.2 сравниваются величины кинетической энергии  $T$ , рассчитанные точно путем решения уравнения Хартри — Фока, с полученными при учете различного количества членов градиентного разложения [215]. Видно, что наилучшее согласие достигается при учете второго члена  $T_2$ . При добавлении следующего члена  $T_4$  результат ухудшается. Что касается градиентных

Таблица 4.2

## Кинетическая энергия электронов у атомов инертных газов [215]

Атом	$T_{HF}$	$T_0$	$T_0 + T_2$	$T_0 + T_2 + T_4$
He	2,8617	2,5605 (-10,5)	2,8785 (0,59)	2,9631 (3,54)
Ne	128,55	117,78 (-8,4)	127,79 (-0,54)	129,72 (0,96)
Ar	526,79	490,62 (-6,9)	524,89 (-0,36)	531,10 (0,82)
Kr	2752,1	2594,2 (-5,7)	2736,1 (-0,58)	2760,08 (0,29)

Примечание.  $T_{HF}$  — результат точного решения уравнения Хартри — Фока;  $T_0, T_2, T_4$  — расчет методами функционала плотности кинетической энергии и с учетом первых градиентных поправок. В скобках — отклонение в процентах от точного результата.

поправок к обменной и корреляционной энергиям, то считается, что они малы, и в большинстве случаев ими пренебрегают. В настоящее время широко используется так называемая *обобщенная градиентная аппроксимация* (GGA, *generalized gradient approximation*), позволяющая более точно описать обменно-корреляционную энергию [216], [217].

## 4.9.3.

## СПОСОБЫ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

## 4.9.3.1.

## РАСШИРЕННЫЙ МЕТОД ТОМАСА — ФЕРМИ

Целью расчетов является нахождение распределения электронов  $n(r)$ , соответствующего минимальному значению энергии  $E[n(r)]$  (4.9.9) при дополнительном условии сохранения числа частиц (4.9.10). Из теории вариационного исчисления известно, что при наличии связи (т. е. дополнительно го условия) должно выполняться уравнение

$$\delta[E - \mu N] = 0, \quad (4.9.33)$$

где  $\mu$  — множитель Лагранжа. (Можно показать, что при большом количестве частиц  $\mu$  является *электрохимическим потенциалом*.) Подставляя (4.9.9) и (4.9.10) и варьируя по  $n(r)$ , получаем

$$\int v(\vec{r})\delta n(\vec{r})d\tau + 2\frac{1}{2}\iint \frac{n(\vec{r}')\delta n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\tau d\tau' + \int \frac{\delta g}{\delta n}\delta n(\vec{r})d\tau - \mu \int \delta n(\vec{r})d\tau = 0. \quad (4.9.34)$$

Удовлетворить этому условию возможно, только если выражение, стоящее под интегралом, равно нулю:

$$v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\tau' + \frac{\delta g}{\delta n} - \mu = 0. \quad (4.9.35)$$

Если внешний потенциал  $v(\vec{r})$  создается только зарядами положительного фона, то легко написать явное выражение для этой величины:

$$v(\vec{r}) = -\int \frac{n_+(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\tau'. \quad (4.9.36)$$

Объединяя его со вторым слагаемым в (4.9.35), можно обозначить электростатический потенциал следующим образом:

$$\phi(\vec{r}) = \nu(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' = \int \frac{n(\vec{r}') - n_+(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau'. \quad (4.9.37)$$

Отметим сразу известное из электростатики обстоятельство, что запись потенциала в таком виде автоматически подразумевает справедливость уравнения Пуассона:

$$\nabla^2 \phi(\vec{r}) = -4\pi [n(\vec{r}) - n_+(\vec{r})]. \quad (4.9.38)$$

Подставляя введенное обозначение в (4.9.35), получим уравнение Эйлера:

$$\phi(\vec{r}) + \frac{\delta g}{\delta n} = \mu. \quad (4.9.39)$$

Решить его можно, если известен функционал  $G[n(r)]$ . Воспользуемся градиентным разложением. В локальном приближении получаем:

$$\phi(\vec{r}) + g'_0(n(\vec{r})) + g'_2(n(\vec{r}))|\nabla n|^2 + \dots = \mu. \quad (4.9.40)$$

Упростим это выражение. Положим, что можно пренебречь всеми членами разложения, кроме первого для кинетической энергии. Тогда

$$\phi(\vec{r}) + \frac{d}{dn}(t_0(n)n) = \mu. \quad (4.9.41)$$

Используем (4.9.25):

$$\phi(\vec{r}) + \frac{d}{dn} \left( \frac{3}{10} (3\pi^2 n)^{2/3} n \right) = \phi(\vec{r}) + \frac{(3\pi^2 n)^{3/2}}{2} = \mu. \quad (4.9.42)$$

Полученное выражение позволяет выразить  $n(\vec{r})$  через электростатический потенциал и константы:

$$n(\vec{r}) = \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} [\mu - \phi(\vec{r})]^{3/2}. \quad (4.9.43)$$

Теперь можно воспользоваться уравнением Пуассона (4.9.38) и исключить из него пока неизвестную функцию  $n(r)$ :

$$\Delta \phi = 4\pi n_+ - \frac{2^{7/2}}{3\pi} [\mu - \phi(\vec{r})]^{3/2}. \quad (4.9.44)$$

Таким образом, приходим к хорошо известному уравнению Томаса — Ферми. Однако в такой форме, полученной в результате многочисленных упрощений, оно не годится для описания поверхностных свойств. В частности, если попытаться рассчитать работу выхода, то получится абсурдный результат:  $\phi = 0$ . Но можно улучшить это уравнение путем включения обменной и корреляционной энергии, учета следующих по значимости членов. В этом случае уже удастся получать разумные результаты, в частности работа выхода, как и требуется, имеет превышающее 0 значение. Этот метод получил название расширенного метода Томаса — Ферми.

4.9.3.2.  
УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ МЕТОД ХАРТРИ

Метод широко используется при расчетах поверхностных характеристик. Выделим явным образом из функционала  $G[n(\vec{r})]$  кинетическую энергию:

$$G[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + E^{xc}[n(\vec{r})], \quad (4.9.45)$$

где  $T[n(\vec{r})]$  — кинетическая, а  $E^{xc}[n(\vec{r})]$  — обменно-корреляционная энергии. Тогда вариация полной энергии запишется следующим образом:

$$\delta E[n(r)] = \int \delta n \left\{ \phi(r) + \frac{\delta T}{\delta n} + \frac{\delta E^{xc}}{\delta n} \right\} d\tau. \quad (4.9.46)$$

Если ввести обозначение

$$v_{eff} = \phi(r) + \frac{\delta E^{xc}}{\delta n}, \quad (4.9.47)$$

то вариация  $\delta E[n(r)]$  принимает точно такую же форму, какую имела бы в случае  $N$  невзаимодействующих частиц, движущихся в некотором усредненном поле с потенциалом  $v_{eff}$ :

$$\delta E[n(r)] = \int \delta n \left\{ \frac{\delta T}{\delta n} + v_{eff} \right\} d\tau. \quad (4.9.48)$$

Для такой системы справедлива методика Хартри. Она заключается в замене многочастичного уравнения Шредингера набором одночастичных, описывающих поведение одного электрона, а наличие остальных частиц учитывается введением эффективного потенциала. Другими словами, решение уравнения Эйлера может быть найдено, если удастся отыскать  $\psi_i(r)$ , отвечающее уравнению

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r). \quad (4.9.49)$$

Строго говоря,  $E_i$  и  $\psi_i(r)$  не имеют физического смысла, но часто их интерпретируют как одночастичные энергии и собственные функции. Тогда

$$n(r) = \sum_i |\psi_i|^2, \quad (4.9.50)$$

где суммирование ведется по  $N$  наименьшим состояниям. Если добавить к этим уравнениям еще два, определяющие  $v_{eff}$  и  $\phi(r)$ :

$$\begin{aligned} v_{eff} &= \phi(\vec{r}) + \frac{\delta E^{xc}}{\delta n}, \\ \phi(\vec{r}) &= \int \frac{n(\vec{r}') - n_+(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau', \end{aligned} \quad (4.9.51)$$

то получим четыре взаимозацепляющихся уравнения, которые могут быть решены самосогласованным образом. Ход решения выглядит следующим образом:



1. Задаются некоторым начальным распределением  $n(r)$ .

2. Вычисляют  $\phi(r)$  и  $\frac{\delta E^{xc}}{\delta n}$ . Это позволяет определить  $v_{eff}$ .

3. Решают одночастичные уравнения Шредингера и находят  $\psi(r)$ .

4. Вычисляют новое распределение электронов в пространстве  $n_f(r)$  и сравнивают его с начальным. Если согласие неудовлетворительно, то используя  $n_f(r)$  в качестве исходного, повторяют процедуру до тех пор, пока различие в начальном и конечном распределениях не достигнет нужной малой величины. Обычно 4...5 итераций достаточно для получения совпадения начального и конечного распределения с удовлетворительной точностью.

Именно этим методом получены наиболее надежные результаты. Несомненным достоинством усовершенствованного метода Хартри является точный учет кинетической энергии. Приближенные выражения используются только при вычислении обменно-корреляционной части энергии.

#### 4.9.3.3. ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД

Наиболее простым, хотя и менее точным, является вариационный метод. В нем также используется тот факт, что наиболее близкое к реальному распределение электронной плотности должно отвечать минимальному значению энергии. Это позволяет искать решение, используя выбранный априори класс функций для  $n(r)$ , отличающихся друг от друга значением параметров. Задача заключается в выборе величин этих параметров, отвечающих минимальному значению  $E$ . Очевидно, что успех определяется правильностью угадывания аналитического вида  $n(r)$ .

#### 4.9.4. ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ И ПОТЕНЦИАЛ У ПОВЕРХНОСТИ

Используя МФП, впервые удалось определить распределение электронной плотности у поверхности и ход потенциала. Сначала это было выполнено вариационным путем Дж. Смитом [218], а затем более точно проделано Н. Лэнгом и В. Коэном [219], использовавшими усовершенствованный метод Хартри. Полученные авторами зависимости приведены на рисунке 4.43. Как и ожидалось, электронное облако простирается за границу положительного фона. Спад происходит достаточно быстро, так что может быть описан экспонентой. Один из вариантов такого описания был предложен Смитом:

$$n = \begin{cases} n_0 \left(1 - \frac{1}{2} e^{\gamma z}\right), & z < 0, \\ \frac{n_0}{2} e^{-\gamma z}, & z > 0, \end{cases} \quad (4.9.52)$$

где  $\gamma$  — коэффициент, зависящий от электронной плотности рассматриваемого металла.

Дж. Аппельбаумом и Д. Хаманном было предложено близкое выражение [220]:

$$n = \frac{n_0}{2} (1 - \text{th } \gamma z), \quad (4.9.53)$$

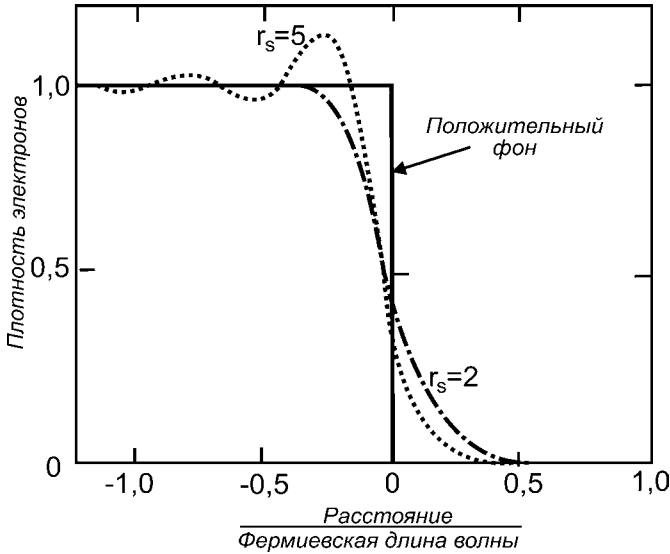


Рис. 4.43  
Пространственное распределение электронной плотности для металлов с  $r_s = 2$  и 5 ат. ед. [219]

Таблица 4.3

Величины параметра  $\gamma$ , эффективного потенциала в объеме металла  $u_{eff}$ , скачка электростатического потенциала  $\Delta\phi$  и рассчитанных значений работы выхода  $\phi_{th}$  в сравнении с экспериментальными значениями  $\phi_{exp}$  по данным Смита [218]

Металл (элек./атом)	$n \cdot 10^3$ , ат. ед.	$\gamma$ , ат. ед. <sup>-1</sup>	$u_{eff}$ , эВ	$\Delta\phi$ , эВ	$\phi_{th}$ , эВ	$\phi_{exp}$ , эВ
Cs(1)	1,33	1,33	4,22	0,26	2,64	1,81
Na(1)	3,77	1,27	6,04	0,79	2,93	2,35
Ca(2)	6,90	1,24	7,82	1,55	3,11	2,80
Cu(1)	12,6	1,23	10,4	2,91	3,32	4,4
Pb(4)	19,4	1,22	12,9	4,43	3,50	4,0
Al(3)	26,9	1,24	15,3	6,0	3,64	4,25
W(6)	56,2	1,30	23,0	11,4	3,91	4,5

которое в наиболее важной области, области границы положительного фона, ведет себя так же, как и предложенное Смитом, но более удобно при аналитических расчетах. Очевидно, что оба эмпирических выражения удовлетворяют обязательному условию электронейтральности системы.

Расчеты Смита с использованием (4.9.52) показали, что величина  $\gamma$  имеет порядок одной (ат. ед.)<sup>-1</sup>. Для ряда металлов  $\gamma$  приведена в таблице 4.3. Как видно, область, в которой происходит изменение электронной плотности, имеет ширину всего лишь  $\sim 1 \dots 2 \text{ \AA}$  ( $2 \dots 4$  ат. ед.), что составляет около половины постоянной решетки.

Другая важная особенность распределения электронов, полученная Лэнгом и Коэном, состоит в наличии фриделевских осцилляций плотности электронного газа у поверхности. Они особенно ярко выражены у металлов с малой электронной плотностью. Их амплитуда может достигать 12% при  $r_s = 5$  [219].

У металлов с высокой концентрацией электронов они практически незаметны. Осцилляции быстро затухают при удалении от поверхности:

$$n(z) = n_0 \left[ 1 + A \frac{\cos(2k_F z + \alpha(k_F))}{z^2} \right] + o\left(\frac{1}{z^3}\right) \quad (4.9.54)$$

( $k_F$  — волновой вектор на уровне Ферми;  $\alpha$  — фазовый сдвиг).

Физическая причина их появления точно та же, что и осцилляций в объеме твердого тела около дефектов. Их наличие не сказывается существенно на энергетике поверхностного слоя. Именно поэтому оказывается возможным использование приближенного описания ((4.9.52) или (4.9.53)), не учитывающего осцилляций. Интересно, что амплитуда осцилляций существенно зависит от качества вычислений. Чем хуже самосогласование, тем она оказывается больше.

Особый интерес представляет вопрос: какова толщина слоя, определяющего ход  $n(r)$  и, следовательно,  $v_{eff}$  на поверхности? Чтобы ответить на него, А. М. Альтшулер с сотр. рассчитали  $n(r)$  и  $v_{eff}$  для желе-пленок различной толщины  $d$  [221]. Результаты для  $d = 10, 20$  и  $40$  ат. ед. приведены на рисунке 4.44. Оказалось, что при  $d$ , превышающей  $20$  ат. ед. ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ), распределение электронов на поверхности не зависит от толщины пленки. Рассмотрен предельный случай, поскольку у пленки имеется две поверхности. Другими словами, имеется вторая граница с вакуумом, которая может влиять на распределение электронов на первой. Если пленка формируется на поверхности какой-либо подложки, то это возмущение должно быть еще слабее. Из полученных результатов можно сделать вывод, что на формирование  $n(r)$  оказывает влияние слой не более  $d/2 = 10$  ат. ед. ( $\sim 5 \text{ \AA}$ ). То есть достаточно  $1 \dots 2$  монослоев для достижения поверхностных свойств массивного металла. Кроме того, сильное влияние оказывает форма потенциального барьера (рис. 4.44б). Как и следовало ожидать, чем протяженнее область, в которой потенциал изменяется от объемного значения к значению в вакууме, тем

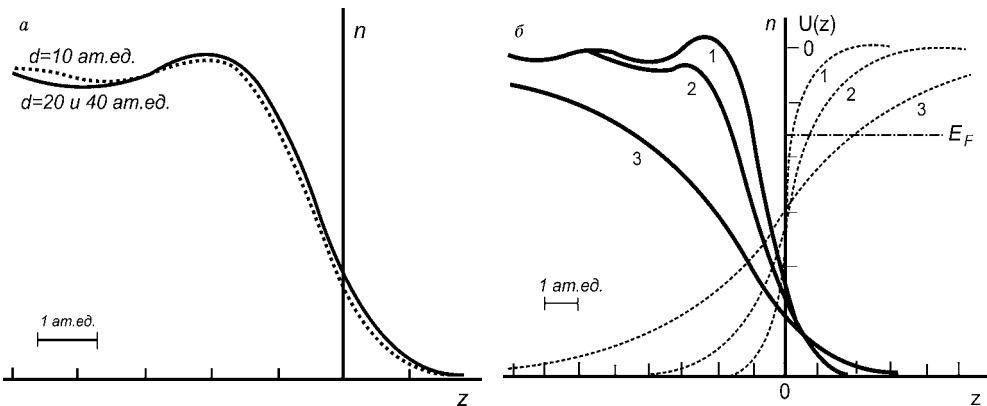


Рис. 4.44

Распределение электронов при различных толщинах пленки  $d$  (а) и влияние на него формы барьера (штриховые линии) на поверхности (б) [221]

шире и область изменения концентрации электронов. Одновременно с этим изменяется амплитуда осцилляций. Они ярко выражены при ширине переходной области  $\sim 2$  ат. ед. (кривая 1), но практически незаметны в случае, когда ширина превышает 10 ат. ед. (кривая 3).

При самосогласованном расчете распределения электронной плотности одновременно вычисляется и эффективный потенциал  $v_{eff}(z)$ . Это позволяет определить и значение  $v_{eff}$  в объеме. В четвертой колонке таблицы 4.3 приведены величины, полученные для некоторых металлов.

Из приведенных в таблице значений видно, что величина  $v_{eff}$  коррелирует с плотностью электронного газа: эффективный потенциал тем больше, чем больше  $n$ . Кроме того, большая часть поверхностного барьера обусловлена многочастичными эффектами. Некоторым недостатком расчетов является использование приближения локальной плотности, которое не учитывает нелокальности поляризации [222]. Вследствие этого недостаточно верно описывается ход потенциала в вакууме около поверхности. Вместо требуемого законом сил зеркального изображения изменения потенциала, пропорционального  $1/z$ , вычисления дают экспоненциальный ход.

Обращает на себя внимание величина изменения электростатического потенциала  $\Delta\phi$  на поверхности. Эту величину называют мощностью двойного слоя, она связана с подбарьерным туннелированием электронов. Электростатический вклад  $\Delta\phi$  мал только в случае щелочных металлов. У тугоплавких  $d$ -металлов, имеющих высокую концентрацию электронов, дипольный барьер может достигать почти 50% от полного изменения  $v_{eff}$  на поверхности и значительно превышать величину  $\phi$ . Этот факт является крайне важным при рассмотрении контакта двух материалов. Очевидно, что контактная разность потенциалов (КРП), существующая на границе раздела, должна значительно отличаться от простой разности работ выхода контактирующих материалов, поскольку изменение условий, приводящих к образованию двойного слоя, неминуемо отражается на величине  $\Delta\phi$ . А даже относительно небольшое изменение электростатического потенциала должно существенно отразиться на величине КРП [223].

Как уже говорилось, единственным параметром, используемым в этой теории, является  $r_s$  или концентрация электронного газа. Выбор этой величины неоднозначен. Состав электронов, особенно у  $d$ -металлов, сложен. Часть из них находится на локализованных связях, и считать их свободными можно только с большой натяжкой. Есть две более или менее обоснованные возможности. Первая — считать все валентные электроны, независимо от их принадлежности, свободными, т. е. считать, что их число равно номеру группы, к которой принадлежит данный атом. Вторая — учитывать только те, которые способны участвовать в химической связи. Например, известно, что железо образует окисел  $Fe_2O_3$ , в котором Fe имеет валентность 3. Можно считать, что каждый из атомов железа участвует в формировании электронного газа тремя электронами. Но легко видеть, что второй вариант может быть неоднозначен, поскольку в разных соединениях атомы могут проявлять разную валентность. Поэтому чаще пользуются первым. Именно эти значения, приведенные в первой колонке таблицы 4.3, исполь-

зовались при расчетах эффективного потенциала и величины и изменения электростатического потенциала.

Знание энергетических характеристик электронного газа ограниченной поверхностью металла позволяет вычислить работу выхода электрона.

#### 4.9.5. РАБОТА ВЫХОДА

Работа выхода — энергия, необходимая для удаления электрона из твердого тела на большое расстояние от поверхности. Что значит большое расстояние? С одной стороны, оно должно быть значительно больше постоянной решетки, чтобы не сказывались на этой величине детали атомарного строения поверхности. С другой стороны, в отсутствие внешнего электрического поля это расстояние должно быть значительно меньше размеров данной плоскости кристалла. В противном случае на величину  $\phi$  будет влиять контактная разность потенциалов, существующая между разными гранями твердого тела.

Как обычно, чтобы рассчитать эту величину, необходимо составить разность энергий систем — положительно заряженный металл плюс электрон, удаленный от металла, и нейтральный металл [224], [225]:

$$\phi = E(N - 1) + \phi(+\infty) - E(N), \quad (4.9.55)$$

где  $\phi(+\infty)$  — энергия электрона в вакууме на большом расстоянии от поверхности.

По определению электрохимический потенциал  $\mu$  равен изменению энергии системы при изменении числа частиц на единицу:

$$\mu = E(N) - E(N - 1). \quad (4.9.56)$$

Таким образом,

$$\phi = \phi(+\infty) - \mu, \quad (4.9.57)$$

т. е. получаем привычное выражение для работы выхода. Несколько трансформируем его, чтобы была более ясна связь этой величины с энергетическими характеристиками электронного газа. Для этого прибавим и вычтем значение электростатического потенциала глубоко в твердом теле  $\phi(-\infty)$ :

$$\phi = \phi(+\infty) - \phi(-\infty) - (\mu - \phi(-\infty)), \quad (4.9.58)$$

и введем следующие обозначения:

$$\Delta\phi = \phi(+\infty) - \phi(-\infty), \quad (4.9.59)$$

$$\bar{\mu} = \mu - \phi(-\infty).$$

Тогда

$$\phi = \Delta\phi - \bar{\mu}. \quad (4.9.60)$$

Первое слагаемое представляет собой изменение электростатической энергии на поверхности (см. рис. 4.45). Эта величина может быть вычислена, если известно  $n(z)$ :

$$\Delta\phi = \int_{-\infty}^{+\infty} 4\pi [n(z) - n_0] dz. \quad (4.9.61)$$

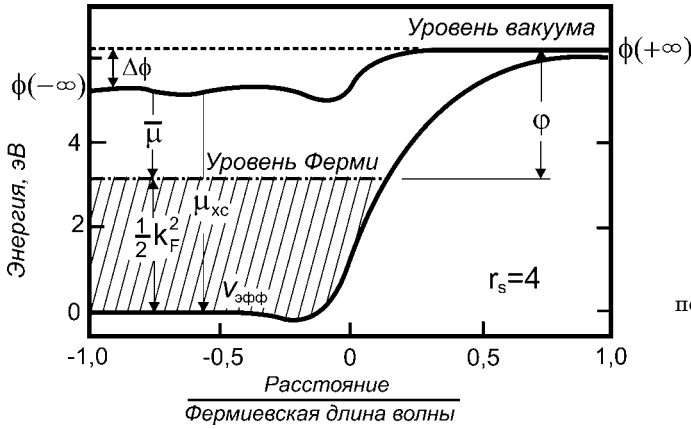


Рис. 4.45  
Эффективный и  
электростатический  
потенциал у поверхности  
металла

Смысл второго слагаемого можно понять, если рассмотреть уравнение (4.9.34):

$$\delta(E[n(r)] - \mu N) = 0. \quad (4.9.62)$$

Расписывая функционал энергии, получаем

$$\int d\tau \delta n \left\{ \phi(r) + \frac{\delta G[n]}{\delta n} - \mu \right\} = 0. \quad (4.9.63)$$

Равенство интеграла нулю означает, что нулю равно подынтегральное выражение:

$$\mu - \phi(r) = \frac{\delta G[n]}{\delta n}. \quad (4.9.64)$$

Или при  $z \rightarrow -\infty$ , используя введенное выше обозначение (4.9.59):

$$\bar{\mu} = \frac{\delta T}{\delta n} + \frac{\delta E^{xc}}{\delta n}. \quad (4.9.65)$$

Поскольку рассматриваем точку далеко в объеме, то вариационная производная кинетической энергии легко определяется. Изменение числа частиц приводит к появлению электрона на уровне Ферми. Используя атомные единицы, имеем

$$\frac{\delta T}{\delta n} = \frac{1}{2} k_F^2. \quad (4.9.66)$$

Второе слагаемое в (4.9.65) представляет собой часть химического потенциала, связанную с обменом и корреляцией:

$$\frac{\delta E^{xc}}{\delta n} = \mu_{xc}. \quad (4.9.67)$$

В результате получаем

$$\phi = \Delta\phi - \left( \frac{1}{2} k_F^2 + \mu_{xc} \right). \quad (4.9.68)$$

Это выражение полезно тем, что первое слагаемое зависит только от распределения электронов на поверхности. Второе же, напротив, определяется исключительно объемными свойствами металла и совершенно не зависит от состояния поверхности. Это дает возможность условно разделить  $\phi$  на поверхностную и объемную компоненты. Такая запись позволяет определить положение уровня химического потенциала на энергетической схеме (рис. 4.45). При  $\phi(+\infty) = 0$ :

$$\mu = -\phi = \phi(-\infty) + \mu_{xc} + \frac{1}{2}k_F^2. \quad (4.9.69)$$

Поскольку  $\mu_{xc} < 0$ , то отложив от  $\phi(-\infty)$  вниз отрезок  $|\mu_{xc}|$  и добавив  $\frac{1}{2}k_F^2$ , получаем положение  $E_F$ . Величина  $\bar{\mu}$  соответствует расстоянию между  $\phi(-\infty)$  и  $\mu$ .

Результаты проведенных таким образом расчетов представлены в шестом столбце таблицы 4.3. Их согласие с экспериментальными  $\phi_{exp}$  можно считать неплохим. Особенно обнадеживает правильная последовательность изменения  $\phi$  при переходе от одного металла к другому. Правда следует отметить, что для сравнения обычно используются данные, полученные для поликристаллических поверхностей. Более оправдано было бы использование для этих целей  $\phi$  наиболее плотноупакованных поверхностей, поскольку именно в этом случае лучше подходит желе-модель. Если это проделать, то сразу становится очевидным, что согласие оставляет желать лучшего. Но даже то, что удается получить правильную последовательность  $\phi$  при переходе от одного металла к другому, а также то, что получаются близкие к требуемым значения, следует считать крупным успехом теории.

#### 4.9.6.

#### ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ

Поверхностная энергия есть работа, необходимая для образования поверхности единичной площади. Если расколоть кристалл пополам, то величина удельной поверхностной энергии может быть определена из разности суммарной энергии двух половинок и энергии кристалла до этой операции:

$$E^{surf} = \frac{1}{2S} \left[ 2E\left(\frac{1}{2}N\right) - E(N) \right], \quad (4.9.70)$$

где  $S$  — площадь образующейся поверхности.

Ясно, что всегда

$$E^{surf} > 0. \quad (4.9.71)$$

В противном случае кристаллу было бы выгодно развалиться на составные части. Используя запись в виде функционалов плотности, получим [224]

$$E^{surf} = \sigma_t + \sigma_{xc} + \sigma_{coul}, \quad (4.9.72)$$

где  $\sigma_t$ ,  $\sigma_{xc}$  и  $\sigma_{coul}$  — изменения соответственно кинетической, обменно-корреляционной и электростатической энергии, приходящиеся на единицу площади образующейся поверхности.

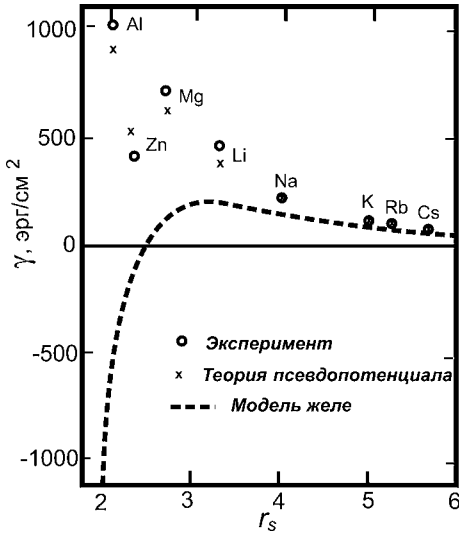


Рис. 4.46

Зависимость удельной поверхностной энергии от плотности электронного газа, рассчитанная в предположении справедливости модели желе (штриховая линия), с использованием теории псевдопотенциалов (крестики), экспериментальные данные (кружки) [222]

$r_s$ . Но при переходе к более плотным металлам, имеющим высокую концентрацию электронов, теоретическое значение  $E^{surf}$  уменьшается и даже становится отрицательным. Как уже отмечалось выше, последнее противоречит физическому смыслу этой величины.

Две причины могут быть ответственны за этот результат. Первая связана с неверным описанием обменно-корреляционной энергии и в первую очередь с использованием локального приближения. На поверхности выигрыш в энергии за счет обмена и корреляции должен быть меньше, чем в объеме, т. е.  $\sigma_{xc} > 0$ , поскольку концентрация электронов понижена, электроны находятся на больших расстояниях друг от друга. Рядом авторов были проведены тщательные расчеты этой величины. Они показали, что приближение локальной плотности дает разумные величины для суммы обменной и корреляционной энергий. Это заключение не относится к каждой из этих частей по отдельности. Каждая из них вычисляется с ошибками, компенсирующими друг друга. Попытки учета поправок, связанных с включением в расчеты последующих членов градиентного разложения, не меняют сущности дела. Если локальное приближение несколько занижает  $E^{xc}$ , то учет первого градиентного члена  $\varepsilon_2^{xc}$  завышает эту энергию примерно на ту же величину. Но в целом расхождение не столь велико, чтобы можно было объяснить поведение расчетной кривой  $E^{surf}$  в области высоких концентраций электронного газа.

Величина  $\sigma_t$  должна быть *отрицательной*. Это обусловлено тем, что появление поверхности позволяет электронам занять большее пространство. А чем больший объем занимает электронный газ, тем меньше его кинетическая энергия. Из этого следует, учитывая положительность величины  $E^{surf}$ , что большое значение имеет правильный учет  $\sigma_{xc}$  и  $\sigma_{coul}$ . Поэтому попытки расчетов с использованием не расширенного метода Томаса — Ферми, не учитывающего обмена и корреляции, а также неусовершенствованного метода Хартри, игнорирующего корреляцию, не могут привести к удовлетворительным результатам. Но даже с учетом этих факторов результаты расчетов не удовлетворяют полностью. На рисунке 4.46 приведена зависимость  $E^{surf}$  от плотности электронного газа. Там же приведены результаты экспериментов. Видно, что неплохое согласие имеется в области больших



Другой причиной может быть использование модели желе. Замена дискретной решетки равномерно распределенным положительно заряженным фоном может приводить к ошибкам в расчетах электростатического взаимодействия. В связи с этим были предприняты усилия по разработке методов, позволяющих учесть структуру твердых тел.

#### 4.9.7. УЧЕТ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ

Один из вариантов, позволяющих учесть влияние атомной структуры на поверхностные свойства, заключается в использовании теории возмущения. Для этого вводят возмущающий потенциал в виде

$$\Delta v(\vec{r}) = \sum v_{ps}(\vec{r}) - v_g(\vec{r}), \quad (4.9.73)$$

где  $v_g(r)$  — потенциал, создаваемый желеобразным положительным фоном, а  $v_{ps}$  — псевдопотенциал атомов, составляющих решетку. Суммирование проводится по всем узлам решетки. Учет этого возмущения приводит к увеличению части  $\sigma$ , связанной с электростатическим взаимодействием, на величину

$$\Delta \sigma_{coul} = \int \Delta v(\vec{r}) [n(\vec{r}) - n_+(\vec{r})] d\tau. \quad (4.9.74)$$

Задачу зачастую упрощают, игнорируя атомную структуру вдоль поверхности, но сохраняя ее вдоль нормали. Другими словами, в этом случае рассматривают слоистую систему, сконцентрировав положительный заряд на плоскостях, параллельных поверхности. Такая реконструкция модели приводит к изменением в распределении плотности заряда и эффективного потенциала в поверхностной области.

Главные эффекты заключаются в следующем. Во-первых, уменьшается изменение  $n$  на поверхности, которую располагают при  $z = a/2$ , если за 0 принята координата, соответствующая верхней плоскости положительного заряда. Этого следовало ожидать, поскольку электронная плотность в большей степени концентрируется на слое и спадает при удалении от него. Поэтому в области сильного изменения потенциала находится меньшая плотность электронов, чем это было бы в случае модели желе. В свою очередь, это приводит к уменьшению электростатического вклада в потенциал, т. е. к уменьшению дипольного момента на поверхности. Во-вторых, увеличивается глубина изменения электронной плотности по сравнению со случаем желе-металла. Это также отражается на потенциале, но в противоположную сторону, что приводит к увеличению дипольного момента.

Расчеты показали, что вклад в электростатическую энергию, обусловленный дискретностью решетки, может быть очень большим и даже превосходить  $\sigma_{coul}$  у желеобразного металла. При этом части  $\sigma$ , связанные с кинетической и обменно-корреляционной энергиями, изменяются мало.

Использование такого метода учета атомной структуры особенно существенно отражается на поверхностной энергии в области малых  $r_s$ . Получающиеся величины приведены на рисунке 4.46. Видно, что расчетные

величины хорошо согласуются с экспериментальными. И это несмотря на упрощенное описание металлов, несмотря на отсутствие учета кристаллической структуры вдоль поверхности.

Не без успеха эта методика была использована для расчета  $\rho$  различных кристаллографических поверхностей. Хотя количественные результаты могли бы быть лучше, тем не менее качественно они правильно воспроизводят экспериментальные факты.

Другая возможность учета кристаллической структуры состоит в учете полного трехмерного решеточного потенциала, который берется в виде суперпозиции либо ядерных потенциалов, либо ионных псевдопотенциалов. Основные трудности в этом случае связаны с нахождением волновых функций. Зато таким способом возможно получить близкое к реальности пространственное распределение электронной плотности в поверхностной области.

Дисперсионные зависимости  $E(\vec{k})$  предоставляют обширную информацию об электрических и оптических свойствах твердого тела. Однако из них не видно, как распределена электронная плотность в пространстве, что особенно существенно в поверхностной области. Для характеристики пространственного распределения удобно ввести понятие локальной плотности состояний (ЛПС), которое определяют как количество состояний, имеющих заданную энергию в данной точке пространства:

$$n(\vec{r}, E) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \delta(E - E_i). \quad (4.9.75)$$

Интегрирование  $n(\vec{r}, E)$  по объему, занимаемому атомом, позволяет определить величину его заряда:

$$n_A(E) = \int_{\text{объем атома}} n(\vec{r}, E) d\vec{r}, \quad (4.9.76)$$

если при этом учтена вероятность заполнения. Аналогично может быть получена и плотность состояний, соответствующая слою, параллельному поверхности, как функция его положения относительно поверхности. На рисунке 4.47 приведены результаты такого послойного расчета  $n(E)$ , выполненного для поверхностных слоев W(001) [227]. Видно, что в поверхностном слое зависимость  $n(E)$  существенно отличается от имеющейся в объеме. Обращает на себя внимание пик

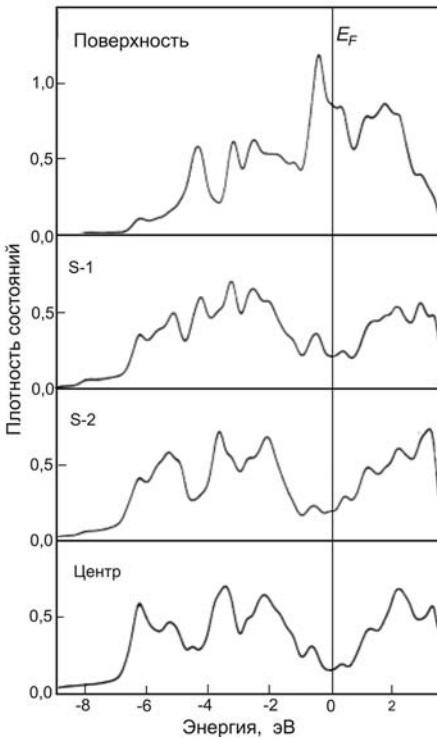
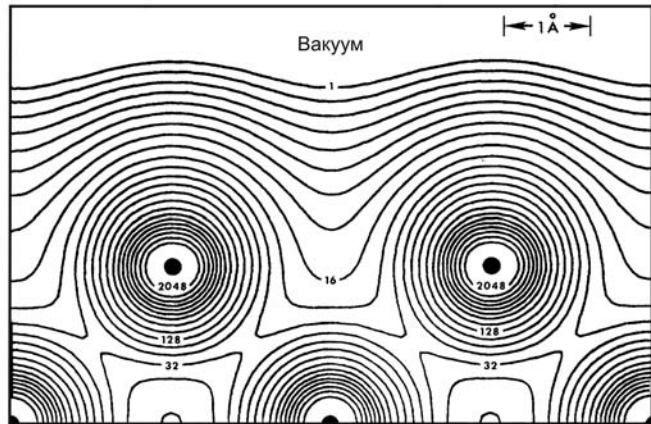


Рис. 4.47 Разрешенная по слоям ЛПС для трех верхних поверхностных слоев грани W(001)-(1×1) и слоя, находящегося глубоко в объеме металла [227]

Рис. 4.48

Контуры плотности электронного заряда на поверхности  $\text{Cu}(100)$  в плоскости, перпендикулярной поверхности и проходящей по линии, связывающей поверхностный атом с ближайшим соседом. Единица заряда соответствует  $1,15 \cdot 10^{-3}$  ат. ед. Зачерненные кружки соответствуют расположению ядер ионов [228]



в районе уровня Ферми, интенсивность которого быстро убывает по мере продвижения в объем. Уже во втором-третьем слое  $n(E)$  практически совпадает с ЛПС в объеме.

Такое «быстрое» восстановление объемных свойств по мере продвижения вглубь кристалла является весьма общим результатом. Сравнение кривых  $n(E)$  также показывает, что на поверхности имеется сужение энергетического интервала, в котором существуют разрешенные состояния.

На рисунке 4.48 приведены результаты расчета поверхностных характеристик, выполненные для  $\text{Cu}(100)$  [228]. Уже во втором слое распределение электронной плотности близко к сферическому в области ионных остовов. Это соответствует тому, что имеется в объеме. У поверхностного слоя явно выражены эффекты растекания в вакуум и сглаживания (эффект Смолуховского).

#### 4.9.8. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАРЯДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ

Знание законов взаимодействия заряда с поверхностью металла крайне важно. Оно необходимо для понимания таких явлений, как адсорбция, эмиссионные процессы, взаимодействие с пучками заряженных частиц и т. д.

При больших расстояниях  $z$  между зарядом  $q$  и поверхностью справедливо классическое выражение, основанное на законе сил зеркального изображения:

$$E_{\text{взаим}} = -\frac{q^2}{4z}. \quad (4.9.77)$$

При этом полагается, что наведенный заряд находится в плоскости поверхности. Считается, что приведенное выражение справедливо при  $z \gg a$  ( $a$  — постоянная решетки). Но при малых расстояниях  $z$  соотношение должно нарушаться. Это с очевидностью следует из общих рассуждений. Действительно, выражение сингулярно, величина  $E_{\text{взаим}} \rightarrow -\infty$  при  $z \rightarrow 0$ , чего не может быть. Во-вторых, наведенный внешним возмущением поверхностный заряд располагается в области конечной ширины. В противном случае

кинетическая энергия электронов имела бы большую величину по соображениям, о которых говорилось ранее (п. 3.3). При сравнимых с этой шириной расстояниях закон взаимодействия обязан измениться. В-третьих, поведение сравнительно жестко закрепленных положительных зарядов металла и подвижных электронов должно различаться. Электроны туннелируют в подбарьерную область, образуя облако электронов над поверхностью. Поэтому реакция металла должна зависеть от знака внешнего заряда. Такая зависимость отсутствует в классическом выражении.

Неоднократно предпринимались попытки установить пределы применимости классического закона и ход энергии взаимодействия при малых расстояниях между зарядом и поверхностью. Преимущественно для этих целей использовалось явление поверхностной ионизации в сильных электрических полях и особенно ее предельный случай — десорбция полем. Однако ввиду некоторой неопределенности детального механизма этого явления при очень высоких напряженностях поля полученные результаты не всегда убедительны. В настоящее время можно только утверждать, что использование классического выражения допустимо вплоть до расстояний порядка 2...3 Å.

Это заключение подтверждают и результаты многочисленных расчетов. Наиболее часто вычисления проводились в приближении линейного отклика (ЛО). Основным предположением при этом является линейная зависимость между изменением концентрации электронной плотности в точке  $\vec{r}$  и потенциалом, создаваемым в этой точке внешним зарядом:

$$\Delta n(\vec{r}) = \int F(\vec{r} - \vec{r}') \frac{q}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau'. \quad (4.9.78)$$

При этом должно быть выполнено очевидное условие электронейтральности:

$$\int \Delta n(\vec{r}) d\tau = -q. \quad (4.9.79)$$

Знание  $\Delta n(\vec{r})$  позволяет вычислить и энергию взаимодействия:

$$E_{\text{взаим}} = \int \frac{\Delta n(\vec{r})}{|\vec{r} - z|} d\tau. \quad (4.9.80)$$

Вычисления приводят к выражению квазиклассического вида:

$$E_{\text{взаим}} = -\frac{q^2}{4(z - d_0)} + o\left(\frac{1}{(z - d_0)^3}\right). \quad (4.9.81)$$

При выводе отсчет координат ведется от края ионного фона, располагающегося при  $z = 0$ . При  $z > 5...6$  ат. ед. величина  $d_0$  является некоторой константой, зависящей от плотности электронного газа в металле. Она определяет положение плоскости зеркального изображения относительно края положительного фона и имеет величину от 0,5 ат. ед. при  $r_s = 5$  до  $\sim 1$  ат. ед.

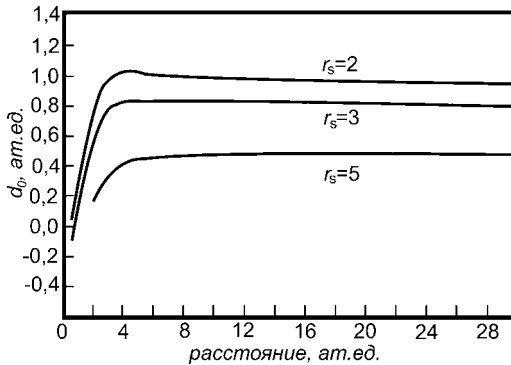


Рис. 4.49

Зависимость величины  $d_0$  от расстояния  $z$  между зарядом и поверхностью для металлов с различной электронной плотностью [220]

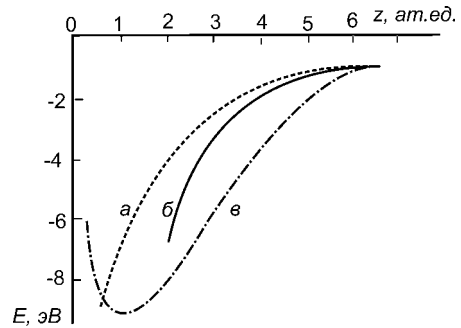


Рис. 4.50

Зависимость энергии взаимодействия единичных отрицательного (б) и положительного (в) зарядов с металлом; а — энергия взаимодействия в предположении справедливости модели сил зеркального изображения [229]

в случае металлов с высокой плотностью электронного газа. Существенно, что эта величина больше нуля, т. е. как бы плоскость зеркального изображения смещена в сторону вакуума.

При малых расстояниях между внешним зарядом и поверхностью ( $< 3 \text{ \AA}$ ) наблюдается отклонение от указанной квазиклассической зависимости. Если все же попытаться сохранить запись  $E_{\text{взаим}}$  в прежнем виде, то приходится считать  $d_0$  функцией от  $z$ . Эта зависимость для металлов с различной плотностью электронов приведена на рисунке 4.49. В области  $z < 4 \dots 6$  ат. ед. величина  $d_0$  убывает, что приводит к уменьшению энергии взаимодействия, как этого и требует здравый смысл.

Недостаток приближения ЛО заключается в том, что оно приводит к квадратичной зависимости энергии взаимодействия от заряда. Следовательно, отсутствует зависимость от знака заряда. Если выйти за рамки линейного отклика, то энергия взаимодействия, как и можно было ожидать, зависит от знака возмущающего заряда. На рисунке 4.50 приведена  $E_{\text{взаим}}(z)$  для положительного и отрицательного точечного заряда, рассчитанная без предположения о линейности отклика. Энергия взаимодействия отрицательного заряда при малых расстояниях выше, чем предсказывает закон сил зеркального изображения. В случае положительного заряда поведение  $E_{\text{взаим}}(z)$  сложнее. В интервале расстояний 2...6 ат. ед. взаимодействие сильнее, чем предсказываемое классической теорией сил зеркального изображения. Это можно объяснить взаимодействием с электронами, туннелирующими под потенциальный барьер на поверхности. Но при еще меньших расстояниях важным становится отталкивание положительного заряда от положительного фона металла. В результате на зависимости появляется минимум, находящийся при  $\sim 1$  ат. ед. Такие расчеты ясно показывают, что при малых  $z$  предположение о линейности отклика не является удовлетворительным.

#### 4.9.9. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Наличие внешнего электрического поля приводит к перераспределению электронной плотности на поверхности металла. Исходя из классических представлений, ответная реакция сводится к появлению поверхностного заряда величиной

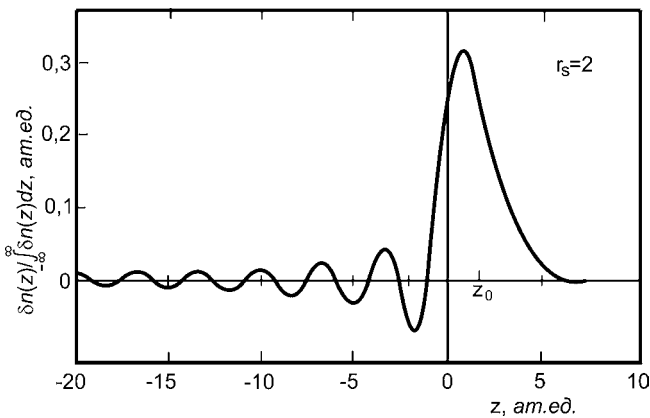
$$\sigma = \frac{F}{4\pi}, \quad (4.9.82)$$

где  $F$  — напряженность электрического поля. Считается, что заряд располагается в плоскости поверхности. С микроскопической точки зрения такого описания недостаточно. Наведенный заряд не может быть сосредоточен на какой-либо плоскости.

Был выполнен ряд расчетов, позволивших получить распределение наведенного заряда по глубине. На рисунке 4.51 приведена зависимость  $\Delta n_F(z) = n_F(z) - n_{F=0}(z)$ , полученная в приближении слабого внешнего поля [230]. Видно, что основные изменения происходят в электронной плотности, выходящей за пределы фона положительного заряда. Если ввести такое понятие, как центр тяжести наведенного заряда:

$$d_0 = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} z \Delta n_F dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta n_F dz}, \quad (4.9.83)$$

то даже в указанном выше пределе малых  $F$  он располагается на расстоянии  $\sim 0,3 \text{ \AA}$  от края положительного фона ( $z = 0$ ). Положение центра тяжести наведенного заряда совпадает с положением зеркальной плоскости, полученным при рассмотрении взаимодействия заряда с поверхностью. Этого следовало ожидать. Процесс создания внешнего поля можно представить себе как последовательное размещение элементов заряда на большом расстоянии от поверхности, каждый из которых приводит к появлению соответствующего наведенного заряда.



**Рис. 4.51**  
Распределение заряда, наведенного внешним электрическим полем на поверхности металла ( $r_s = 2$  ат. ед.) [230]

Другой особенностью  $\Delta n_F(z)$  является наличие осцилляций. Они более ярко выражены, чем осцилляции Фриделя у нейтральной поверхности, и хорошо заметны даже в случае металлов с высокой плотностью электронного газа.

В сильных полях наблюдается два эффекта. Первый состоит в том, что изменяется «скорость» уменьшения электронной плотности на поверхности. Если использовать модель Смита или модель Аппельбаума — Хаманна ((4.9.52) и (4.9.53)), то можно показать, что коэффициент  $\gamma$  увеличивается в случае положительных полей (+ на металле) и уменьшается в случае отрицательных. Вторая особенность заключается в смещении центра тяжести наведенного заряда. Только при крайне сильных полях, почти не достижимых в нормальных экспериментальных условиях, центр тяжести может располагаться на поверхности металла.

Полученные результаты показывают, что ход потенциала у поверхности может быть записан следующим образом:

$$U(z) = F[z - d_0(z)]. \quad (4.9.84)$$

Оно отличается от обычного классического выражения наличием второго члена в квадратной скобке. Присутствие его несущественно при больших  $z$  и может проявиться только тогда, когда рассматриваются процессы, происходящие на ангстремных расстояниях от поверхности.

# ГЛАВА ПЯТАЯ

## АДСОРБЦИЯ

### 5.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Адсорбция является одним из важнейших явлений на поверхностях твердых тел. Она заключается в *концентрировании вещества из объема контактирующих фаз на поверхности раздела между ними*. Наиболее интересен случай, когда в качестве одной из фаз выступает твердое тело, а в качестве другой — газ частиц.

Концентрирование чужеродных частиц на поверхности происходит вследствие того, что они притягиваются к поверхности. Рассмотрим энергетическую диаграмму для системы, состоящей из атома и твердого тела (рис. 5.1). Прежде всего, необходимо выбрать уровень отсчета энергии.

Примем за ноль энергию системы, состоящей из твердого тела и атома, удаленного на большое расстояние от поверхности. При уменьшении расстояния становится заметной энергия взаимодействия — энергия системы  $E_{\text{Ад-М}}$  понижается, что обусловлено притяжением частицы к поверхности. При малых расстояниях, порядка размера частицы, появляются силы отталкивания, препятствующие внедрению частицы в решетку. Минимальное значение энергии имеет на некотором расстоянии  $z_p$ , *равновесном расстоянии*, величина которого зависит от размеров частицы и свойств адсорбента.

Энергию, которая выделяется при переходе частицы в это равновесное состояние, называют *энергией адсорбции*. В данном случае она совпадает с величиной энергии, которую необходимо затратить для удаления частицы с поверхности — *энергией десорбции*  $l_0$ .

В некоторых случаях можно встретить кривые потенциальной энергии, имеющие два минимума, разделенные максимумом с  $E_{\text{max}} > 0$  (рис. 5.2). Это так называемый случай *активированной адсорбции*. С такой зависимостью энергии адсорбционной системы часто встречаются при адсорбции мо-

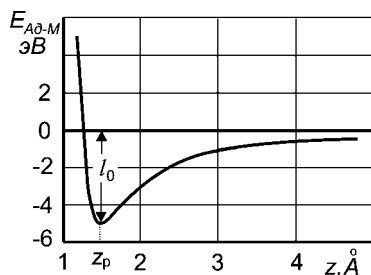


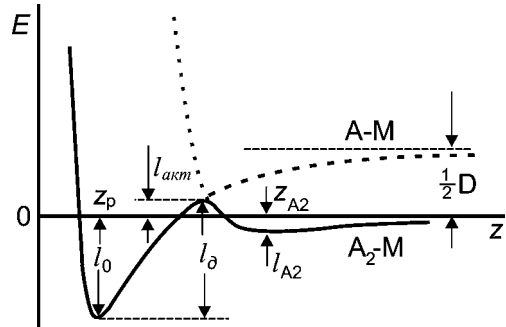
Рис. 5.1

Энергия взаимодействия частицы с поверхностью твердого тела. В равновесии частица находится на расстоянии  $z_p$ , для ее удаления с поверхности требуется затратить энергию десорбции  $l_0$



Рис. 5.2

Схематическая зависимость энергии системы металл — молекула  $A_2$  ( $A_2-M$ ) в расчете на один атом и металл — атом ( $A-M$ ). За нулевую принята энергия системы металл — молекула, находящаяся на бесконечном расстоянии от поверхности. Энергия системы металл — атом на бесконечности равна половине энергии диссоциации гомоядерной молекулы  $D$



лекул. Более удаленный от поверхности, обычно неглубокий минимум, связан с физической адсорбцией молекул. При благоприятных обстоятельствах молекула может *диссоциировать* на части, каждая из которых в свою очередь способна образовать химическую связь с атомами подложки (*адсорбция с диссоциацией*), что обеспечивает значительно более прочную связь. Величину потенциального барьера, который должна преодолеть частица для перехода из слабосвязанного состояния в сильносвязанное, называют *энергией активации адсорбции*  $l_{\text{акт}}$ . Такую же зависимость  $E(z)$  можно ожидать и в случаях, когда для перехода из физадсорбированного в более прочно связанное хемосорбированное состояние требуется затратить энергию на структурную перестройку поверхностной области или же на обмен зарядами между адчастицей и подложкой.

Если на поверхность падает поток  $v_p$ , то часть адчастиц может отразиться. Вероятность закрепления их на поверхности характеризуют *коэффициентом прилипания*  $\chi$ . Его величина связана с обменом энергии между частицей и адсорбентом, которую можно охарактеризовать *коэффициентом аккомодации*  $\alpha_{\text{акк}}$ :

$$\alpha_{\text{акк}} = \frac{E_p - E_0}{E_p - E_s}, \quad (5.1.1)$$

где  $E_p$  — энергия падающей частицы;  $E_0$  — энергия отраженной частицы;  $E_s$  — энергия атома в термодинамическом равновесии с поверхностью. Расчеты показывают, что величина  $\alpha_{\text{акк}}$  зависит от масс взаимодействующих частиц и приближенно может быть оценена из следующего выражения:

$$\alpha = \frac{M_p M_s}{(M_p + M_s)^2}, \quad (5.1.2)$$

где  $M_p$  и  $M_s$  — массы падающей частицы и атома поверхности соответственно.

При столкновении с поверхностью частица теряет примерно треть своей избыточной энергии, так что прежде чем прийти в равновесие она совершает несколько колебаний с постепенно уменьшающейся амплитудой.

*Концентрацию адсорбата  $n$  можно определить как количество адсорбированных на поверхности частиц, приходящееся на единицу площади.*

Экспериментально определить абсолютное количество адсорбированных частиц иногда бывает сложно. Поэтому нередко для величины концентрации используют относительные единицы — *монослои (МС) (monolayer (ML))*:

$$\theta = n/n_0, \quad (5.1.3)$$

где  $n$  — количество адсорбированных частиц, а  $n_0$  — количество частиц в одном монослое.

Определение величины  $n_0$  неоднозначно. Ряд авторов принимает за 1 МС количество атомов, которое может быть размещено на площади  $1 \text{ см}^2$  поверхности адсорбента при их плотной упаковке. Другое определение монослоя исходит из того экспериментального факта, что, по крайней мере в случае металлов, изменение работы выхода  $\phi$  прекращается при образовании сплошного слоя адсорбата толщиной, примерно равной размеру одной частицы. Поэтому за монослой можно принять то минимальное количество частиц, при котором достигается стационарное значение  $\phi$ , не изменяющееся при дальнейшем увеличении концентрации адсорбата.

Между адсорбированными частицами и газовой фазой после завершения переходных процессов устанавливается динамическое равновесие. Это означает, что при  $T \neq 0$  увеличение концентрации адсорбата за счет поступающих из газа на поверхность частиц компенсируется уменьшением вследствие десорбции. Количество десорбируемых за интервал времени  $dt$  частиц  $dn_{des}$  может быть записано следующим образом:

$$dn_{des} = \frac{n_{ad}^m}{\tau} dt, \quad (5.1.4)$$

где  $\tau$  — *время жизни* адчастицы на поверхности;  $m$  — порядок реакции. В случае, когда десорбция происходит в атомарном виде,  $m = 1$ . Если же на поверхности имеют место химические реакции с диссоциацией или ассоциацией, то эта величина может быть как больше, так и меньше 1.  $\tau$  характеризует скорость десорбции. Под этой величиной понимают среднее время, которое проводит частица на поверхности. Именно она определяет стабильность пленочных систем, оказывает существенное влияние на ход каталитических процессов, определяет эксплуатационные характеристики эмиссионных устройств [231]. Очевидно, что  $\tau$  должно определяться энергией, которую необходимо затратить на десорбцию. Поскольку ансамбль адчастиц подчиняется максвелловскому распределению, то, как было показано Я. Френкелем, эта величина может быть записана следующим образом:

$$\tau = \tau_0 \exp(+l_0/kT). \quad (5.1.5)$$

Уравнение такого вида называют *уравнением Аррениуса*. Из этого выражения следует, что время жизни экспоненциально зависит от  $1/T$  и преимущественно определяется величиной энергии связи частицы с поверхностью. Роль предэкспоненциального множителя обычно менее существенна. В наиболее простом случае  $\tau_0$  можно положить равной обратной величине частоты колебаний адчастицы на поверхности по нормали к ней —  $\nu_0^{-1}$ .  $\nu_0$  можно оценить, рассматривая систему адчастица — поверхность как гармонический осциллятор. Ее грубо можно представить как частоту ударов частицы о потенциальный барьер. Поскольку средняя энер-

гия, приходящаяся на степень свободы у гармонического осциллятора, равна  $kT$ , то для  $\nu_0$  получаем

$$\nu_0 = kT/h. \quad (5.1.6)$$

При  $T = 300$  К

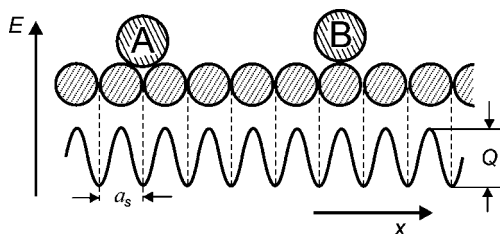
$$\nu_0 = \frac{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 300}{6,6 \cdot 10^{-27}} \approx 6 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}. \quad (5.1.7)$$

Эксперименты показывают, что это не всегда верно. Предэкспонента может отличаться от приведенного значения на несколько порядков. Следует особо обратить внимание на интересную особенность этой величины. При изменении концентрации адсорбата на поверхности величина  $l_0$  часто изменяется, что естественно вследствие взаимодействия между адчастицами. Одновременно меняется и величина  $\tau_0$ , что является проявлением так называемого *компенсационного эффекта*. Он заключается в том, что при уменьшении  $l$ , что, как видно из (5.1.5), должно приводить к уменьшению времени жизни частицы на поверхности, одновременно увеличивается предэкспонента и наоборот. Тем самым изменение времени жизни оказывается меньше, чем это можно было бы ожидать только на основании величины энергии десорбции. Следует отметить, что компенсационный эффект широко распространен в тех случаях, когда физический процесс описывается уравнением Аррениуса. С этим сталкиваются также в случаях поверхностной диффузии, проводимости органических молекул и в ряде других. Физические причины, вызывающие компенсационный эффект до конца пока не поняты.

Атомарное строение поверхности автоматически подразумевает, что не все места на поверхности равноценны: энергия системы  $Ad-M$  при расположении атома в точке  $A$  (рис. 5.3) должна отличаться от энергии в случае  $B$ . Это означает, что потенциальная энергия должна быть функцией координаты вдоль поверхности, причем периодической. Если считать справедливой модель попарного взаимодействия, согласно которой наиболее выгодны положения, обеспечивающие атому наибольшее число соседей, то энергия системы минимальна в положении  $A$  и максимальна в положении  $B$ . Места, в которых энергетически расположение частиц наиболее выгодно, называют *адцентрами*. Для того, чтобы перейти из одного адцентра в другой, частице необходимо преодолеть потенциальный барьер высотой  $Q$ . Эту величину называют *энергией активации поверхностной диффузии*,

Рис. 5.3

Изменение энергии системы адатом — подложка  $E$  при перемещении адатома вдоль поверхности. Положение  $A$  соответствует минимуму энергии,  $B$  — энергии при нахождении адатома между адсорбционными центрами. Разность энергий  $Q$  (энергия поверхностной диффузии или энергия миграции) соответствует энергии активации, которую необходимо сообщить частице для ее перемещения вдоль поверхности



или энергией миграции. Вероятность этого процесса зависит от величины  $Q$  и температуры и также может быть описана уравнением Аррениуса:

$$P \sim \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right). \tag{5.1.8}$$

Если величина  $Q \gg kT$ , то можно считать, что частицы закреплены в центрах адсорбции. Лишь изредка они перепрыгивают из одного адцентра в другой. Этот случай называют *локализованной адсорбцией*. При обратном соотношении  $kT$  и энергии активации подвижность адчастиц высока, они практически непрерывно перемещаются вдоль поверхности, и тогда говорят о *нелокализованной адсорбции*, а адсорбированный слой можно рассматривать как двумерный газ.

Ход адсорбции определяется величиной потока поступающих на поверхность частиц, температурой адсорбента, концентрацией адсорбированных частиц. Получать информацию о процессе можно измеряя зависимости концентрации адчастиц от величины потока (в случае поступления частиц из

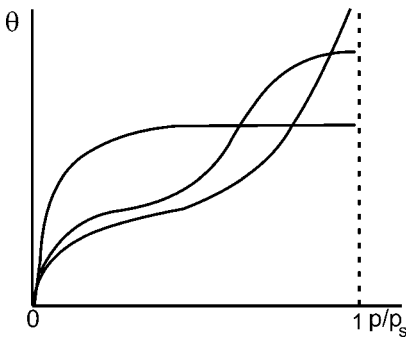


Рис. 5.4  
Примеры типичных изотерм. Форма зависит от свойств подложки и адсорбата

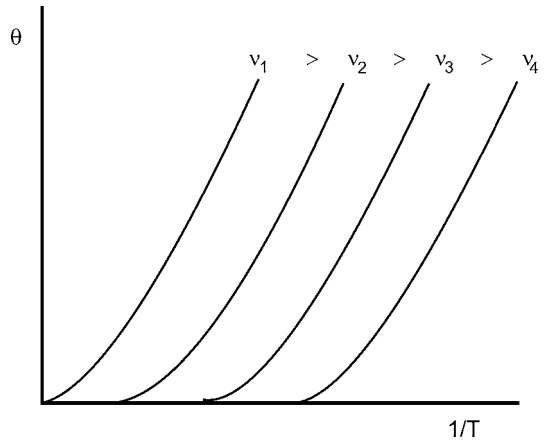


Рис. 5.5  
Изобары для нескольких потоков частиц на поверхность (схематически)

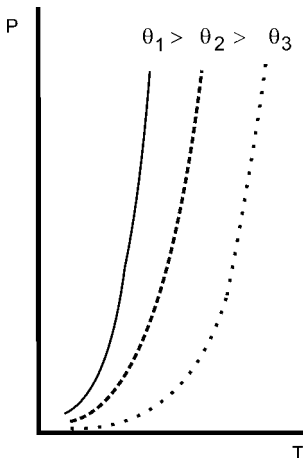


Рис. 5.6  
Изостеры для различных концентраций адсорбата (схематически)

газовой фазы поток прямо пропорционален давлению) при постоянной температуре — *изотермы* (рис. 5.4). Не менее информативны и другие варианты: зависимости концентрации частиц на поверхности от температуры при постоянстве потока на поверхность — *изобары* (рис. 5.5), зависимости потока, необходимого для получения заданного покрытия, от температуры подложки — *изостеры* (рис. 5.6).

## 5.2. КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ. ТЕОРИЯ ЛЕНГМЮРА

Если чистую поверхность привести в контакт с газом, то начинается заполнение ее частицами до тех пор, пока не установится некоторое равновесное покрытие. Процесс идет с большей или меньшей скоростью в зависимости от физико-химических свойств адсорбента и адсорбата, от экспериментальных условий: давления газа, температуры подложки, наличия внешних полей и т. п. Описанием хода такого процесса занимается *кинетика адсорбции*.

Первое теоретическое описание кинетических процессов адсорбции было дано И. Ленгмюром. Оно основано на ряде предположений.

1. Адсорбция атомов может происходить *только на отдельных адсорбционных центрах*. На их физическую природу пока обращать внимания не будем. Важно только, что:

а) *число центров есть постоянная величина*, не зависящая от температуры и количества адсорбированных частиц. Оно зависит только от материала подложки, ее кристаллографической ориентации и предшествующей биографии поверхности;

б) *все центры равноправны*, т. е. характеризуются одинаковыми параметрами. Это означает, что одинакова теплота адсорбции для всех центров, одинакова вероятность того, что падающая на поверхность частица адсорбируется или же отражается от поверхности, одинакова вероятность десорбции. Такую поверхность называют *однородной*;

в) на каждом из центров может быть адсорбирована *одна и только одна* частица, причем адчастица может быть связана с поверхностью только одним, вполне определенным образом.

2. Адсорбированные частицы *не взаимодействуют* друг с другом. То есть прочность связи и частота колебаний не зависят от концентрации адсорбированных частиц, от наличия или отсутствия адчастиц в соседних центрах.

При таких предположениях можно получить уравнение, описывающее изменение числа частиц со временем, т. е. описывающее кинетику адсорбции. На поверхности имеют место два основных процесса (рис. 5.7). С одной стороны, из газовой фазы поступают частицы, часть из которых остается на поверхности. С другой — с некоторой вероятностью частицы десорбируются, что понижает их концентрацию.

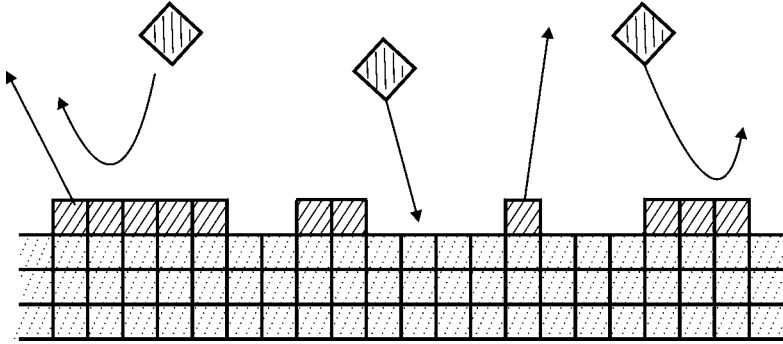


Рис. 5.7

Согласно модели Ленгмюра имеется два процесса: адсорбция, причем только на участки чистой поверхности, и десорбция

Пусть  $n^*$  — число адсорбционных центров на  $1 \text{ см}^2$ . Согласно газокинетической теории из газа на единицу поверхности за 1 с падает  $\nu$  частиц:

$$\nu = \frac{p}{(2\pi MkT)^{1/2}}, \quad (5.2.1)$$

где  $p$  — давление газа;  $M$  — масса частицы. Часть из них адсорбируется. Число закрепившихся на поверхности, согласно сделанным предположениям, пропорционально вероятности столкновения падающей частицы со свободным адсорбционным центром. Изменение концентрации вследствие адсорбции  $dn_{ads}$  за время  $dt$  можно записать следующим образом:

$$dn_{ads} = (n^* - n)\chi_0\nu dt, \quad (5.2.2)$$

где  $n$  — число адчастиц на  $1 \text{ см}^2$  поверхности, а  $\chi_0$  — коэффициент прилипания. Наряду с увеличением концентрации вследствие поступления из газовой фазы должно быть и уменьшение их количества. При  $T > 0$  с некоторой вероятностью  $\beta$  частица может получить энергию, достаточную для десорбции. Если при десорбции частицы не меняют своего состава (в таких случаях говорят, что имеют дело с *реакцией первого порядка*), то число слетающих за это же время  $dt$  частиц  $dn_{des}$  пропорционально концентрации адсорбированных:

$$dn_{des} = \beta n dt. \quad (5.2.3)$$

Вероятность  $\beta$  равна обратной величине времени жизни частицы на поверхности:  $\beta \equiv 1/\tau$ . В результате для полного изменения концентрации имеем:

$$dn = dn_{ads} - dn_{des} = [(n^* - n)\chi_0\nu - \beta n] dt. \quad (5.2.4)$$

Или, выражая концентрацию в монослоях  $\theta \equiv n/n^*$ , получаем

$$\frac{d\theta}{dt} = (1 - \theta)\chi_0\nu - \beta\theta. \quad (5.2.5)$$

Выразим в явном виде зависимость концентрации от давления газа, для чего введем обозначение

$$\alpha = \frac{\chi_0}{\sqrt{2\pi M k T}}. \quad (5.2.6)$$

Тогда (5.2.5) принимает следующий вид:

$$\frac{d\theta}{dt} = \alpha p - \theta(\alpha p + \beta). \quad (5.2.7)$$

Уравнение легко решается. Разделяя переменные и интегрируя, получаем

$$\ln[\alpha p - \theta(\alpha p + \beta)] = -(\alpha p + \beta)t + C. \quad (5.2.8)$$

Итак,

$$\theta = \frac{\alpha p}{\alpha p + \beta} - C \exp[-(\alpha p + \beta)t]. \quad (5.2.9)$$

Константа интегрирования  $C$  может быть определена, если задать начальные условия. Естественно считать, что в момент  $t = 0$  имеем чистую поверхность ( $\theta = 0$ ). Тогда

$$C = \frac{\alpha p}{\alpha p + \beta}. \quad (5.2.10)$$

В итоге получаем уравнение, связывающее концентрацию частиц на поверхности с давлением, температурой и временем адсорбции:

$$\theta = \frac{\alpha p}{\alpha p + \beta} [1 - \exp(-(\alpha p + \beta)t)]. \quad (5.2.11)$$

При постоянном давлении зависимость имеет вид, приведенный на рисунке 5.8. При малых временах экспоненту можно разложить в ряд:

$$\theta = \frac{\alpha p}{\alpha p + \beta} [1 - 1 + (\alpha p + \beta)t] = \alpha p t. \quad (5.2.12)$$

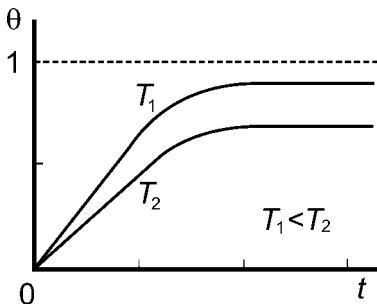


Рис. 5.8

Зависимость концентрации адсорбата от времени адсорбции по модели Ленгмюра для различных  $T$

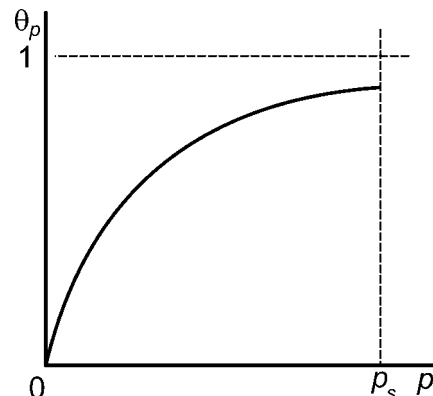


Рис. 5.9

Изотерма Ленгмюра

На начальном участке концентрация линейно зависит от времени адсорбции. Это так называемый *закон Генри*. В дальнейшем  $\theta$  экспоненциально стремится к величине

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \theta = \theta_p = \frac{\alpha p}{\alpha p + \beta}. \quad (5.2.13)$$

Величины  $\alpha$  и особенно  $\beta$  зависят от  $T$ . При понижении температуры возрастает величина  $\theta_p$ . Но, и это особенность теории Ленгмюра,  $\theta$  никогда не превышает 1.

Пользуясь полученным выражением нетрудно построить зависимость равновесного покрытия от давления газа, которая носит название *изотермы Ленгмюра* (рис. 5.9).

### 5.3. ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНАЯ АДСОРБЦИЯ

Экспериментальные изотермы в редких случаях соответствуют изотерме Ленгмюра. Значительно чаще при высоких давлениях количество адсорбированных частиц существенно превышает имеющееся в одном монослое. Очевидно, что расхождение связано с грубостью сделанных предположений. В первую очередь к ним относятся предположение об отсутствии взаимодействия частиц и предположение о невозможности адсорбции частиц поверх первого монослоя. Последнее обстоятельство было устранено в теории, разработанной С. Брунауэром, П. Эмметом и Э. Теллером (теория БЭТ) [232]. Она отличается от предложенной Ленгмюром только предположением о возможности для частиц адсорбироваться поверх уже имеющихся адсорбированных слоев (рис. 5.10). При этом считается, что они располагаются без образования «балконов».

Пусть  $\theta_1$  — доля поверхности, покрытой одним монослоем,  $\theta_2$  — двумя, ...,  $\theta_i$  —  $i$  монослоями. Наконец,  $\theta_0$  — доля чистой поверхности. Рассмотрим равновесный случай, т. е. считаем, что величина  $\theta_i$  не изменяется с течением времени. Очевидно, справедливо следующее соотношение:

$$\sum_{i=0}^{\infty} \theta_i = 1, \quad (5.3.1)$$

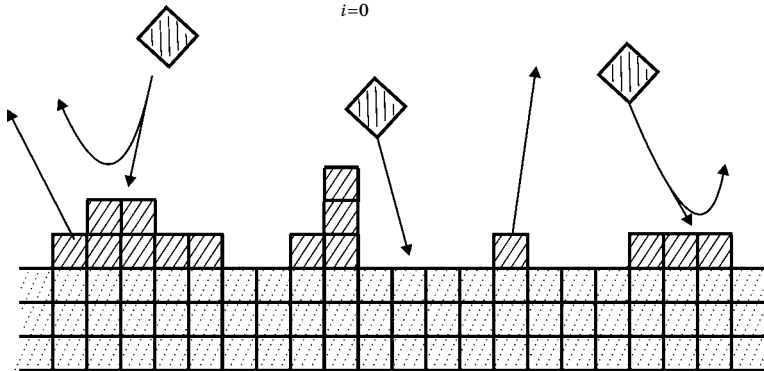


Рис. 5.10  
В теории БЭТ допускается адсорбция поверх имеющихся слоев



или

$$\theta_0 = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i. \quad (5.3.2)$$

Полное число частиц, находящихся на поверхности, может быть выражено следующим образом:

$$n = n^* \theta_1 + 2n^* \theta_2 + \dots + in^* \theta_i + \dots = n^* \sum_{i=1}^{\infty} i \theta_i. \quad (5.3.3)$$

Рассмотрим, чему соответствует в условиях динамического равновесия доля чистой поверхности  $\theta_0$ . За счет адсорбции она уменьшается на величину  $\chi_0 v \theta_0$ , где  $\chi_0$  — коэффициент прилипания к чистой поверхности. С другой стороны,  $\theta_0$  увеличивается на величину  $\beta_1 \theta_1$  вследствие десорбции частиц с участков, покрытых одним слоем. Поскольку рассматривается случай равновесия, когда  $\theta_0$  является постоянной, то должно выполняться следующее равенство:

$$\chi_0 v \theta_0 = \beta_1 \theta_1. \quad (5.3.4)$$

Перейдем к части поверхности  $\theta_1$ , покрытие которой составляет один слой. Она может уменьшаться вследствие двух причин: за счет десорбции атомов из первого монослоя на величину  $\beta_1 \theta_1$  и за счет адсорбции частиц на первом слое с образованием двухслойного покрытия. Последнюю величину можно записать в виде  $\chi_1 v \theta_1$ , где  $\chi_1$  — коэффициент прилипания частиц к первому монослою. С другой стороны, возможно и увеличение доли  $\theta_1$  на  $\chi_0 v \theta_0$  вследствие адсорбции атомов на чистой поверхности и на  $\beta_2 \theta_2$  из-за десорбции адатомов из второго монослоя. В результате получаем уравнение баланса потоков:

$$\beta_1 \theta_1 + \chi_1 v \theta_1 = \chi_0 v \theta_0 + \beta_2 \theta_2. \quad (5.3.5)$$

Или, учитывая (5.3.4):

$$\chi_1 v \theta_1 = \beta_2 \theta_2. \quad (5.3.6)$$

Продолжая эти рассуждения, получаем в общем случае:

$$\chi_{i-1} v \theta_{i-1} = \beta_i \theta_i. \quad (5.3.7)$$

Экспериментальные исследования показали, что влияние подложки на связь частицы с адсорбентом быстро затухает с увеличением покрытия. Практически начиная уже со второго монослоя можно считать, что время жизни, которое  $\sim 1/\beta$ , и коэффициент прилипания не изменяются при дальнейшем увеличении  $\theta$ . Это означает, что без большой ошибки можно положить:

$$\chi_1 = \chi_2 = \dots = \chi_i = \dots = \chi, \quad (5.3.8)$$

$$\beta_2 = \beta_3 = \dots = \beta_i = \dots = \beta. \quad (5.3.9)$$

Тогда из (5.3.7) имеем

$$\theta_i = \chi v \theta_{i-1} / \beta. \quad (5.3.10)$$

Введем обозначение

$$x = \chi V / \beta = \chi V \tau_0^* \exp\left(\frac{l^*}{kT}\right), \quad (5.3.11)$$

где использовано (5.1.5);  $\tau_0^*$  — постоянная времени жизни, а  $l^*$  — энергия десорбции частиц из второго и последующих слоев. Как следует из (5.2.1),  $x$  прямо пропорционален давлению адсорбирующегося газа. В результате получаем:

$$\theta_2 = x\theta_1, \quad \theta_3 = x\theta_2 = x^2\theta_1, \quad \theta_i = x^{i-1}\theta_1. \quad (5.3.12)$$

Атомы первого слоя, контактирующие непосредственно с подложкой, находятся в особом положении, что обуславливает иное значение параметров  $\chi_0$  и  $\beta_1$ . Для упрощения записи положим:

$$k \equiv \frac{\chi_0 \beta}{\chi \beta_1} = \frac{\chi_0}{\chi} \frac{\tau_0^*}{\tau_0^0} \exp\left(\frac{l-l_0}{kT}\right). \quad (5.3.13)$$

Комбинируя (5.3.12), (5.3.13) и (5.3.4), имеем

$$\theta_i = kx^i\theta_0. \quad (5.3.14)$$

Это позволяет, зная величины  $k$  и  $x$ , определить долю чистой поверхности. Подставляя (5.3.14) в (5.3.2), получаем:

$$\theta_0 = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} kx^i\theta_0 = 1 - k\theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} x^i. \quad (5.3.15)$$

Бесконечная сумма имеет смысл только в случае  $x < 1$ . Она является геометрической прогрессией. В результате получаем

$$\theta_0 = 1 - k\theta_0 \frac{x}{1-x}, \quad (5.3.16)$$

или

$$\theta_0 = \frac{1-x}{1-x+kx}. \quad (5.3.17)$$

Можно рассчитать и общее число частиц, адсорбированных на поверхности. Подставляя (5.3.12) в (5.3.3), получаем:

$$n = n^* \sum_{i=1}^{\infty} ikx^i\theta_0 = n^* k\theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} ix^i. \quad (5.3.18)$$

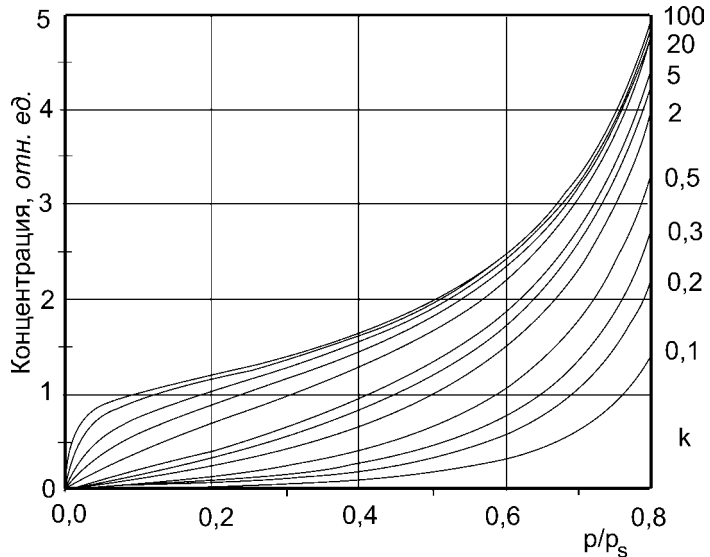
Сумма в правой части вычисляется:

$$\sum_{i=1}^{\infty} ix^i = x \frac{d}{dx} \left( \sum_{i=1}^{\infty} x^i \right) = x \frac{d}{dx} \frac{x}{1-x} = x \left[ \frac{1}{1-x} + \frac{x}{(1-x)^2} \right] = \frac{x}{(1-x)^2}. \quad (5.3.19)$$

Итак, используя (5.3.17) и (5.3.19), имеем:

$$n = n^* \frac{1-x}{1-x+kx} k \frac{x}{(1-x)^2} = n^* \frac{kx}{(1-x+kx)(1-x)}. \quad (5.3.20)$$

Рис. 5.11  
Зависимости  $\theta$  от  $p$   
при различных  
величинах  $k$   
(указаны справа от  
графиков),  
рассчитанные по  
теории БЭТ



Анализ этого выражения показывает, что вид изотермы зависит от величины  $k$ . Обычно имеют дело с такими адсорбционными системами, у которых энергия адсорбции в первом монослое превышает энергию связи в массивном адсорбате, и, соответственно, время жизни частиц в первом слое превышает время жизни в последующих слоях. Учитывая определение  $\beta \equiv 1/\tau$ , ясно, что  $\beta_1 < \beta$ . С другой стороны, коэффициент прилипания имеет наибольшее значение при адсорбции на чистую поверхность, т. е.  $\chi_0 > \chi$ . Это приводит к тому, что  $k$  может иметь значения как меньше, так и больше 1. На рисунке 5.11 приведен набор зависимостей  $\theta$  от давления газа, построенных при различных значениях  $k$ . Видно, что форма кривых изменяется. При  $k > 2$  имеется перегиб, зависимости имеют S-образный характер. Во всех случаях покрытие может достигать больших значений, значительно больше 1.

Уравнение (5.3.20) можно привести к линейному виду:

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{n^*k} + \frac{k-1}{n^*k}x. \quad (5.3.21)$$

В левой части стоят функции концентрации ( $n$ ) и потока частиц ( $x \sim v$ ). Если построить ее график в зависимости от  $x$ , то при постоянстве  $n^*$  получится прямая линия. Это дает возможность извлечь информацию о параметрах адсорбционной системы.

К сожалению, даже теория БЭТ позволяет объяснить лишь часть полученных экспериментально результатов. Имеется значительное число отклонений характера изотерм от предсказываемого теорией БЭТ. На рисунке 5.12 схематически приведены формы изотерм, встречающихся в экспериментах. В рамках теории БЭТ могут быть объяснены изотермы, приведенные на рисунках *a* и *b*. Но ни БЭТ, ни теория Ленгмюра не могут объяснить появление изотерм вида, приведенного на рисунках *в* и *г*.

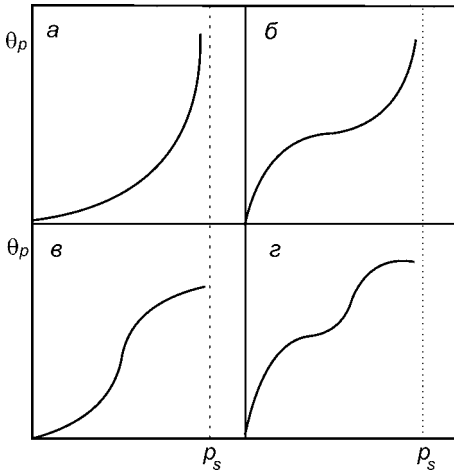


Рис. 5.12  
Возможные варианты изотерм

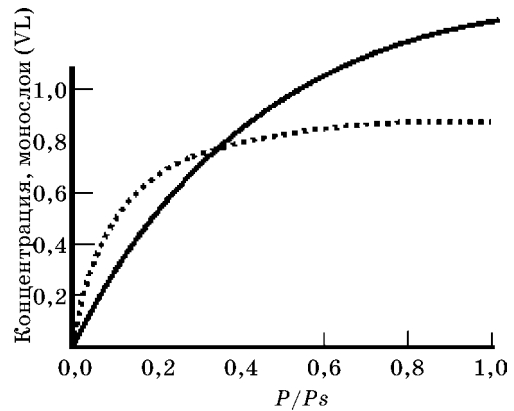


Рис. 5.13  
Сравнение изотермы Фрейндлиха  
(сплошная линия) с изотермой Ленгмюра  
(штриховая линия)

Наличие неоднородности поверхности, взаимодействие между адчастицами и ряд других причин влияют на зависимость величины равновесного покрытия от давления газа. Еще более сложные зависимости получаются в случае пористых поверхностей, когда процесс адсорбции сопровождается капиллярной конденсацией. В этих случаях изотермы имеют форму, схематически приведенную на рисунке 5.12в и г.

Ввиду сложности кинетики адсорбции наблюдаемой в случае разнообразных систем неоднократно предпринимались попытки эмпирически подобрать выражения, описывающие процесс. Наиболее известной является *изотерма Фрейндлиха* —  $\theta = Cp^\gamma$  ( $C$  и  $\gamma$  — некоторые константы). В отличие от изотермы Ленгмюра у нее отсутствует насыщение (рис. 5.13). Имеются и другие варианты:

- *изотерма Фрумкина — Темкина* —  $\theta \sim A + B \ln p$ ;
- *изотерма Дубинина — Радушкевича* —  $\ln \theta \sim (kT \ln(p/p_s))^2$ .

## 5.4. ФИЗИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ

До сих пор адсорбция рассматривалась феноменологически, не затрагивались процессы, происходящие на микроскопическом уровне. Но именно они представляют наибольший интерес, поскольку определяют энергетику процесса и тем самым конечный результат.

Адсорбцию делят на *физическую* и *химическую*. При этом полагают, что первая обусловлена физическими силами. Адсорбирующаяся частица не изменяет химического состояния, сохраняет прежнюю реакционную способность. Химическая адсорбция (*хемосорбция*) имеет место в тех случаях, когда частица вступает в химическое взаимодействие с атомами поверхности. В результате этих процессов изменяется электронная структура адчастиц.

С точки зрения теории разница между двумя видами адсорбции достаточно четкая. При физической адсорбции адчастица и твердое тело могут рассматриваться как независимые системы. Их взаимодействие можно трактовать как слабое возмущение, а физические и химические свойства партнеров не изменяются. В случае же хемосорбции образуется единая квантово-механическая система, которая должна рассматриваться как единое целое.

С экспериментальной точки зрения различие между этими видами адсорбции достаточно условно. Оно такое же, как между современными физической и химией. Чаще всего в качестве отличительного признака используют энергию связи адчастицы с поверхностью. Если она мала ( $< 0,3 \text{ эВ}$ ), то считают, что имеет место физадсорбция. В противном случае — хемосорбция. При этом исходят из того, что силы «физической» природы, действующие между электронейтральной частицей и поверхностью, сравнительно слабы. Однако выбор граничного значения произволен. Кроме того, в случае адсорбции молекул невысокие значения энергии десорбции могут не соответствовать слабой связи адсорбата с поверхностью. Представим себе, что молекула  $AB$  находится на поверхности твердого тела ( $L$ ) в диссоциированном состоянии, т. е. имеет место реакция



При этом энергия адсорбции, а при обратимом ее характере и десорбции, зависит от энергии связи частиц  $A$  и  $B$  с адсорбентом  $l_A$  и  $l_B$ , а также от энергии диссоциации  $D$ :

$$l = l_A + l_B - D. \quad (5.4.2)$$

Результирующая энергия связи может оказаться малой, несмотря на сильную хемосорбционную связь каждой из составляющих частей.

В качестве другого критерия иногда пытаются использовать изменение электропроводности поверхностной области. При этом полагают, что хемосорбция должна сопровождаться изменением концентрации основных носителей вследствие обмена зарядами между адсорбатом и адсорбентом. Однако и этот признак является неудовлетворительным, поскольку даже при физадсорбции возможно изменение проводимости вследствие как перестройки атомной и электронной системы, так и изменения условий рассеяния носителей на поверхности.

Иногда в качестве признака используют факт наличия или отсутствия энергии активации адсорбции. Основанием для этого является то, что при адсорбции двухатомных молекул часто требуется затратить некоторую энергию, чтобы произошла диссоциация и возникли прочные связи между компонентами и поверхностью твердого тела. К сожалению, это также нельзя считать однозначным признаком образования хемосорбционной связи.

Разделение адсорбции на физическую и химическую затруднительно и по принципиальным соображениям. В равновесном положении адчастицы на поверхности силы притяжения и отталкивания уравнивают друг друга. Между тем, как будет видно из дальнейшего, силы отталкивания во многом обусловлены перекрытием электронных оболочек адатома и атомов

подложки, что по природе ближе к химическим силам, нежели к физическим, имеющим электростатический характер.

Тем не менее, в ряде случаев такое деление может оказаться полезным. Поэтому целесообразно рассмотреть силы, которыми адчастицы удерживаются на поверхности в обоих случаях.

**5.4.1. СИЛЫ, ПРИВОДЯЩИЕ К ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ**

Прежде чем рассматривать случай физадсорбции, полезно остановиться на взаимодействии двух молекул. Этот пример является упрощенным вариантом адсорбции, поскольку принципиально механизмы взаимодействия одинаковы.

Молекулы могут обладать зарядом, а также дипольным, квадрупольным, октупольным и т. д. моментами (рис. 5.14). Наличие пространственно разнесенных зарядов приводит к появлению поля, потенциал которого может быть записан в виде [233]:

$$V(\vec{R}) = \frac{Q}{R} + \frac{\vec{\mu}\vec{R}}{R^3} + \sum W_{\alpha\beta} \frac{X_\alpha X_\beta}{R^5} + \dots, \tag{5.4.3}$$

где  $R$  — координата, суммарный заряд системы

$$Q = \sum_i q_i$$

( $q_i$  — заряд составляющих атомов);

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i$$

( $r_i$  — координаты атомов);

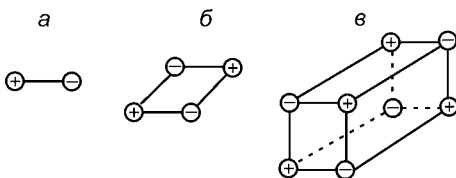
$$W_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_i q_i (3x_{i\alpha}x_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_i^2),$$

$x_{i\alpha}$  — компоненты  $\vec{r}$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ );  $X_\alpha$  — декартовы компоненты радиус-вектора  $\vec{R}$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ).

Ограничимся наиболее реальным для адсорбции случаем нейтральных молекул, иногда имеющих дипольный момент. В общем случае энергия взаимодействия молекул может быть представлена в виде суммы

$$E = E_{\text{ориент}} + E_{\text{пол}} + E_{\text{дисп}} + E_{\text{реп}}, \tag{5.4.4}$$

где  $E_{\text{ориент}}$ ,  $E_{\text{пол}}$ ,  $E_{\text{дисп}}$  и  $E_{\text{реп}}$  — ориентационная, поляризационная, дисперсионная и репульсивная составляющие энергии соответственно. Энергия ориентационных сил  $E_{\text{ориент}}$  определяется силами притяжения между по-



**Рис. 5.14**  
Моменты молекул:

*a* — диполь; *б* — квадруполь; *в* — октуполь.

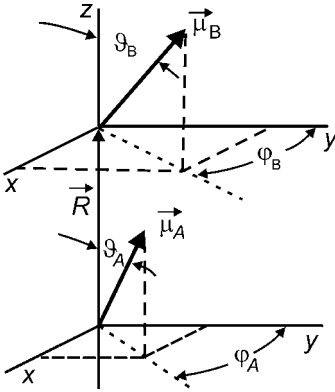


Рис. 5.15  
Дипольные моменты  $\mu$  молекул  $A$  и  $B$  могут быть ориентированы относительно друг друга различно

лярными молекулами. Если рассматриваемые молекулы  $A$  и  $B$  имеют дипольные моменты  $\mu_A$  и  $\mu_B$ , то, естественно, они будут стремиться ориентироваться в пространстве таким образом, чтобы обеспечить наибольший выигрыш энергии.

Напряженность электрического поля  $F$ , создаваемого диполем  $\mu_A$  в точке  $R$ , как показывается в электростатике:

$$\vec{F}_A = -\frac{\vec{\mu}_A}{R^3} + \frac{3(\vec{\mu}_A \vec{R})\vec{R}}{R^5}. \quad (5.4.5)$$

Если за начало координат выбрать центр диполя  $\mu_A$  и ось  $z$  совместить с линией, соединяющей  $\mu_A$  и  $\mu_B$ , то, используя обозначения, приведенные на рисунке 5.15, получим для энергии взаимодействия:

$$\begin{aligned} E_{\text{ориент}}(\mu_A \mu_B) &= -\vec{\mu}_B \vec{F}_A = \frac{R^2(\vec{\mu}_A \vec{\mu}_B) - 3(\vec{\mu}_A \vec{R})(\vec{\mu}_B \vec{R})}{R^5} = \\ &= \frac{|\mu_A| |\mu_B|}{R^3} \{ \sin \vartheta_A \sin \vartheta_B \cos(\varphi_A - \varphi_B) - 2 \cos \vartheta_A \cos \vartheta_B \}, \end{aligned} \quad (5.4.6)^1$$

где  $\vartheta$  и  $\varphi$  — полярный и азимутальный углы соответственно.

Минимальное значение получается в тех случаях, когда оба диполя ориентированы в одном направлении вдоль соединяющей их линии ( $\vartheta_A = \vartheta_B = 0$ ):

$$E_{\text{ориент}}(\mu_A, \mu_B) = -\frac{2\mu_A \mu_B}{R^3}. \quad (5.4.7)$$

Однако тепловое движение разориентирует диполи, в результате чего повышается средняя энергия системы. Если положить, что статистический вес конкретной ориентации определяется бoльцмановским множителем

$$g_i \approx \exp\left(-\frac{E_{\text{ориент}}(\mu_A, \mu_B)}{kT}\right), \quad (5.4.8)$$

то усредненная величина энергии взаимодействия может быть рассчитана из следующего выражения:

$$\bar{E}_{\text{ориент}}(\mu_A, \mu_B) = \left\langle E_{\text{ориент}}(\mu_A, \mu_B) \exp\left(-\frac{E_{\text{ориент}}(\mu_A, \mu_B)}{kT}\right) \right\rangle. \quad (5.4.9)$$

<sup>1</sup>  $\cos(\vec{a}\vec{b}) = \frac{a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z}{\sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2} \sqrt{b_x^2 + b_y^2 + b_z^2}} =$   
 $= |a||b| \frac{\cos \varphi_a \sin \vartheta_a \cos \varphi_b \sin \vartheta_b + \sin \varphi_a \sin \vartheta_a \sin \varphi_b \sin \vartheta_b + \cos \vartheta_a \cos \vartheta_b}{|a||b|} =$   
 $= \cos(\varphi_a - \varphi_b) \sin \vartheta_a \sin \vartheta_b + \cos \vartheta_a \cos \vartheta_b.$

Особенно просто это выполнить, если  $E_{\text{ориент}}(\mu_A, \mu_B) < kT$  (в противном случае тепловое движение не должно существенно сказываться на ориентации диполей). Раскладывая экспоненту в ряд, имеем:

$$\bar{E}_{\text{ориент}}(\mu_A, \mu_B) = \langle E_{\text{ориент}} \rangle - \frac{1}{kT} \langle E_{\text{ориент}}^2 \rangle + \dots \quad (5.4.10)$$

Первый член в правой части, очевидно, равен нулю, а вычисление второго не представляет труда. В результате получаем

$$\bar{E}_{\text{ориент}}(\mu_A, \mu_B) = -\frac{2}{3kT} \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{R^6}, \quad (5.4.11)$$

т. е. энергия взаимодействия пропорциональна  $1/R^6$ .

В тех случаях, когда одна из молекул (например,  $B$ ) неполярная, существенной становится поляризационная часть энергии взаимодействия ( $E_{\text{пол}}$ ). Поле, создаваемое диполем молекулы  $A$ , способно индуцировать дипольный момент у частицы  $B$ :

$$\mu_B \sim \frac{\alpha_B \mu_A}{R^3}, \quad (5.4.12)$$

где  $\alpha_B$  — поляризуемость. В итоге получаем такого же типа зависимость от расстояния ( $1/R^6$ ). И поляризационная, и ориентационная части энергии являются результатом обычных электростатических взаимодействий.

Электростатика оказалась не в состоянии объяснить взаимодействие между неполярными частицами. Впервые эту задачу удалось решить Ф. Лондону в 1930 г. Природа возникающих сил, которые получили название *дисперсионных*, заключается в следующем. Даже в основном (невозбужденном) квантово-механическом состоянии электроны частицы, например атома, обладают значительной кинетической энергией. Поэтому, хотя усредненное по времени распределение электронного заряда сферически симметрично и его центр тяжести совпадает с ядром, тем не менее мгновенное расположение электронов приводит к возникновению перманентного дипольного момента, изменяющего свою величину и направление. Соответствующее ему поле воздействует на движение электронов соседнего атома. Это приводит к согласованию движения электронов, поскольку такая корреляция дает выигрыш в энергии. Последнее и обуславливает появление силы притяжения, так как чем ближе расположены атомы друг к другу, тем сильнее поле и, следовательно, больше выгода от корреляции. Квантово-механические расчеты показали, что в случае двух частиц  $E_{\text{дисп}}$  может быть записана следующим образом:

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \dots, \quad (5.4.13)$$

где первый член соответствует диполь-дипольному взаимодействию, второй — диполь-квадрупольному и т. д.  $C_6$ ,  $C_8$  — коэффициенты, зависящие от свойств взаимодействующих частиц. Неоднократно предпринимались попытки вычисления этих коэффициентов с использованием разных подхо-



дов. К сожалению, до конца решить эту задачу не удалось. Имеется несколько вариантов расчета  $C_6$ , среди которых наиболее употребительным является выражение

$$C_6 = \frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \alpha_A \alpha_B, \quad (5.4.14)$$

где  $\alpha$  — поляризуемость;  $I$  — потенциал ионизации. По существующим оценкам, полученным на основании экспериментальных данных, рассчитываемые по (5.4.14) величины  $C_6$  несколько занижены. В таблице 5.1 приведены вычисленные коэффициенты для инертных атомов, а также рекомендуемые на основе экспериментов значения.

Следует иметь в виду, что при очень больших расстояниях энергия взаимодействия снижается быстрее, чем  $1/R^6$ , поскольку скорость распространения электромагнитного поля не может превышать скорость света. Это приводит к запаздыванию реакции системы, к некоторому рассогласованию движения электронов. В этих случаях

$$E_{\text{дисп}} \approx -\frac{C_7}{R^7}. \quad (5.4.15)$$

Приведенные выше выражения для составляющих энергии притяжения справедливы при сравнительно больших расстояниях между частицами, когда можно пренебречь перекрытием волновых функций и когда размеры частиц меньше междоузлового расстояния.

Наряду с притяжением имеются и силы отталкивания, *репульсивные силы*. Они возникают вследствие отталкивания одноименных зарядов ионных остовов, а также в результате электрон-электронного взаимодействия, обусловленного не только силами Кулона, но и требованием выполнения принципа Паули, увеличением кинетической энергии  $T$  при сближении частиц. Причина, приводящая к росту  $T$ , достаточно очевидна. Рассмотрим упрощенную модель, в которой будем считать электронную плотность валентных электронов атомов  $A$  и  $B$  равномерно распределенными в пределах сферы с радиусами  $R_A$  и  $R_B$  (рис. 5.16). Пусть электронные плотности имеют величины  $n_A$  и  $n_B$  соответственно. Кинетическая энергия внешних электронов при больших расстояниях между центрами атомов ( $R \gg R_A + R_B$ ) является просто суммой

$$T_{AB} = T_A + T_B \sim n_A^{5/3} + n_B^{5/3}, \quad (5.4.16)$$

где использовано соотношение (4.9.25). При малых расстояниях, когда  $R < R_A + R_B$ , электронные плотности перекрываются в области  $S$  (рис. 5.16). Для простоты будем считать, что никаких изменений в распределении

Таблица 5.1

Сравнение величин  $C_6$  для атомов инертного газа, рассчитанных по (5.4.14), с экспериментальными

Атомы	$C_6$	
	По (5.4.14)	Рекомендуемое значение
He-He	1,30	1,46
Ne-Ne	5,33	6,88
Ar-Ar	53,25	66,9
Kr-Kr	108	135,1
Xe-Xe	250	281,1

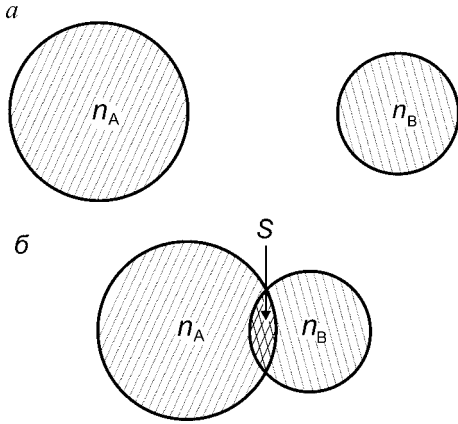


Рис. 5.16

При больших расстояниях нет перекрытия электронных оболочек атомов (а). При сближении появляется область, в которой повышена электронная плотность (б)

электронных плотностей не происходит. Концентрация в области  $S$  равна  $n_A + n_B$ , и часть кинетической энергии, соответствующая этой области, будет пропорциональна  $(n_A + n_B)^{5/3}$ .

Очевидно, что всегда  $(n_A + n_B)^{5/3} > n_A^{5/3} + n_B^{5/3}$ . Из этого следует, что перекрытие оболочек приводит к увеличению кинетической энергии. Оно тем больше, чем сильнее перекрытие, т. е. чем меньше расстояние между центрами атомов. Это приводит к появлению репульсивных сил. Точный расчет этих сил сложен, он может быть выполнен только для простейших систем, да и то численно.

Таким образом, как видно из сказанного выше, в настоящее время отсутствует возможность строгого ана-

литического описания взаимодействия между частицами, особенно в наиболее интересной области, примыкающей к равновесному расположению частиц. Единственный имеющийся путь — квантово-механический расчет конкретной системы, который дает результаты в числовой форме и не допускает обобщения на другие системы. Этот недостаток пытаются восполнить применением эмпирических выражений. В настоящее время предложено более десятка вариантов выражений для описания взаимодействия частиц [234].

Одним из наиболее популярных эмпирических выражений является потенциал Леннарда — Джонса (часто его называют потенциалом 6–12):

$$E_{\text{взаим}} = -\frac{C_6}{R^6} + \frac{C_{12}}{R^{12}}, \quad (5.4.17)$$

где  $C_6$  и  $C_{12}$  — коэффициенты, определяемые из эксперимента. Если известна энергия связи частиц  $l_0$  и равновесное расстояние между ними  $R_0$ , то уравнение можно записать в следующем виде:

$$E_{\text{взаим}} = -l_0 \left[ 2 \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 - \left( \frac{R_0}{R} \right)^{12} \right]. \quad (5.4.18)$$

Другая возможность — использование потенциала Морзе, в котором предполагается экспоненциальная зависимость энергии от расстояния:

$$E_{\text{взаим}} = -l_0 [2 \exp(-a(R - R_0)) - \exp(-2a(R - R_0))], \quad (5.4.19)$$

где  $a$  — константа, специфичная для каждой пары атомов. Этот потенциал иногда оказывается удобнее в математическом отношении, чем потенциал 6–12, хотя и является трехпараметрическим. Попытки теоретически обосновать приведенные эмпирические выражения пока не дали результата.

При адсорбции на поверхности твердого тела частицы обычно взаимодействуют не с одним атомом подложки, а с группой. Поэтому правомерен вопрос, можно ли применять в этом случае приведенные выше выражения, а также как учесть, что взаимодействие осуществляется с несколькими атомами. Если проанализировать причины, приводящие к возникновению сил между частицами, то видно, что они достаточно индивидуальны и появление соседей должно приводить к их изменению. Но пока не установлено, как это отражается на ходе потенциала. Это не удивительно, поскольку не решена даже более простая задача, каков ход потенциала вблизи равновесного положения. Поэтому и в этом случае используют эмпирические представления. Исходной посылкой при описании процессов является модель попарного взаимодействия. В ней предполагается, что энергия может быть рассчитана путем простого суммирования:

$$E_{\text{взаим}} = \sum_j E_{\text{взаим}}(A - j), \quad (5.4.20)$$

где  $E_{\text{взаим}}(A - j)$  — энергия взаимодействия атома  $A$  с  $j$ -атомом твердого тела. Считается, что ее величина не зависит от характера и силы связи с другими атомами. Модель достаточно сомнительна, поскольку действующие силы по своей природе большей частью не являются аддитивными. Более подробно некоторые аргументы «за» и «против» будут приведены ниже (п. 5.5). К сожалению, ничего лучше пока предложить нельзя.

Если воспользоваться потенциалом 6–12 для описания взаимодействия каждой пары атомов в случае адсорбции частицы на поверхности твердого тела, то очевидно, что после суммирования по всем атомам (что сродни трехмерному интегрированию) степень в знаменателе понизится на три. В результате получим выражение типа

$$E_{\text{взаим}} = -\frac{C_3}{z^3} + \frac{C_9}{z^9}, \quad (5.4.21)$$

где  $z$  — расстояние от поверхности, а  $C_3$  и  $C_9$  — некоторые новые константы. Его и используют обычно при обсуждении результатов в случае физической адсорбции.

#### 5.4.2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Атомы способны вступать друг с другом во взаимодействие, образуя прочные соединения — молекулы. Ответить на вопрос — почему одни атомы способны объединиться друг с другом, а другие — нет, чем вызываются силы, удерживающие их, и какова величина энергии связи — можно, если рассчитать электронную структуру этих образований. Для этого необходимо решить уравнение Шредингера. Как известно, это даже в случае атомов представляет собой настолько сложную задачу, что аналитически программа может быть выполнена полностью только в случае простейших атомов  $H$  и  $He$ . Для атомов с большим количеством электронов это можно сделать только численными методами с использованием приближений. Еще более

сложны расчеты молекул, когда задача становится многоцентровой. Практически оказывается невозможным получить желаемые результаты, не используя аппроксимаций. В настоящее время широко используются два приближения: *метод молекулярных орбиталей (МО)* и *метод валентных связей (ВС)* [190].

## 5.4.2.1.

## МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Метод МО исходит из того, что молекулу можно описывать так же, как и атом, т. е. искать решение уравнения Шредингера для заданного расположения ядер. Отличие заключается только в том, что задача является многоцентровой. При этом, как и в случае атома, используется одноэлектронное приближение, в котором рассматривается движение данного электрона в некотором усредненном поле, создаваемом ядрами и остальными электронами. Предполагается, что каждому электрону соответствует волновая функция  $\psi$ , которую называют *молекулярной орбиталью*, и собственное значение энергии. Зная последнюю величину для всех электронов молекулы, можно рассчитать ее полную энергию, если учесть межъядерное взаимодействие и взаимное отталкивание электронов (при простом суммировании оно учитывается дважды). Электронная структура молекулы в основном состоянии устанавливается путем заполнения разрешенных орбиталей двумя электронами на каждую, начиная с наименьшего.

Пусть имеем двухатомную молекулу  $AB$ . Можно показать, что электроны, находящиеся на внутренних оболочках атомов, не принимают существенного участия в образовании химической связи. Вид их волновых функций и собственные значения энергии практически сохраняются и после образования химической связи. Поэтому в дальнейшем будем рассматривать только внешнюю, валентную, орбиталь. Пусть на ней находится один электрон. Можно полагать, что в области, примыкающей к ядру  $A$ , волновая функция молекулярной орбитали не должна значительно отличаться от  $\psi_A$ , соответствующей свободному атому. Это следует из того, что в этой области значение гамильтониана преимущественно определяется свойствами остова  $A$ . То же самое можно сказать и об области, примыкающей к центру  $B$ , с той только разницей, что  $\psi$  должна быть близка к  $\psi_B$ . Это позволяет воспользоваться для поиска молекулярной орбитали методом *линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)* и искать  $\psi$  в виде

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B, \quad (5.4.22)$$

где  $c_A$  и  $c_B$  — коэффициенты, которые необходимо найти. Подставим (5.4.22) в уравнение Шредингера:

$$\hat{H}(c_A \psi_A + c_B \psi_B) = E(c_A \psi_A + c_B \psi_B) \quad (5.4.23)$$

и воспользуемся вариационным принципом Ритца. Он гласит, что основному состоянию отвечают те  $\psi$ , которые обеспечивают минимальное значение собственной энергии:

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}. \quad (5.4.24)$$

Для этого домножим уравнение (5.4.23) слева на  $\psi^*$  и проинтегрируем по всему пространству. В получающееся при этом выражение войдут интегралы, которые для упрощения записи обозначим следующим образом:

$$E_i = \int \psi_i^* \hat{H} \psi_i d\tau, \quad (5.4.25)$$

где  $i = A$  или  $B$ .

По смыслу величина  $E_i$  близка к значению энергии электрона в основном состоянии свободного атома.

$$\begin{aligned} \beta &= \int \psi_A^* \hat{H} \psi_B d\tau, \\ S &= \int \psi_A^* \psi_B d\tau \end{aligned} \quad (5.4.26)$$

— резонансный интеграл и интеграл перекрывания, с которыми мы уже встречались ранее (п. 4.2).

Используя эти обозначения и учитывая нормированность  $\psi_i$ , получаем:

$$c_A^2 E_A + 2c_A c_B \beta + c_B^2 E_B = E(c_A^2 + 2c_A c_B S + c_B^2), \quad (5.4.27)$$

откуда

$$E = \frac{c_A^2 E_A + 2c_A c_B \beta + c_B^2 E_B}{c_A^2 + 2c_A c_B S + c_B^2}. \quad (5.4.28)$$

Требование минимальности энергии означает, что

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0. \quad (5.4.29)$$

Выполняя дифференцирование, после элементарных упрощений получаем систему уравнений, которые называют *секулярными* или *вековыми*:

$$\begin{cases} c_A(E_A - E) + c_B(\beta - ES) = 0, \\ c_A(\beta - ES) + c_B(E_B - E) = 0. \end{cases} \quad (5.4.30)$$

Чтобы система имела решение, необходимо равенство нулю детерминанта:

$$(E_A - E)(E_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0, \quad (5.4.31)$$

что позволяет найти энергию  $E$ , а тем самым и соотношение  $c_A/c_B$ .

Из полученного выражения видно, что если  $\beta$  и  $S$  малы, а это имеет место в случае отсутствия или слабого перекрытия волновых функций, то линейная комбинация не эффективна. Энергия молекулярной орбитали не будет отличаться от  $E_A$  или  $E_B$ . Обозначим левую часть этого выражения через  $f(E)$  и построим график для этой функции при предположении, что  $E_A < E_B$  (рис. 5.17). Решению уравнения соответствуют точки пересечения функции с осью

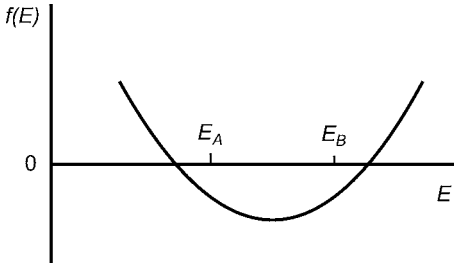


Рис. 5.17  
Зависимость функции  $f(E)$

абсцисс. Из (5.4.31) очевидно, что в точках, соответствующих энергиям  $E_A$  и  $E_B$ , значение  $f(E)$  отрицательно. Поэтому решения уравнения должны находиться справа от  $E_B$  и слева от  $E_A$ . Таким образом, энергетический промежуток между собственными значениями, отвечающими комбинированной волновой функции, оказывается больше, чем первоначальные значения. Уровни «отталкиваются» друг от друга.

Из определения величин  $E_A$  и  $E_B$  ясно, что они зависят от расстояния между ядрами атомов  $R$ . Зависимости могут иметь разную форму, что определяется видом гамильтониана. В качестве примера на рисунке 5.18 штриховыми линиями схематически изображены  $E_A(R)$  и  $E_B(R)$  для двух случаев. Сплошными линиями изображены зависимости  $E(R)$ , соответствующие линейной комбинации функций  $\psi_A$  и  $\psi_B$ . На левой части рисунка приведен случай, когда уровни  $E_A(R)$  и  $E_B(R)$  не пересекаются, имеется два решения для комбинированной  $\psi$ , одно из которых ниже энергии составляющих волновых функций, а другое — выше. На правой части рисунка изображен случай, когда в результате взаимодействия имеет место пересечение уровней. Однако собственные значения  $E$ , соответствующие комбинированной  $\psi$ , оказываются не равными друг другу вследствие взаимного «отталкивания» уровней. Это правило справедливо и для многоатомных молекул. Оно получило название *правило непересечения*. Следует оговориться, что правило справедливо только в случаях, когда  $\psi_A$  и  $\psi_B$  имеют одинаковую симметрию. При разной симметрии величины  $\beta$  и  $S$  равны 0 или малы, и из (5.4.31) видно, что энергия комбинированной волновой функции не отличается от  $E_A$  или  $E_B$ . Соответственно, комбинация таких волновых функций неэффективна.

Наиболее простым является случай двухатомных молекул с одинаковыми ядрами — *гомоядерные* молекулы ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  и т. д.). Рассмотрим самую простую систему — ион молекулы водорода  $H_2^+$ . Тогда  $E_A = E_B \equiv E_H$ , и из (5.4.31) получаем

$$E_H - E = \pm(\beta - ES), \tag{5.4.32}$$

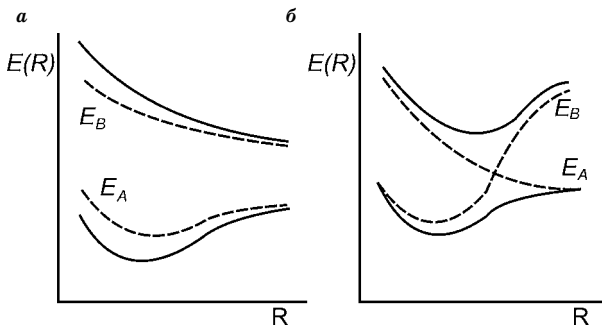


Рис. 5.18  
Возможны два случая. Отсутствие пересечения уровней (а) и пересечение атомных уровней (б). При одинаковой симметрии имеет место «расталкивание» уровней. Штриховые линии — кулоновские интегралы, сплошные — энергия молекулярных орбиталей

или

$$E = \frac{E_H \mp \beta}{1 \mp S}. \quad (5.4.33)$$

Итак, вместо одного первоначально двукратно вырожденного при энергии  $E_H$  уровня образуется два. Для грубой оценки можно положить  $S = 0$ , тогда (5.4.33) принимает особенно простую форму:  $E = E_H \mp \beta$ . Один из уровней располагается выше, а другой — ниже  $E_H$  (рис. 5.19). Такие расчеты могут быть выполнены для различных межцентровых расстояний  $R$ , в результате чего получим зависимости, приведенные на рисунке 5.19. Энергия нижнего уровня имеет минимум при некотором значении  $R = R_0$  с энергией, необходимой для разрыва связи, равной  $l_0$ . Это означает, что имеется устойчивое состояние. Молекулярную орбиталь, отвечающую этому состоянию, называют *связывающей*. Энергия верхнего уровня монотонно повышается с уменьшением расстояния между ядрами. В этом состоянии молекула неустойчива и самопроизвольно распадается. Такую молекулярную орбиталь называют *разрыхляющей*, или *антисвязывающей*.

При  $S \neq 0$  расщепление уровней несимметрично относительно  $E_H$ . Важно, что уровень, соответствующий антисвязывающему состоянию, отстоит на большем энергетическом расстоянии от атомного, чем уровень связывающего состояния. Это обстоятельство объясняет невозможность образования химической связи в молекуле  $\text{He}_2$ . В  $\text{He}_2$  два электрона из четырех имеющихся должны были бы размещаться на связывающем уровне, а оставшиеся два — на разрыхляющем, расположенном значительно выше первоначального  $s$ -состояния. Это приводит к проигрышу в энергии, образование химической связи в таком случае не выгодно.

Если подставить значение  $E$  в одно из секулярных уравнений (5.4.30), то получим отношение  $c_A/c_B$ . В случае молекулярного иона водорода оно равно  $\pm 1$ . Состоянию с более низкой энергией — связывающему — отвечает равенство этих коэффициентов. Таким образом,

$$\Psi_{\text{связ}} = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\Psi_A + \Psi_B). \quad (5.4.34)$$

В случае разрыхляющего состояния

$$\Psi_{\text{антисв}} = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\Psi_A - \Psi_B). \quad (5.4.35)$$

Интересно сравнить получающиеся распределения электронной плотности с тем, которое было бы в случае простого суммирования атомных электронных плотностей.

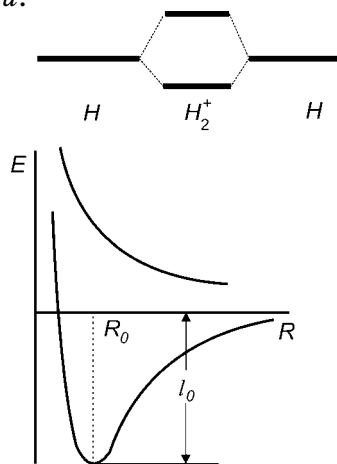
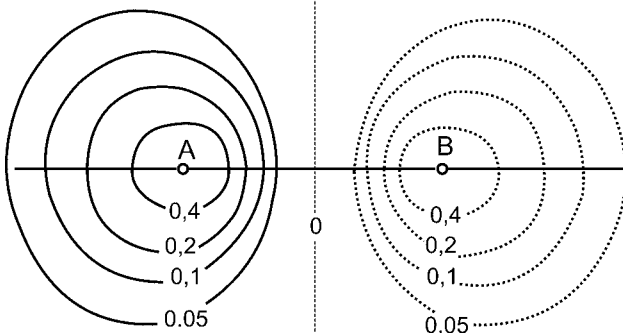
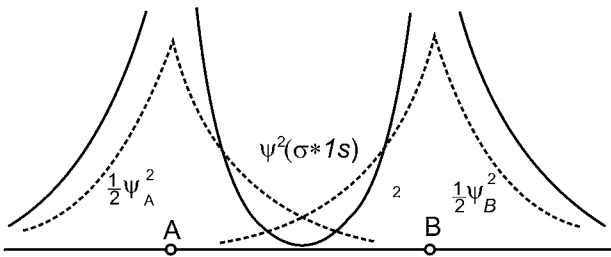
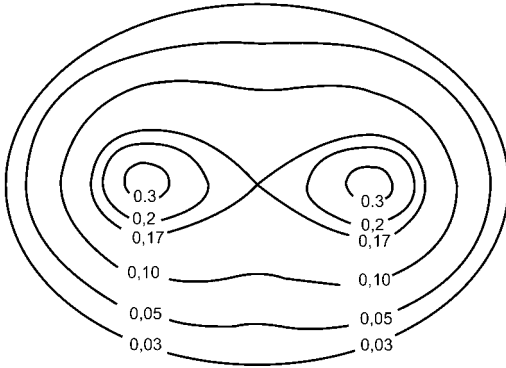
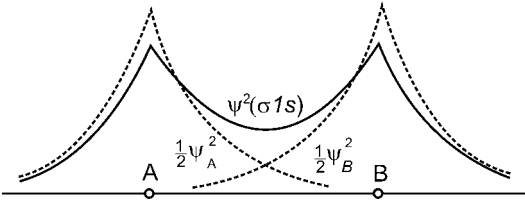


Рис. 5.19  
Электронная структура иона молекулы водорода и зависимость положения уровней от расстояния между ядрами



**Рис. 5.20**  
Распределение электронной плотности вдоль межъядерной оси молекулы  $H_2^+$  (вверху), карта равной плотности  $|\psi|^2$  (внизу) в случае связывающей орбитали

**Рис. 5.21**  
Распределение электронной плотности вдоль межъядерной оси молекулы  $H_2^+$  (вверху), карта равной плотности  $|\psi|^2$  (внизу) в случае антисвязывающей орбитали

На рисунках 5.20 и 5.21 приведены зависимости  $|\psi|^2$  как функции координаты вдоль оси молекулы для связывающего и разрыхляющего состояний.

Пунктиром обозначены  $\frac{1}{2}|\psi_A|^2$  и  $\frac{1}{2}|\psi_B|^2$ . Там же приведены контуры постоянной электронной плотности для обоих случаев. Анализ этих рисунков позволяет выявить ряд особенностей. Прежде всего обращает на себя внимание тот



факт, что в случае связывающей МО заряд электрона сконцентрирован в середине между ядрами в большей степени, чем это было бы при простой суперпозиции электронных плотностей. Напротив, у разрыхляющих орбиталей электронная плотность выталкивается из этой области. Причем плоскость, проходящая через середину молекулярной оси  $AB$  перпендикулярно к ней, является узловой, при пересечении которой волновая функция изменяет знак.

Вторая особенность заключается в том, что протяженность связывающей МО в направлении, перпендикулярном оси молекулы, не велика, ее «эффективная» толщина меньше равновесного межъядерного расстояния. Обе сформированные на базе  $s$ -функций орбитали симметричны относительно вращения вокруг оси молекулы. Такие орбитали называют  $\sigma$ -орбиталями. Но если связывающая симметрична относительно центра молекулы, то разрыхляющая — антисимметрична. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, к обозначению МО иногда добавляют индекс  $g$  или  $u$  соответственно ( $g$  — *gerade* (четная),  $u$  — *ungerade* (нечетная)).

Если подвести итог проведенному рассмотрению, то можно прийти к следующему качественному объяснению природы химической связи. В случае связывающей орбитали значительная часть электронной плотности концентрируется в области между ядрами. При этом кулоновская энергия электрона оказывается значительно больше, поскольку он взаимодействует с обоими ядрами, а не с одним, как это имеет место в случае изолированного атома. Правда, одновременно несколько повышается кинетическая энергия электрона, поскольку поперечное сжатие электронного облака приводит к уменьшению объема, в котором находится электрон. Но это увеличение с лихвой компенсируется кулоновской энергией.

Аналогичный анализ может быть проведен и в случае формирования МО из других атомных орбиталей. На рисунке 5.22 схематически представлены МО, образованные и  $1s$ -орбиталями (вверху), и  $2p_z$ -орбиталями. Получающиеся при этом молекулярные орбитали и их обозначения приведены на рисунке. Иногда указывают, из каких атомных орбиталей образованы МО. Чтобы выделить разрыхляющие орбитали, используют значок \*.

В качестве примера полезно рассмотреть электронную структуру молекулы  $N_2$  (см. рис. 5.23). У атома азота 7 электронов. Два из них находятся на внутренней  $s$ -оболочке, а пять на внешней:  $1s^2 2s^2 2p^3$ . При образовании молекулы волновые функции внутренних электронов не претерпевают изменений. При равновесном расстоянии между атомами их перекрытие пренебрежимо мало, они не участвуют в образовании связи. Из наружных  $2s$ -орбиталей образуются две: связывающая  $\sigma_{2s}$  и разрыхляющая  $\sigma^*_{2s}$ . Они полностью заполнены, что приводит к некоторому повышению энергии: выигрыш за счет заполнения электронами связывающего состояния компенсируется проигрышем в энергии за счет заполнения антисвязывающего состояния  $\sigma^*$ . Если бы не было других электронов, то молекула не могла бы существовать. Связь в  $N_2$  обеспечивается за счет заполнения образованных  $p$ -орбиталями атомов  $\pi_{2p_{yz}}$  и  $\sigma_{2p_x}$  молекулярных орбиталей, на которых располагаются оставшиеся 6 электронов, по 3 от каждого атома. На антисвязывающих состояниях  $\pi^*_{2p_{yz}}$  и  $\sigma^*_{2p_x}$  электроны отсутствуют. Это и дает тройную связь  $N \equiv N$ .

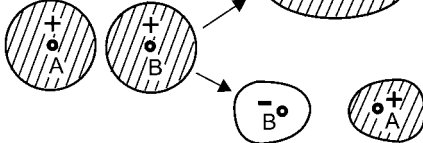
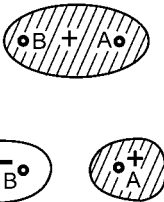
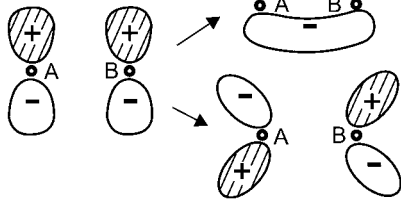
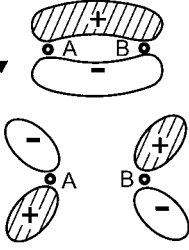
Атомн. орбитали	Молекул. орбитали	Волновая функция	Обознач.
		$\psi_g = \psi(A:1s) + \psi(B:1s)$ $\psi_u = \psi(A:1s) - \psi(B:1s)$	$\sigma 1s$ $\sigma^* 1s$
		$\psi_u = \psi(A:2p_z) + \psi(B:2p_z)$ $\psi_g = \psi(A:2p_z) - \psi(B:2p_z)$	$\pi 2p_z$ $\pi^* 2p_z$

Рис. 5.22

Схематическое изображение молекулярных орбиталей, сформированных из *s*-орбиталей (связывающая  $\sigma 1s$  и разрыхляющая  $\sigma^* 1s$ ) и *p*-орбиталей (связывающая  $\pi 2p_z$  и разрыхляющая  $\pi^* 2p_z$ )

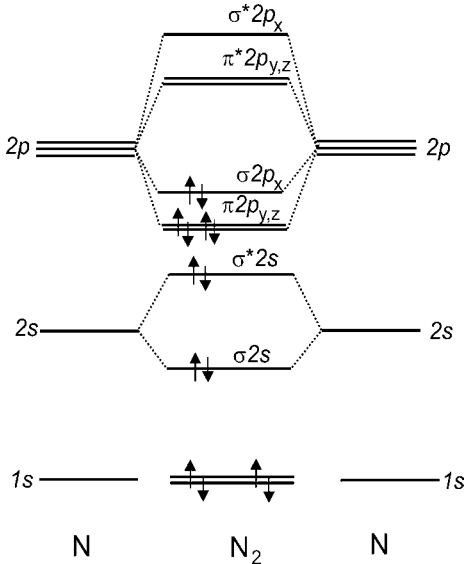


Рис. 5.23

Электронная структура молекулы азота. Координатная ось *x* вдоль оси молекулы, *y* и *z* — по нормали

В случае молекулы кислорода имеется еще два электрона, которые могут располагаться только на разрыхляющей орбитали  $\pi^* 2p_{y,z}$ . Это понижает энергию связи и приводит к тому, что связь осуществляют только 4 электрона, по 2 от каждого из атомов. Поэтому связь в молекуле кислорода двойная, а энергия связи в молекуле значительно ниже, чем у азота. Энергия диссоциации молекулы азота 9,75 эВ, в то время как молекулы кислорода 5,1 эВ.

Метод МО не единственный. Можно подойти к описанию образования связи в молекуле с другой стороны, рассмотреть атомы, находящиеся на большом расстоянии друг от друга, и проследить за теми изменениями, которые будут происходить при уменьшении расстояния между ними. Такой подход называют *методом валентных связей*.

5.4.2.2.  
МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Рассмотрим в качестве примера молекулу водорода, которая состоит из двух атомов: два ядра и два электрона. Гамильтониан такой системы имеет вид:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - e^2 \left( \frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right) = \\ &= (\hat{H}_A + \hat{H}_B) - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}, \end{aligned} \quad (5.4.36)$$

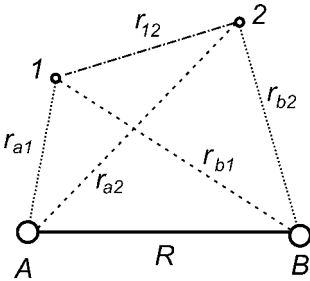


Рис. 5.24  
Молекула водорода  
состоит из ядер A и B  
и двух электронов (1, 2)

где  $\hat{H}_A$  и  $\hat{H}_B$  — гамильтонианы для отдельных атомов водорода. Использованы обозначения, указанные на рисунке 5.24. Первый член гамильтониана соответствует кинетической энергии электронов, а следующий — кулоновскому взаимодействию электронов с ядрами, друг с другом и взаимодействию ядер. Собственная энергия может быть вычислена с помощью вариационного принципа Ритца, согласно которому энергия системы

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (5.4.37)$$

имеет минимальное значение при использовании оптимальной волновой функции. Если расстояние между атомами  $R$  велико, то вклад в величину  $\hat{H}$  энергии взаимодействия электронов с удаленными ядрами, электронов и ядер друг с другом пренебрежимо мал. Это позволяет разделить в уравнении Шредингера переменные, относящиеся к разным электронам, и представить его в виде  $\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B$ . Решение в таком случае хорошо известно. Соответствующие волновые функции имеют вид:

$$\psi_A(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{r_{a1}}{a_0}\right), \quad \psi_B(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{r_{b2}}{a_0}\right), \quad (5.4.38)$$

где  $a_0$  — радиус Бора. Собственное значение энергии в каждом случае равно  $E_H$ , т. е. энергии атома водорода. Волновая функция системы представляет собой произведение:

$$\psi = \psi_A(1)\psi_B(2), \quad (5.4.39)$$

а энергия равна сумме:

$$E = E_A + E_B = 2E_H. \quad (5.4.40)$$

При малых  $R$  пренебрегать взаимодействием электронов с «чужими» ядрами и друг с другом уже нельзя. Если подставить волновую функцию в виде (5.4.39) в уравнение (5.4.37) и использовать гамильтониан, приведенный в (5.4.36), то получим:

$$E = 2E_H + \frac{e^2}{R} + \iint \frac{e^2}{r_{12}} \psi_A^2(1) \psi_B^2(2) d\tau_1 d\tau_2 - 2 \int \frac{e^2}{r_{A2}} \psi_B^2(2) d\tau_2, \quad (5.4.41)$$

где первый член представляет собой энергию двух изолированных атомов водорода, второй соответствует энергии отталкивания положительно заряженных ядер, а третий — энергии взаимодействия электрона 1 с электроном 2, имеющих зарядовую плотность  $e\psi_A^2(1)$  и  $e\psi_B^2(2)$ . Решающее значение имеет последний член, отвечающий энергии взаимодействия зарядового облака, локализованного около атома  $A$  к ядру  $B$ , и наоборот. Видно, что связь возможна, только если он по абсолютной величине превышает другие кулоновские члены. Численная величина энергии связи, полученная при использовании указанной выше волновой функции (5.4.39), оказывается примерно в 20 раз меньше реальной (рис. 5.25, кривая 2а). Причиной является то, что не был учтен ряд обстоятельств. Прежде всего, следует учесть, что электроны неразличимы. Поэтому волновая функция  $\psi^{(2)} = \psi_A(2)\psi_B(1)$  столь же приемлема, как и  $\psi^{(1)} = \psi_A(1)\psi_B(2)$ . Более разумно искать решение в виде

$$\psi = c_1\psi^{(1)} + c_2\psi^{(2)}, \quad (5.4.42)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — коэффициенты, которые могут быть найдены из условия минимальности энергии. Результат получается уже значительно лучше. Энергия связи увеличивается до 3,14 эВ (кривая 2б), что отличается от экспериментального значения уже только на  $\sim 1,6$  эВ. Результат может быть улучшен, если учесть тот факт, что одновременное притяжение электрона к обоим ядрам должно приводить к некоторому сжатию электронной плотности. Это означает, что в качестве исходных волновых функций лучше использовать  $\psi_A \sim \exp(-cr_a)$ , где  $c$  — некоторый параметр, который может быть определен из требования минимальности энергии. Далее полезно учесть возможность некоторой поляризации электронной плотности. В присутствии близко расположенного положительного заряда электронная плотность смещается по направлению к этому заряду:  $\psi_A \sim \lambda_1 \exp(-cr_a) + x\lambda_2 \exp(-cr_a)$ , где ось  $x$  направлена от ядра  $A$  к ядру  $B$ ;  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — вариационные параметры. Наконец, нельзя исключать, что оба электрона могут находиться одновременно около одного из ядер, т. е. возможна конфигурация  $H^+H^-$ . В связи с чем необходимо учитывать возможность наличия ионной составляющей даже в случае

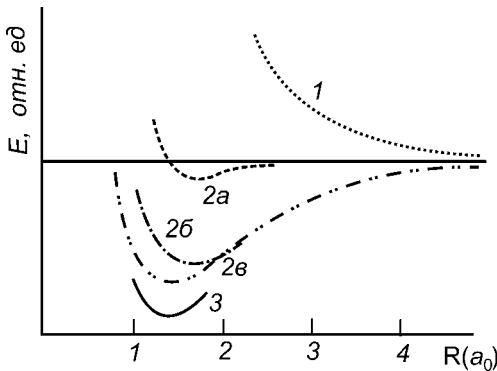


Рис. 5.25

Зависимость энергии молекулы водорода от межъядерного расстояния, полученная при использовании метода ВС [141]:

1 — триплетное состояние (спины параллельны); 2а — волновая функция в виде (5.3.39); 2б — в виде (5.3.42); 2в — с учетом возможности сжатия  $\psi$ ; 3 — экспериментальная.

гомоядерной молекулы, т. е. включения в пробную волновую функцию членов вида  $\psi_A(1)\psi_A(2)$ .

Расчеты, учитывающие указанные факторы и ряд других, привели к великолепным результатам. Вычисленное равновесное расстояние между атомами в молекуле  $\text{H}_2$  совпадает с экспериментальным с точностью до третьего знака, а энергия связи — до четвертого, что превышает имеющуюся экспериментальную ошибку ( $E_{exp} = 4,7466 \pm 0,0007$  эВ, а  $E_{th} = 4,7467$  эВ).

Как видно, и метод МО, и метод ВС являются приближенными. В обоих случаях для получения удовлетворительных результатов необходимо использование дополнительных соображений, зачастую основанных на интуиции. Идейно они отличаются совершенно разными подходами к изучаемой системе. В методе МО молекула рассматривается как единая система с заданным расположением ядер, обладающая соответствующей электронной структурой. Напротив, в методе ВС рассматривается изменение энергетического спектра для атомов вследствие взаимодействия первоначально независимых атомов. Более глубокий анализ показывает, что это приводит к некоторому различию при расчетах энергии системы. В частности, в методе МО недооценивается электронная корреляция (стремление электронов расположиться по возможности дальше друг от друга), а в методе ВС, напротив, переоценивается. Только использование дополнительных соображений позволяет уменьшить влияние этих недостатков.

Характеризуя методы в целом, можно сказать, что при больших расстояниях между частицами более пригодным оказывается метод ВС, а при малых — МО, но при правильном использовании оба они позволяют получить вполне разумные результаты. Оба метода приводят к качественно одинаковой картине образования химической связи — концентрирование электронной плотности в области между ядрами и увеличение тем самым энергии взаимодействия электронов с ядрами.

#### 5.4.2.3.

#### ЗАСЕЛЕННОСТЬ ПЕРЕКРЫВАНИЯ

Связь тем прочнее, чем сильнее перекрываются атомные орбитали, чем больше часть электронной плотности, сосредоточенная в области между ядрами. Если воспользоваться записью волновой функции в виде линейной комбинации атомных орбиталей и нормировать ее, то можно написать следующее соотношение:

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1 = \int |c_A \psi_A + c_B \psi_B|^2 d\tau = c_A^2 + 2c_A c_B S + c_B^2. \quad (5.4.43)$$

В молекуле электроны не локализованы на атомах, электронная плотность принадлежит обоим центрам. Однако хотелось бы каким-либо образом разделить электронную плотность между ними. Это позволило бы на качественном уровне рассматривать и даже предвидеть силу связи в молекуле, ее свойства. Строго обоснованного способа разделения нет, но можно воспользоваться следующим приемом. Привычно ассоциировать величины  $c_A^2$  и  $c_B^2$  с соответствующими атомами, т. е. считать, что доля электронной

плотности величиной  $c_A^2$  относится к атому  $A$ , а доля  $c_B^2$  — к атому  $B$ . Остающаяся часть —  $2c_Ac_BS$  — принадлежит обоим атомам. Ее называют *заселенностью перекрывания* [235]. В некоторых случаях удобнее и эту долю электронной плотности приписать к вполне конкретным атомам, для чего необходимо каким-то образом поделить ее между ними. Р. С. Малликен предложил поступить «демократическим» образом — поделить заселенность перекрывания поровну. Тогда к атому  $A$  относится электронная плотность величиной  $c_A^2 + c_Ac_BS$ , а к атому  $B$  —  $c_B^2 + c_Ac_BS$ . Их сумма, как и требуется, равна единице. Этот вариант, конечно, неоднозначен и не может быть строго обоснован.

Такую процедуру можно проделать для всех молекулярных орбиталей. Суммирование вкладов всех МО позволяет определить долю электронной плотности, приходящуюся на каждый из атомов. Аналогичный расчет может быть выполнен и в случае кристалла, что позволяет рассчитать *локальную плотность состояний*. Тем самым появляется возможность оценить вклад отдельных атомов в общую электронную плотность. Удвоенный (в соответствии с возможной ориентацией спина) интеграл от локальной плотности состояний по всем энергиям вплоть до уровня Ферми позволяет вычислить полную электронную заселенность на данном атоме, а следовательно, и определить заряд данного атома.

На рисунке 5.26 в качестве примера приведено разделение плотности электронных состояний между атомами Ti и O в кристалле рутила  $TiO_2$ . Отчетливо видно, что электроны с низкой энергией концентрируются на атомах кислорода. Напротив, высокоэнергетичные электроны в большей мере «принадлежат» атомам металла. Такой анализ полезен тем, что появляется возможность предсказать, каково будет распределение в том случае,

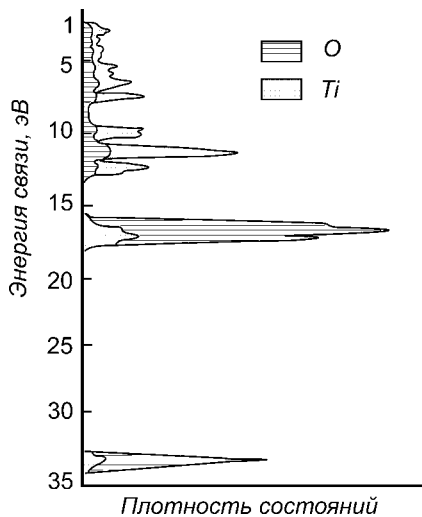


Рис. 5.26  
Вклады атомов Ti и O в плотность состояний у рутила  $TiO_2$  [226]

если атом одного сорта будет заменен на атом другого сорта, например атом титана на атом другого переходного металла. Наиболее сильные изменения в последнем случае произойдут в части спектра, примыкающей к уровню Ферми.

Знание заселенности перекрывания позволяет оценить вклад орбитали в величину связи, поскольку ее величина характеризует концентрирование электронной плотности в области между ядрами атомов. Интеграл перекрывания  $S$  всегда может быть выбран положительным. Тогда, если  $c_A$  и  $c_B$  имеют одинаковые знаки, то положительна и заселенность перекрывания. В этом случае имеет место связывание, объединение атомов в молекулу дает выигрыш в энергии по сравнению со случаем невзаимодействующих атомов. Если же знаки  $c_A$  и  $c_B$  противополо-

ложны, то соответствующая орбиталь является разрыхляющей (антисвязывающей).

Обратимся к уже рассматривавшемуся случаю молекулы  $N_2$ . Энергетическая схема для плотности состояний приведена на рисунке 5.27 (уровни  $\sigma_g 1s$  и  $\sigma_u^* 1s$  не показаны, они практически не перекрываются, и их вклад в образование связи ничтожен). Рядом на рисунке представлена плотность заселенности перекрывания. Видно, что орбитали  $\sigma_g 2s$  и  $\pi_u 2p_{y,z}$  активно участвуют в образовании связи. Более высоко расположенные  $\sigma_u^* 2s$  и  $\sigma_g 2p_x$  практически не дают вклада в связь, отвечая неподделенным электронам. Орбитали  $\pi_g^* 2p_{y,z}$  и  $\sigma_u^* 2p_x$  являются сильно разрыхляющими. Из диаграммы становится очевидным характер связи в молекуле  $N_2$ . Видно, что связывание максимально, когда молекула содержит 7 пар электронов ( $\sigma_g 1s + \sigma_u^* 1s + \sigma_g 2s + \sigma_u^* 2s + \pi_u 2p_{y,z} + \sigma_g 2p_x$ ). Уменьшение или увеличение числа электронов приведет к понижению полной заселенности перекрывания и, соответственно, к уменьшению энергии связи. Если просуммировать заселенность перекрывания по всем имеющимся у системы орбиталям с учетом их заполнения электронами, то получим *полную заселенность перекрывания*, которая хотя и не тождественна порядку связи, но по смыслу близка к нему.

Подобный анализ может быть проведен и в случае твердого тела. Твердое тело, ограниченное поверхностью, представляет собой по существу очень большую молекулу, имеющую большое число электронных состояний. Грубо говоря, они находятся в том же энергетическом интервале, что и молекулярные уровни. Большое их количество приводит к малому энергетическому расстоянию между уровнями, что позволяет говорить о зонах разрешенных состояний и характеризовать их плотностью состояний:

$$\rho(E)dE = \text{числу уровней между } E \text{ и } E + dE. \quad (5.4.44)$$

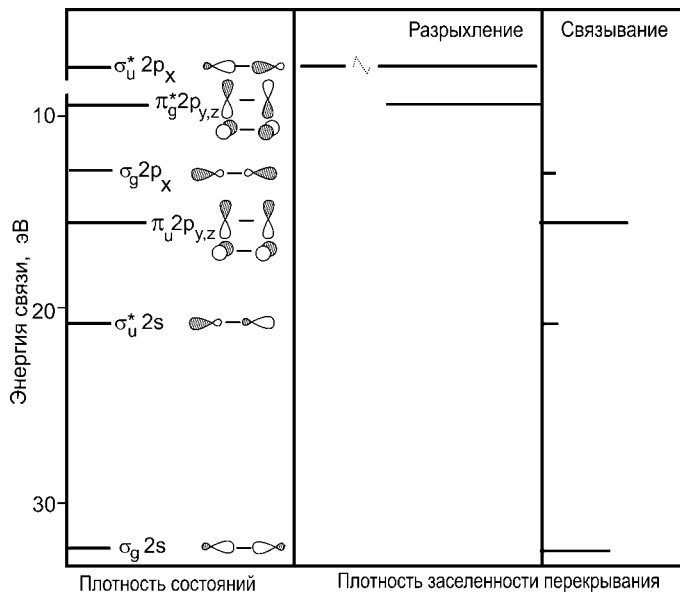


Рис. 5.27  
Плотность состояний  
и плотность  
заселенности  
перекрывания в  
молекуле азота [226]

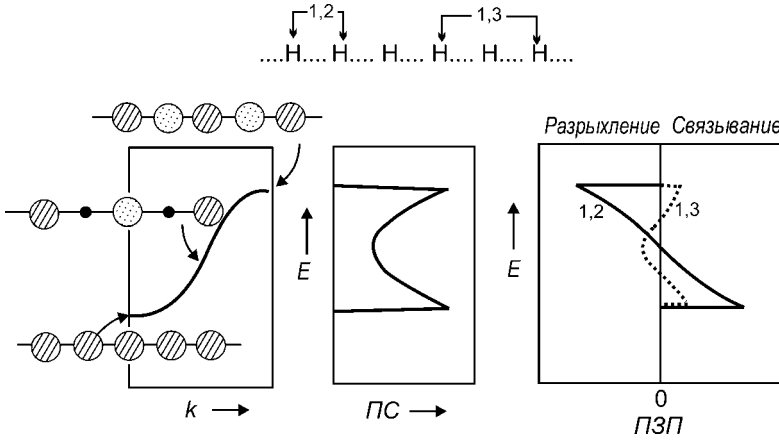


Рис. 5.28

Схематическое представление знака волновых функций вдоль цепочки атомов в случае различных величин волнового вектора  $k$  (положительная величина — штриховка сплошными линиями, отрицательная — штриховка точками, нулевое значение — точки), плотность состояний (ПС) и плотность заселенности перекрытия (ПЗП) для двух случаев: взаимодействие только ближайших соседей (1,2) и взаимодействие только со следующими по удаленности соседями (1,3) [226]

В наиболее простом случае почти свободных электронов для линейной цепочки атомов дисперсионная зависимость имеет вид, приведенный на рисунке 5.28. Соседние уровни располагаются на одинаковом расстоянии по оси  $k$ , равном  $\pi/(aN)$ . Поэтому чем меньше  $dE/dk$ , тем выше плотность состояний. Наибольшее число состояний находится у краев зоны.

Рассмотрим, как выглядит диаграмма плотности заселения перекрывания. Электроны в металле могут быть описаны волной с длиной  $\lambda = (2\pi)/k$ . При  $k \rightarrow 0$   $\lambda$  стремится к  $\infty$ . Это значит, что знак  $\psi$  у соседних атомов одинаков. Величина заселенности перекрывания положительна и максимальна. Такие состояния, отвечающие дну зоны, являются связывающими. При  $k$ , соответствующему середине зоны ( $k = \pi/(2a)$ ), фаза изменяется на противоположную через один атом. На соседнем она равна нулю, соответственно, перекрытие тоже равно нулю. Находящиеся на этих уровнях электроны не дают вклада в энергию связи. На границе зоны Бриллюэна при  $k = \pi/a$  длина волны соответствует  $2a$  и  $\psi$  имеет разные знаки на соседних атомах. Величина заселенности перекрывания отрицательна и имеет большую абсолютную величину, что соответствует разрыхлению. Интегрирование плотности заселенности перекрывания от дна зоны до уровня Ферми дает полную заселенность перекрывания между атомными орбиталями, что позволяет охарактеризовать связь между атомами в твердом теле. Видно, что, если учитывать взаимодействие только ближайших соседей (1–2), энергия связи максимальна в случае, когда зона разрешенных состояний заполнена до середины. Увеличение или уменьшение количества электронов должно приводить к ослаблению связи. Если возможно взаимодействие между атомами, удаленными друг от друга на две постоянных решетки, получим



заселенность перекрытия, представленную на рисунке кривой 1,3. Это, естественно, усложняет зависимость заселенности перекрытия.

Аналогичный анализ может быть выполнен и в случае трехмерного кристалла. В качестве примера рассмотрим, как изменяется энергия связи атомов  $d$ -металла вдоль периода периодической системы Менделеева. Каждый атом переходного металла имеет  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -электроны. Орбитали  $s$ - и  $p$ -типа сильно перекрываются, что приводит к широкой зоне разрешенных состояний. Электроны, находящиеся на этих состояниях, можно рассматривать как свободные. Взаимодействие  $d$ -орбиталей существенно меньше вследствие более слабого перекрытия электронов, соответственно, меньше и ширина разрешенной зоны, генетически происходящей из этих состояний. Если для каждой из этих зон построить плотность заселенности, то получится картина, схематически изображенная на рисунке 5.29.

Можно полагать, что зонная структура и ПЗП должны иметь аналогичный вид для любого переходного металла (*модель жестких зон*). Анализ ПЗП позволяет сделать некоторые заключения об изменении энергии связи вдоль периода. При движении вдоль ряда периодической системы имеет место увеличение количества электронов. Максимальной энергией связи должны обладать те металлы, у которых заполнены все состояния, соответствующие положительному значению ПЗП. У металлов, имеющих большее количество электронов, энергия связи должна понижаться. Поэтому максимальной энергией связи должны обладать металлы, располагающиеся в середине периода. Это полностью соответствует экспериментальным результатам.

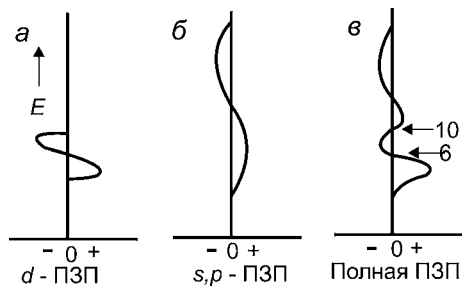


Рис. 5.29

Схематическое изображение плотности заселенности перекрытия в случае  $d$ -металла:

$a$  — для  $d$ -электронов;  $б$  — для  $sp$ -электронов;  $в$  — полная плотность заселенности перекрытия.

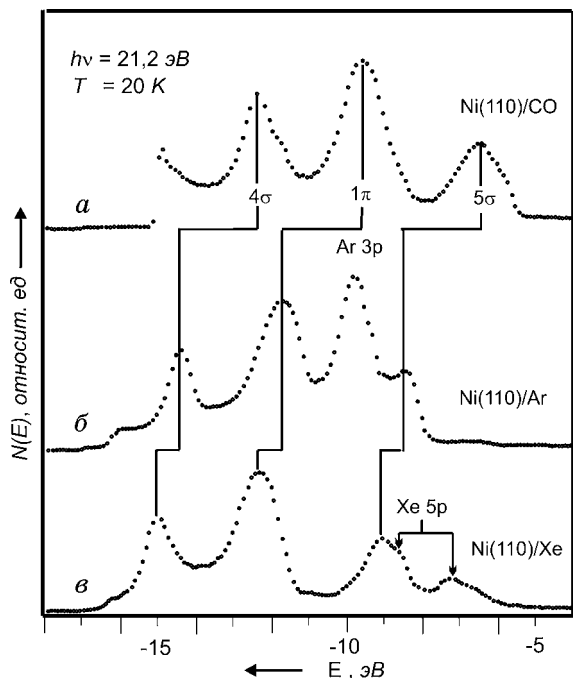
## 5.5.

### ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ АДАТОМА

#### 5.5.1.

#### ФИЗИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ

Как уже отмечалось выше (п. 5.4), при физической адсорбции не образуется химической связи между адчастицей и поверхностью твердого тела. Это означает, что отсутствует обмен электронами, структура электронных состояний у адчастицы не претерпевает изменений. На рисунке 5.30 приведены фотоэлектронные спектры, полученные при адсорбции молекул  $\text{CO}$  на чистой поверхности  $\text{Ni}(110)$  ( $a$ ) и при наличии монослойного покрытия атомов инертных газов  $\text{Ar}$  ( $б$ ),  $\text{Xe}$  ( $в$ ) [236]. Наблюдается закономерный сдвиг пиков, соответствующих  $5\sigma$ -,  $1\pi$ - и  $4\sigma$ -орбиталям молекулы. Еще более интересным представляется то, что если для каждого пика рассчитать



**Рис. 5.30**  
 Фотоэлектронные спектры систем, образующихся при адсорбции CO на чистой поверхности Ni(110) (а) и при наличии монослойного покрытия атомов инертных газов Ar (б), Xe (в) [236]

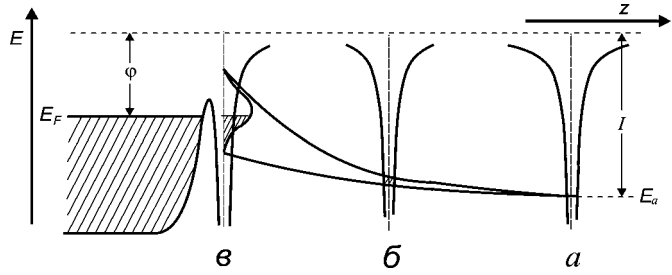
расстояние от уровня вакуума, то оно оказывается постоянной величиной для всех систем. Из этого можно заключить, что у физадсорбированных частиц (т. е. при отсутствии обмена электронами) система электронных уровней связана с уровнем вакуума. Другими словами, электронные системы подложки и физадсорбированной частицы «плавают» друг относительно друга, выравниваясь только относительно уровня вакуума. Положение уровня Ферми оказывается в данном случае несущественным.

### 5.5.2. ХИМИЧЕСКАЯ АДсорбция

При хемосорбции имеет место изменение электронной структуры адсорбирующейся частицы. Первая квантово-механическая модель адсорбционного состояния адатома была предложена Р. У. Гёрни [237]. Им было обращено внимание на то, что конечное время жизни электрона на адатоме должно приводить к расширению энергетического уровня. В дальнейшем была учтена также возможность его смещения (рис. 5.31). Однако модель позволяла только качественно объяснить некоторые из экспериментальных фактов.

Теория более высокого уровня была разработана Д. М. Ньюсомом, использовавшим гамильтониан Андерсена [238], [239]. Ф. У. Андерсен для записи гамильтониана воспользовался методом вторичного квантования [240]. В этом методе для описания многоэлектронной системы в качестве переменных используются не координаты, а числа заполненных состояний. Указывают только, какие из возможных одночастичных уровней

Рис. 5.31  
 Модель Гёрни. При приближении атома к поверхности первоначально дискретный уровень (а) расширяется и смещается (б, в)



заняты и сколько частиц находится на каждом из этих уровней. Функции, служащие базисом в разложении многочастичных волновых функций, представляются в виде

$$|n_1, n_2, n_3, \dots, n_k, \dots\rangle, \quad (5.5.1)$$

где  $n_k$  — число частиц на уровне с номером  $k$ , которому соответствует волновая функция  $\psi_k$ . Этот метод особенно удобен при рассмотрении систем с переменным числом частиц. Если количество частиц фиксировано и равно  $N$ , то должно быть выполнено условие

$$\sum_i n_i = N. \quad (5.5.2)$$

Приведенное выше выражение (5.5.1) можно рассматривать как вектор состояния многоэлектронной системы. В случае фермионов  $n_k$  может принимать только два значения: 0 или 1. Поэтому для определения вектора состояния достаточно указать лишь значения волнового числа  $k$  занятых уровней:

$$|\dots, k, \dots\rangle. \quad (5.5.3)$$

Чтобы использовать такое представление, необходимо научиться выражать гамильтониан с помощью операторов, способных действовать на векторы состояний. Для этой цели вводят операторы  $c_k$  и эрмитово с ними сопряженные  $c_k^+$ , которые называют *операторами уничтожения* и *операторами рождения* соответственно. Воздействие оператора уничтожения на вектор состояния приводит к исчезновению электрона, находившегося в состоянии  $k$ . Если обозначить состояние, в котором отсутствует  $\psi_k$ , как

$$|\dots, \cancel{k}, \dots\rangle, \quad (5.5.4)$$

то оператор уничтожения можно определить следующим образом:

$$c_k |\dots, k, \dots\rangle = (-1)^m |\dots, \cancel{k}, \dots\rangle, \quad (5.5.5)$$

где  $m$  — число уровней, предшествующих уровню  $k$  в векторе состояния. То есть воздействие оператора уничтожения приводит к удалению электрона из состояния с импульсом  $k$ . Воздействие этого оператора на вектор состояния, в котором уже отсутствует это состояние, дает значение, равное нулю:

$$c_k |\dots, \cancel{k}, \dots\rangle = 0. \quad (5.5.6)$$

Аналогично, для вектора рождения можно написать следующее соотношение:

$$c_k^+ | \dots, k, \dots \rangle = (-1)^m | \dots, k, \dots \rangle. \quad (5.5.7)$$

Воздействие оператора рождения приводит к появлению частицы в состоянии  $k$ . С другой стороны, если это состояние уже было занято, то появление еще одной частицы в нем запрещено принципом Паули:

$$c_k^+ | \dots, k, \dots \rangle = 0. \quad (5.5.8)$$

Используя определенные таким образом операторы, можно выразить кинетическую и потенциальную энергии, входящие в гамильтониан. Например, если в координатном представлении оператор кинетической энергии записывался в виде

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2, \quad (5.5.9)$$

то в представлении вторичного квантования он выглядит следующим образом:

$$\hat{T} = \sum_k E_k c_k^+ c_k. \quad (5.5.10)$$

Соответственно, для операторов потенциальной энергии имеем:

$$\begin{aligned} V = \sum_i v(r_i) &\rightarrow V = \sum_{k_1, k_2} \langle k_1 | v | k_2 \rangle c_{k_1}^+ c_{k_2}, \\ \hat{V} = \sum_{i,j} v(r_i, r_j) &\rightarrow \hat{V} = \sum_{k_1, k_2} \langle k_1, k_2 | v | k'_1, k'_2 \rangle c_{k_1}^+ c_{k_2}^+ c_{k_1} c_{k_2}. \end{aligned} \quad (5.5.11)$$

Ньюнс при рассмотрении адсорбции в качестве исходной использовал модель резонансного уровня, согласно которой адатом может быть представлен в виде потенциальной ямы, содержащей единственное состояние. Принимается, что базисный набор волновых функций состоит из атомного состояния  $|a\rangle$  и собственных состояний электронов металла  $|k\rangle$ , ортогональных  $|a\rangle$ . Пусть собственные значения энергий для адатома, находящегося на бесконечности от поверхности, и электронов металла есть  $E_a$  и  $E_k$ . В этом случае гамильтониан Андерсена записывается следующим образом:

$$\hat{H} = \sum_{k,\sigma} E_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \sum_{\sigma} E_a c_{a\sigma}^+ c_{a\sigma} + U n_a \uparrow n_a \downarrow + \sum_{k,\sigma} (V_{ka} c_{k\sigma}^+ c_{a\sigma} + V_{ak}^* c_{a\sigma}^+ c_{k\sigma}), \quad (5.5.12)$$

где  $c^+$  и  $c$  — операторы рождения и уничтожения соответственно;  $\sigma$  — спин. Первый член в этом выражении описывает твердое тело без адатома. Собственные состояния металла нумеруются индексом  $k$ , а соответствующие им собственные значения —  $E_k$ . Они отличаются от блоховских, поскольку рассматривается твердое тело, ограниченное поверхностью. Второй и третий члены описывают идеализированный адатом, имеющий одно невырожденное состояние  $E_a$ , корреляционная энергия которого имеет величину  $U$ .

Последняя характеризует взаимное кулоновское отталкивание между двумя электронами, находящимися на адатоме. Это означает, что локализация второго электрона на атоме возможна только на уровне с энергией  $E_a + U$ . Согласно принципу Паули два электрона с одним и тем же направлением спина не могут занимать одно и то же состояние. Поэтому в гамильтониан не входят члены, пропорциональные  $(n_{a\downarrow})^2$  или  $(n_{a\uparrow})^2$ .

Насколько существенна корреляция, можно убедиться на примере адсорбции атома водорода. Энергия атомного уровня  $E_a$  равна энергии ионизации, взятой с обратным знаком, если за нулевой уровень принять уровень вакуума, т. е.  $-13,6$  эВ. Поэтому при адсорбции на металле основное состояние должно располагаться значительно ниже уровня Ферми металла. В этом случае уровень должен быть полностью заполнен — на нем должны были бы находиться два электрона с противоположными направлениями спина. Это должно приводить к отрицательному заряду адатома. Экспериментальные исследования показывают, что работа выхода металлических подложек при адсорбции водорода практически не изменяется, что можно расценить как отсутствие дополнительного заряда на адатоме. Таким образом, предположение о возможности двукратного заполнения электронами основного состояния качественно неверно. Причина заключается в том, что в приведенном выше рассуждении не учитывалось электрон-электронное взаимодействие.

Рассмотрим для простоты случай малых значений  $V_{ka}$ , т. е. пренебрежем IV членом в (5.5.12). Тогда, если попытаться заполнить оба состояния, то энергия второго электрона будет равна  $E_a + U$ . В случае водорода  $E_a + U \approx -A$ , где  $A$  — энергия сродства, которая равна  $0,7$  эВ. Этот уровень лежит существенно выше  $E_F$ , а это означает, что второму электрону энергетически выгоднее находиться в металле, а не на адатоме. Поэтому при адсорбции атом водорода не приобретает дополнительного заряда. Таким образом, не учитывать корреляционные эффекты нельзя.

Последний член в (5.5.12) описывает гибридизацию орбиталей подложки с орбиталью адатома, которая может приводить к образованию хемосорбционной связи. Предполагается, что имеется только один ненулевой член в матрице взаимодействия атома с подложкой:

$$V_{ka} = \int \psi_k^*(r) \hat{H} \psi_a(r) d\tau, \quad (5.5.13)$$

где  $\hat{H}$  — самосогласованный гамильтониан для системы после адсорбции атома.

Для решения уравнения (5.5.12) используют метод функции Грина. Он является одним из наиболее мощных методов решения дифференциальных уравнений и пригоден для уравнений любого вида, в том числе и уравнения Шредингера. Запишем дифференциальное уравнение в следующем виде:

$$(-\nabla^2 - E)\psi(r) = f(r). \quad (5.5.14)$$

Функция Грина определяется как решение такого уравнения, где вместо правой части стоит так называемая функция источника:

$$(-\nabla^2 - E)G(r, r') = \delta(r - r'). \quad (5.5.15)$$

Легко показать, что если известна функция Грина  $G(r, r')$  и известно решение более простого, чем (5.5.14), уравнения

$$(-\nabla^2 - E)\varphi(r) = 0, \quad (5.5.16)$$

то можно записать решение уравнения (5.5.14) следующим образом:

$$\psi(r) = A\varphi(r) + \int G(r, r')f(r')dr'. \quad (5.5.17)$$

В этом легко убедиться, если подставить  $\psi(r)$  в уравнение (5.5.14):

$$\begin{aligned} A(-\nabla^2 - E)\varphi(r) + \int (-\nabla^2 - E)G(r, r')f(r')d\tau = \\ = 0 + \int f(r')\delta(r - r')d\tau = f(r). \end{aligned} \quad (5.5.18)$$

Таким образом, дифференциальное уравнение сводится к интегральному. В чем преимущество такого метода решения? Прежде всего, решить уравнение с правой частью, равной 0, существенно проще. Кроме того, в случае интегрального уравнения для определения собственных значений не требуется никаких дополнительных условий, подобных тем, которые необходимы при решении дифференциальных уравнений — они все используются при вычислениях  $\varphi(r)$  и  $G(r, r')$ . Поскольку функция Грина удовлетворяет тем же граничным условиям, что и  $\varphi(r)$ , то можно разложить функцию Грина по этому базису и записать следующим образом:

$$G(r, r') = \sum_m a_m \varphi_m. \quad (5.5.19)$$

Подставляя в уравнение для функции Грина (5.5.15), имеем:

$$(-\nabla^2 - E)G(r, r') = \sum_m a_m (E_m - E)\varphi_m = \delta(r - r'). \quad (5.5.20)$$

Умножая на  $\varphi_n^*$  и интегрируя по всему пространству, получаем вследствие ортогональности собственных волновых функций:

$$a_n = \frac{\varphi_n^*(r')}{(E_n - E)}. \quad (5.5.21)$$

Таким образом, для функции Грина имеем следующее выражение:

$$G(r, r') = \sum_m \frac{\varphi_m^*(r')\varphi_m(r)}{(E_m - E)}. \quad (5.5.22)$$

В качестве примера посмотрим, как выглядит функция Грина в случае свободных электронов. Собственными волновыми функциями являются плоские волны:

$$\varphi_k(r) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{ikr}, \quad (5.5.23)$$

а собственная энергия, если использовать атомные единицы,  $E_k = \frac{1}{2}k^2$ . Вводя обозначение  $E = \frac{1}{2}\lambda^2$ , получаем

$$G(r, r') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{ik(r-r')}}{k^2 - \lambda^2} d^3k. \quad (5.5.24)$$

Интеграл вычисляется. Он равен следующей величине:

$$G(r, r') = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{i\lambda(r-r')}}{|r-r'|}. \quad (5.5.25)$$

Если использовать этот метод решения уравнения Шредингера в случае хемосорбции, то можно рассчитать величину плотности состояний, локализованных на орбиталях адатома, которую можно определить следующим образом:

$$\rho(E) = \sum_m |\langle m|a\rangle|^2 \delta(E - E_m). \quad (5.5.26)$$

Вводя оператор Грина  $G$ , мы можем формально записать уравнение Шредингера следующим образом:

$$(E - \hat{H} - i\alpha)\hat{G} = 1, \quad (5.5.27)$$

где введена величина  $\alpha$ , которая в дальнейшем должна быть устремлена к 0. Такой прием позволяет записать конечный результат в компактном виде. Умножая слева и справа на вектор собственного состояния  $|m\rangle$ , имеем:

$$\begin{aligned} \langle m|\hat{G}(E - \hat{H} - i\alpha)|m\rangle &= \langle m|m\rangle, \\ (E - E_m - i\alpha)\langle m|G|m\rangle &= 1, \end{aligned} \quad (5.5.28)$$

или для матричного элемента функции Грина получаем:

$$\langle m|G|m\rangle \equiv G_{mm} = \frac{1}{(E - E_m - i\alpha)} = \frac{(E - E_m)}{(E - E_m)^2 + \alpha^2} + \frac{i\alpha}{(E - E_m)^2 + \alpha^2}. \quad (5.5.29)$$

Известно, что  $\delta$ -функция может быть выражена с помощью непрерывно дифференцируемой функции [241]:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \delta(x, \alpha) = \frac{1}{\pi} \frac{\alpha}{x^2 + \alpha^2}. \quad (5.5.30)$$

Это позволяет выразить  $\delta$ -функцию через мнимую часть матричного элемента функции Грина:

$$\delta(E - E_m) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{mm}. \quad (5.5.31)$$

Подставим  $\delta$ -функцию в таком виде в выражение (5.5.26). После преобразований получаем для плотности состояний:

$$\begin{aligned} \rho(E) &= \sum_m |\langle a|m\rangle|^2 \delta(E - E_m) = \sum_m \langle a|m\rangle \delta(E - E_m) \langle m|a\rangle = \\ &= \sum_m \langle a|m\rangle \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{mm} \langle m|a\rangle = \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_m \langle a|m\rangle \langle m|G|m\rangle \langle m|a\rangle = \\ &= \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_m \langle a|G|a\rangle = \frac{1}{\pi} \text{Im} G_{aa}. \end{aligned} \quad (5.5.32)$$

Таким образом, мнимая часть матричного элемента функции Грина, соответствующего атомным состояниям, определяет плотность электронного состояния на адатоме.

Запишем уравнение (5.5.27) в матричном представлении:

$$(E - H - i\alpha)G = I, \quad (5.5.33)$$

где  $I$  — единичная матрица. Пренебрегая всеми недиагональными элементами, кроме связывающих  $|k\rangle$  и  $|a\rangle$  —  $H_{ak} = V_{ak}$ , и полагая  $H_{kk'} = E_k \delta_{kk'}$  и  $H_{aa} = E_a$ , имеем:

$$\begin{vmatrix} E_a - E - i\alpha & V_{ak_1} & V_{ak_2} & V_{ak_3} & \dots \\ V_{k_1a} & E_{k_1} - E - i\alpha & 0 & 0 & \dots \\ V_{k_2a} & 0 & E_{k_2} - E - i\alpha & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \begin{vmatrix} G_{aa} & G_{ak_1} & G_{ak_2} & \dots \\ G_{k_1a} & G_{k_1k_1} & G_{k_1k_2} & \dots \\ G_{k_2a} & G_{k_2k_1} & G_{k_2k_2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \quad (5.5.34)$$

Используя первую строку и первый столбец матрицы для функции Грина, получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} (E_a - E - i\alpha)G_{aa} + V_{ak_1}G_{k_1a} + V_{ak_2}G_{k_2a} + \dots &= \\ = (E_a - E - i\alpha)G_{aa} + \sum_k V_{ak}G_{ka} &= 1, \\ V_{k_1a}G_{aa} + (E_{k_1} - E - i\alpha)G_{k_1a} &= 0, \\ V_{k_2a}G_{aa} + (E_{k_2} - E - i\alpha)G_{k_2a} &= 0, \\ \dots & \end{aligned} \quad (5.5.35)$$

Последние уравнения позволяют выразить матричные элементы  $G_{k_ia}$  через матричный элемент  $G_{aa}$  и соответствующие  $E_i$  и  $V_{k_ia}$ :

$$G_{k_ia} = G_{aa} \frac{V_{k_ia}}{(E_{k_i} - E - i\alpha)}. \quad (5.5.36)$$

В результате для  $G_{aa}$  из первого уравнения (5.5.35) имеем

$$G_{aa}(E) = \left[ E - E_a - \sum_k \frac{|V_{ak}|^2}{E - E_k - i\alpha} \right]^{-1}. \quad (5.5.37)$$

Удобно последнее слагаемое в скобке записать в виде

$$\sum_k \frac{|V_{ak}|^2}{E - E_k - i\alpha} = \Lambda(E) + i\Delta(E), \quad (5.5.38)$$

где

$$\Delta(E) = \sum_k \frac{|V_{ak}|^2 \alpha}{(E - E_k)^2 + \alpha^2} = \pi \sum_k |V_{ak}|^2 \delta(E - E_k), \quad (5.5.39)$$

$$\Lambda(E) = P \sum_k \frac{|V_{ak}|^2}{E - E_k} = P \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta(E')}{E - E'} dE'. \quad (5.5.40)$$



Использовалось соотношение (5.5.30). Значок  $P$  означает, что должно быть взято главное значение в смысле Коши, т. е.

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \sum_k \frac{|V_{ak}|^2 (E - E_k)}{(E - E_k)^2 + \alpha^2}. \quad (5.5.41)$$

В результате получаем

$$G_{aa}(E) = [E - E_a - \Lambda(E) + i\Delta(E)]^{-1}. \quad (5.5.42)$$

Полученное выражение позволяет, используя (5.5.32), записать плотность состояния следующим образом:

$$\rho_a(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta(E)}{[E - E_a - \Lambda(E)]^2 + \Delta^2(E)}. \quad (5.5.43)$$

Таким образом, распределение электронной плотности подчиняется функции, похожей на лоренциан. Если бы было возможно пренебречь зависимостями  $\Delta$  и  $\Lambda$  от  $E$ ,  $\rho_a(E)$  являлось бы просто лоренцианом, имеющим пик шириной  $2\Delta$  и центрированный при энергии  $E = E_a + \Lambda(E)$ . То есть при адсорбции за счет гибридизации атомный уровень смещается и расширяется, что соответствует качественной картине, предполагаемой в модели Гёрни. Преимуществом модели Ньюнса является возможность количественно рассчитать смещение и уширение электронного уровня.

Помимо смещения уровня за счет смешивания состояний есть еще два эффекта, которые также приводят к смещению положения резонансного уровня. Первый связан с электростатическим взаимодействием между атомом и металлом. Представим нейтральный атом в виде положительного заряда и электрона (рис. 5.32). Положим, что закон сил зеркального взаимодействия справедлив. Тогда электростатическая энергия взаимодействия электрона атома с поверхностью может быть записана следующим образом:

$$\Delta E_a^{st} = \frac{1}{2} \left[ + \frac{e^2}{z+z-r} - \frac{e^2}{2(z-r)} + \frac{e^2}{z-r+z} \right]. \quad (5.5.44)$$

В статистическом пределе, поскольку среднее значение  $\langle r \rangle = 0$ :

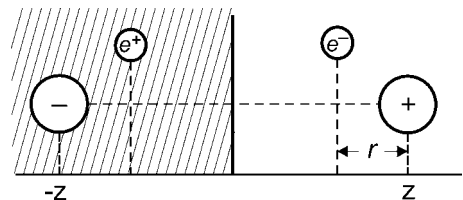
$$\Delta E_a^{st} = \frac{e^2}{4z}. \quad (5.5.45)$$

Это означает, что электростатическое взаимодействие повышает энергию валентного уровня при приближении атома к поверхности.

Еще один эффект возникает тогда, когда атом находится настолько близко к поверхности, что становится существенным уже значение  $v_{eff}$  (п. 4.9).

Рис. 5.32

Атом, состоящий из ионного остова и электрона, вызывает перераспределение электронной плотности, которое можно описать, используя зеркальные изображения зарядов



В первом приближении  $\Delta E_a^{eff} \approx e v_{eff}$ . Этот фактор приводит к понижению уровня.

В итоге энергетическое положение электронного состояния атома определяется суммарным эффектом всех указанных причин: гибридизацией уровней, электростатическим взаимодействием и влиянием эффективного потенциала.

Зная величину  $\rho(E)$ , можно рассчитать заполнение резонансного уровня адатома  $\langle n_a \rangle$  и величину заряда  $q_{ad}$ . Используя полученное выражение для плотности состояний (5.5.43) и учитывая вероятность их заполнения, определяемую функцией Ферми  $f(E)$ , можно определить электронный заряд адатома:

$$\langle n_a \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E) f(E) dE \underset{\text{при } T \rightarrow 0}{=} \int_{-\infty}^{E_F} \rho(E) dE. \quad (5.5.46)$$

При  $T \rightarrow 0$ , полагая, что  $\Delta$  и  $\Lambda$  не зависят от  $E$ , получаем:

$$\langle n_a \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \frac{\Delta}{[E - E_a - \Lambda]^2 + \Delta^2} dE = \frac{1}{\pi} \left( \frac{\pi}{2} + \arctg \frac{E_F - E_a - \Lambda}{\Delta} \right). \quad (5.5.47)$$

Это позволяет рассчитать величину заряда на адатоме:

$$q_{ad} = e(1 - \langle n_a \rangle). \quad (5.5.48)$$

Таким образом, задача определения электронного состояния адатома может быть решена, если удастся каким-либо образом выбрать матричные элементы  $V_{ak}$ . В целом получается та же картина, что и в модели Гёрни — при адсорбции ранее дискретный уровень расширяется и смещается относительно своего первоначального положения. Масштаб этих изменений определяется величиной матричного элемента.

Приведенная модель резонансного уровня полностью пренебрегает деталями электронной структуры. В частности, наряду с основным состоянием адатом имеет и целый набор возбужденных, которые, также вступая во взаимодействие с электронными состояниями металла, испытывают трансформацию — расширение и смещение. Становится возможным частичное их заполнение, что, другими словами, означает их гибридизацию. Это приводит к пространственной асимметрии электронной плотности относительно центра адатома. Этот факт может быть учтен введением в гамильтониан соответствующих членов. Например, в случае учета  $p$ -орбитали в (5.5.12) должно появиться слагаемое вида

$$+ \sum_k (V_{pk} c_p^\dagger c_k + \text{эрмитово сопряженное}). \quad (5.5.49)$$

Это, в свою очередь, приводит к появлению дополнительной величины  $\langle n_p \rangle$ .

При адсорбции возможно различное взаимное расположение электронных состояний и металла, и адатома. Если уровень электрона в свободном

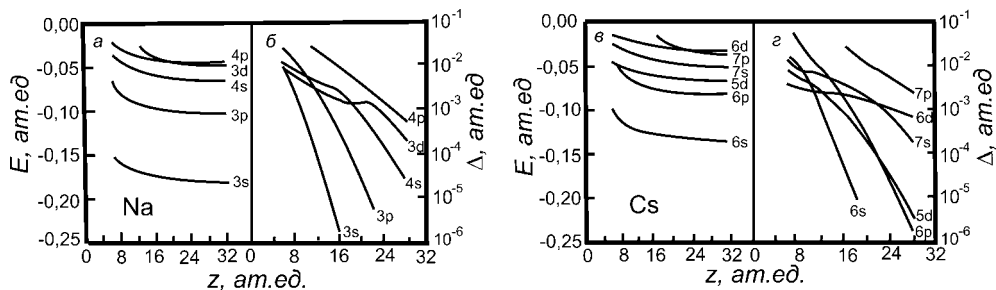


Рис. 5.33

Рассчитанные величины положения центра расширенных уровней  $E$  и их ширины  $\Delta$  от расстояния до поверхности для систем Na/Al (а) и Cs/Al (б) (1 атомная единица энергии (*хартри*) = 27,21 эВ; 1 атомная единица длины (*бор*,  $a_0$ ) = 0,529177249 Å) [242]

атоме расположен ниже зоны разрешенных состояний, то в соответствии с теорией химической связи гибридизация волновых функций электронов атома и металла неэффективна. Изменение положения атомного уровня и его ширины не происходит. Эффективная гибридизация имеет место тогда, когда энергия уровня находится в диапазоне разрешенных состояний металла. На рисунке 5.33 приведены результаты расчетов положения центра расширенных уровней и их ширины  $\Delta$  от расстояния до поверхности для систем Na/Al и Cs/Al [242]. Большую роль могут играть и возбужденные состояния. Поэтому на рисунке приведены зависимости не только для основного состояния (Na — 3s, Cs — 6s), но и для возбужденных состояний. Смещение центра уровня может превышать 1 эВ и происходит в непосредственной близости (< 6...8 Å) от поверхности. Ширина уровня зависит практически экспоненциально от расстояния до металла и достигает значений близких к 1 эВ.

Задача нахождения пространственного распределения электронов может быть решена методом функционала плотности. В качестве первого примера интересно рассмотреть случай адсорбции атома ксенона (атома инертного газа). Казалось бы, МФП не является подходящим методом для рассмотрения этого случая. Дело в том, что в нем недостаточно учитываются нелокальные эффекты, которые очень важны в случае адсорбционных систем. Электроны удерживаются на расстоянии друг от друга вследствие обмена и корреляции. Приближение локальной плотности (ЛП) оказывается удовлетворительным тогда, когда электроны находятся в тесном контакте со своими обменно-корреляционными дырками. При выходе электрона происходит пространственное разделение его с дыркой, и это уже не может быть корректно описано в приближении ЛП. Поэтому кажется неожиданным, что этот метод оказался достаточно удовлетворительным для описания системы Xe–Me. На рисунке 5.34 приведено изменение распределения электронной плотности при адсорбции, т. е. разность плотности адсорбционной системы и простой суммы электронных плотностей чистого металла и свободного атома [243]. Отчетливо видна поляризация атома инертного газа. Повышенная локализация электронной плотности между атомом и металлом не означает образования зарядовой связи в обычном химическом

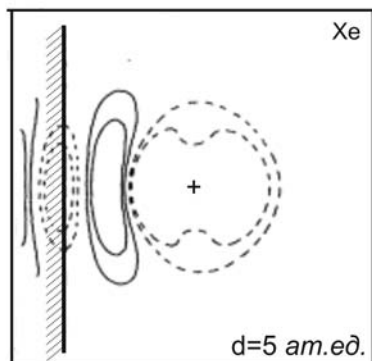


Рис. 5.34

Изменение электронной плотности при адсорбции Хе на металле по сравнению с аддитивной суммой плотностей металла и атома (сплошные линии — увеличение, штриховые — уменьшение) при равновесном расстоянии от поверхности [243]

пределения электронной плотности соответствует экспериментальным результатам: при адсорбции атомов Хе уменьшается работа выхода, что указывает на положительный (+ в сторону вакуума) дипольный момент.

Наиболее интересны результаты, полученные при рассмотрении адсорбции Li, Si и Cl на металле желе [244]. Выбранные атомы являются представителями трех различных по своим адсорбционным свойствам групп. Литий относится к щелочным металлам, сильно понижающим работу выхода. Это позволяет приписать этим адатомам большой положительный дипольный момент. Связь атомов с подложкой имеет металлический характер. Хлор является галоидом, поведение которого при адсорбции диаметрально противоположно. Он повышает работу выхода и обладает отрицательным дипольным моментом. В связи с подложкой должна быть велика ионная составляющая. Наконец, кремний связан с подложкой силами ковалентного характера. При его адсорбции на металлах наблюдается небольшое изменение работы выхода, однако оно не является акцентированным. Кремний нельзя с определенностью отнести к электроположительным или электроотрицательным адсорбатам.

Получающиеся в результате расчетов распределения электронов по энергии приведены на рисунке 5.35. Видно, что у электроположительного Li резонансный уровень расположен выше уровня Ферми. В результате, электронная плотность должна быть смещена от атома к металлу, вследствие чего адатом должен быть частично заряжен положительно. В случае Cl ситуация противоположна, и он должен быть заряжен отрицательно. На кривой для Si видны резонансные уровни, порожденные  $3s$ - и  $3p$ -состояниями.

Особый интерес представляет распределение электронной плотности в пространстве. На рисунке 5.36 приведены контурные карты электронной

смысле. Связь и поляризация возникает по той причине, что наибольшее понижение энергии имеет место, когда электроны окружены, насколько возможно, обменно-корреляционными дырками. Объяснить возникновение дипольного момента  $\mu$  можно следующим образом. Первое возбужденное состояние ксенона имеет конфигурацию  $5p^56s^1$ . При физической адсорбции волновая функция этого состояния смешивается с  $\psi$  энергетически вырожденных состояний подложки. Если возбужденный уровень находится ниже  $E_F$ , то принцип Паули запрещает возбужденным электронам приближаться к поверхности металла и  $\mu$  мал. Но если энергия ионизации возбужденного уровня меньше  $\phi$ , то вес  $\psi$  виртуально возбужденного электрона может оказаться значительным, что приведет к большому вкладу в величину  $\mu$ . Полученная картина рас-

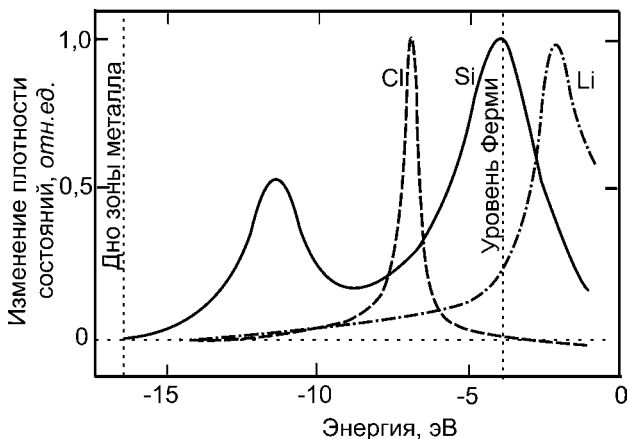


Рис. 5.35

Энергетическое распределение электронных состояний при адсорбции атомов Li, Si, Cl на железе-металле [244]

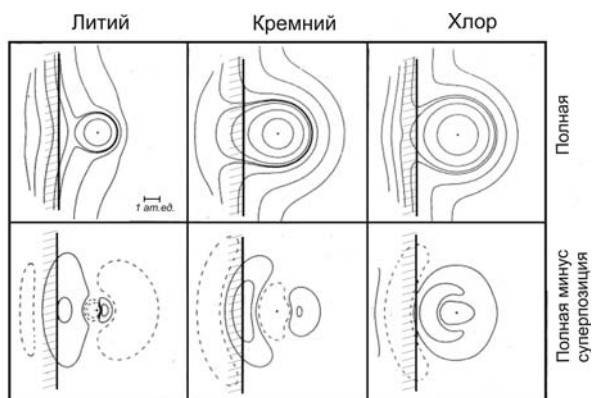


Рис. 5.36

Контурные распределения зарядовой плотности при адсорбции атомов Li, Si, Cl на железе-металле. Вверху полный заряд, внизу — изменение распределения электронной плотности при адсорбции. Сплошными (штриховыми) линиями обозначен избыток (недостаток) электронов [244]

плотности, а также ее изменения по сравнению с суперпозицией электронной плотности чистого металла и плотности изолированного атома. Распределение ясно демонстрирует перенос заряда от адатома к металлу в случае Li и в обратном направлении в случае Cl. У атома Si электронная плотность увеличивается с обеих сторон атома. Это характерно для ковалентной связи, в которой участвуют  $p$ -орбитали.

## 5.6. ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ АДАТОМОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ

Процесс адсорбции является экзотермическим: он сопровождается выделением энергии. Количество выделяемой при адсорбции энергии  $Q$  пропорционально числу адсорбированных частиц  $N$ :

$$Q = N(E_g - E_a), \quad (5.6.1)$$

где  $E_g$  — энергия, приходящаяся на одну частицу в газовой фазе;  $E_a$  — на одну частицу в адсорбированном состоянии. Величину  $Q$  называют *интегральной теплотой адсорбции*. Для характеристики процесса более интересна

*дифференциальная теплота адсорбции*, которая при постоянной температуре определяется следующим образом:

$$l_0 = \frac{dQ}{dN} = E_g - E_a + N \left( \frac{dE_g}{dN} - \frac{dE_a}{dN} \right)_T. \quad (5.6.2)$$

Если газ можно рассматривать как идеальный, то энергия частиц в газовой фазе является только функцией температуры и не зависит от концентрации. Таким образом,

$$l_0 = E_g - E_a - N \left( \frac{dE_a}{dN} \right)_T. \quad (5.6.3)$$

Измеряемая величина энергии зависит от условий, в которых проводятся эксперименты. Положим, что  $T$  и давление газа  $P$  постоянны. В этом случае адсорбция каждой из частиц должно сопровождаться уменьшением объема, что, в свою очередь, сопровождается совершением работы:

$$pdV = kTdN. \quad (5.6.4)$$

В результате при адсорбции выделяется энергия, которую называют *изотермической теплотой адсорбции*:

$$l_{\text{изотерм}} = l_0 + kT. \quad (5.6.5)$$

Подобного сорта выражения можно получить и для других экспериментальных условий. В частности, выражение для *изотермической энергии десорбции*, которая может быть получена из измерений зависимости потока, необходимого для получения заданного покрытия, от температуры, совпадает с выражением для  $l_{\text{изотерм}}$ . Общим, однако, для них является то, что дополнительные слагаемые значительно меньше величины  $l_0$  и ими в большинстве случаев можно пренебречь.

$l_0$ , определяющая прочность связи частицы с поверхностью, является одной из наиболее важных характеристик адсорбционной системы. Именно она влияет на величину равновесного покрытия, термическую устойчивость, каталитическую активность и другие физико-химические свойства адсорбционной системы. Не мудрено, что предпринималось много попыток научиться предсказывать эту величину.

### 5.6.1.

#### ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

На качественном уровне химическую связь адчастицы с поверхностью легко объяснить, используя те же приемы, что и в случае молекул. Она возникает вследствие образования связывающих орбиталей при условии, что разрыхляющие МО оказываются выше уровня Ферми. Но есть некоторые отличия, являющиеся следствием того, что металл представляет собой неистощимый резервуар электронов. Так, образование связи возможно даже в случае полного заполнения валентного уровня (рис. 5.37а). Электроны, которые в таких соединениях должны были бы находиться на разрыхляющих состояниях, переходят в металл на уровень Ферми и не могут больше

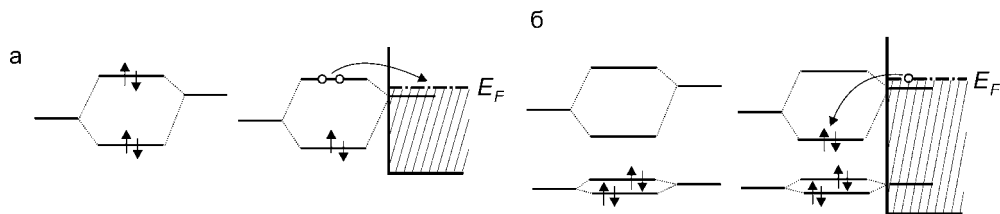


Рис. 5.37

Различие в образовании химической связи между двумя атомами и атомом и металлом:

*a* — понижение роли антисвязывающих состояний; *b* — повышение роли возбужденных электронных состояний.

дестабилизировать систему. Заполненной остается только связывающая орбиталь.

Другое отличие заключается в усилении роли свободных состояний. Если в случае атомов при расположении уровней, приведенном на рисунке 5.37*b*, образование химической связи невозможно, то при адсорбции на металле за счет перехода электронов на связывающую орбиталь с уровня Ферми возможна прочная хемосорбционная связь.

### 5.6.2.

#### «ПОВЕРХНОСТНОЕ СОЕДИНЕНИЕ»

При анализе адсорбционных процессов в ряде случаев удобно использовать понятие «поверхностное соединение» [245], поскольку легко представить себе связь адсорбированной частицы с подложкой, осуществляемую свободными валентностями атомов подложки. Так, в случае адсорбции СО на Ni можно воспользоваться хорошо известным строением молекул карбониллов: мостиковых  $\text{O}=\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{Ni} \\ \text{Ni} \end{smallmatrix}$  и линейных  $\text{O} \equiv \text{C}-\text{Ni}$ . Энергии и волновые функции для них хорошо известны, что позволяет составить ясную картину происходящего при адсорбции.

В качестве примера можно рассмотреть электронную структуру образования связи СО с атомом переходного металла Ru (рис. 5.38) [246]. В моле-

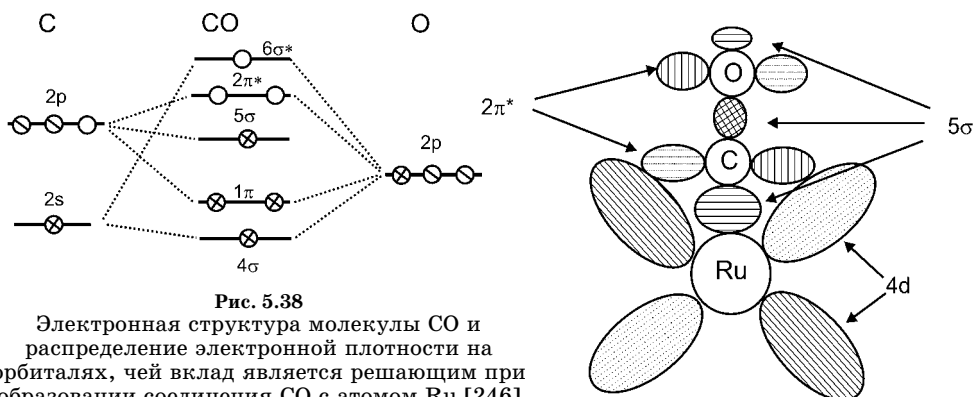


Рис. 5.38

Электронная структура молекулы СО и распределение электронной плотности на орбиталях, чей вклад является решающим при образовании соединения СО с атомом Ru [246]

куле CO связь обеспечивают электроны, находящиеся на целиком заполненных  $4\sigma$ -,  $1\pi$ -орбиталях. Орбиталь  $5\sigma$ , образованная из  $2p$ -атомной орбитали углерода, хотя и заполнена, но практически не дает вклада в энергию связи в молекуле, она является несвязывающей. Эта наивысшая заполненная орбиталь (HOMO — *higher occupied MO*) — донорная. Выше по энергии располагаются антисвязывающие орбитали  $2\pi^*$  и  $6\sigma^*$ , на которых нет электронов. Антисвязывающая  $2\pi^*$  — наинизшая свободная орбиталь (LUMO — *lower unoccupied MO*) — акцепторная. При образовании связи молекулы с атомом металла орбиталь  $5\sigma$  отдает часть заряда на связь с атомом Ru. Частично потеря молекулой заряда компенсируется переносом электронной плотности на  $2\pi^*$ . Это усиливает связь с металлом вследствие гибридизации  $2\pi^*$ -орбитали с  $d$ -орбиталью атома металла. При этом несколько ослабляется связь в молекуле CO. Можно полагать, что при адсорбции на поверхности переходных металлов должно происходить что-то подобное приведенной картине.

Ряд экспериментальных фактов свидетельствует в пользу таких представлений. Так, энергия десорбции CO с поверхностями переходных металлов (25...35 ккал/моль), близка к величине энергии связи в карбонилах (27...34 ккал/моль).

О справедливости таких представлений говорят и исследования электронной структуры адсорбционных систем, возникающих при адсорбции CO. На рисунке 5.39 приведены фотоэмиссионные спектры, полученные для CO в газовой фазе, соединения  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  и CO, адсорбированного на поверхности Ir(100) [247]. В спектре для CO имеются три ярко выраженных пика, которые соответствуют  $4\sigma$ -,  $1\pi$ - и  $5\sigma$ -орбиталям. В случае карбонила  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$

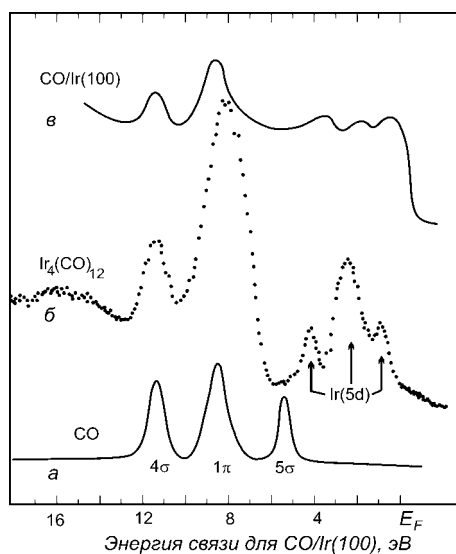


Рис. 5.39

Фотоэмиссионные спектры CO (а),  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  (б) и CO/Ir(100) (в) [247]

пик, связанный с молекулярной орбиталью  $5\sigma$ , отсутствует, несколько усиливается пик, соответствующий орбитали  $1\pi$ . Энергетический спектр адсорбционной системы CO/Ir(100) имеет те же характерные особенности, что и в случае соединения. Подобие электронной структуры адсорбционной системы и карбонила металл свидетельствует о сходстве системы связей в этих случаях.

Конечно, получающаяся картина при образовании поверхностного соединения не должна противоречить зонной теории. Энергия орбиталей поверхностного соединения должна лежать вне разрешенных энергетических зон твердого тела. Это может быть сильным ограничением, делающим невозможным образование локализованных связей. В этом случае



понятие «поверхностное соединение» имеет совершенно другой смысл. Но все же такое представление может быть полезно, особенно если некоторые орбитали поверхностных атомов связаны с орбиталями адатома сильнее, чем с соседями.

Теоретическое рассмотрение поверхностного соединения отличается от теории, рассматривающей простую молекулу. Прежде всего, металлический атом является частью объема, и необходимо учитывать вклад от свободных электронов в операторе самосогласования. Кроме того, поверхностное соединение может содержать нецелое число электронов. Оно является открытой системой, обменивающейся зарядами со своим окружением. Постоянной в данном случае является величина химического потенциала, а не заряд. Это опять-таки является следствием связи поверхностного соединения со свободными электронами. Использование такого подхода облегчает поиск волновых функции орбиталей и энергии состояний, а также учет взаимодействия со свободными электронами. При слабом взаимодействии происходит только небольшой сдвиг и расширение уровней. В случае сильного взаимодействия электронные состояния не имеют ничего общего с дискретными уровнями и понятие «поверхностное соединение» неправомерно.

### 5.6.3. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ

Электронная структура адсорбирующейся частицы ответственна за формирование связи, и, несомненно, от нее должна зависеть энергия связи адчастицы с поверхностью твердого тела. Особенно эффектно это проявилось в результатах, полученных Т. Родиным и У. Пламмером [248]. Ими была исследована десорбция отдельных атомов  $5d$ -металлов с некоторых граней вольфрама. Энергия десорбции определялась из величины десорбирующего поля. Механизм десорбции в сильных электрических полях до настоящего времени окончательно не установлен, поэтому к абсолютным величинам определенных ими энергий следует относиться как к предварительным. Тем не менее, общая тенденция зависимости энергии связи от атомного номера передается правильно. Результаты приведены на рисунке 5.40. Качественно изменение величины  $l_0$  от атомного номера для всех исследованных граней одинаково. Если переходить от левого края таблицы Менделеева к правому, то вначале наблюдается увеличение энергии связи, к середине периода она достигает максимального значения, а дальше происходит ее уменьшение. Полученные результаты становятся особенно выразительными, если принять энергию адсорбции атома  $W$  на каждой грани за единицу. Получается близкая к ломаной линии зависимость  $l_0/l_W$  от атомного номера, максимум которой соответствует Re. Исключение составляют лишь Pt и Au, в случае которых на некоторых гранях наблюдается отступление от этой зависимости.

Зависимость становится еще более оригинальной, если принять, что рению соответствует значение, равное 7. Тогда точки для других металлов оказываются отстоящими друг от друга на целые числа: у W и Os — 6, у Ta и Ir — 5 и т. д. Это позволило авторам ввести понятие «эффективной»

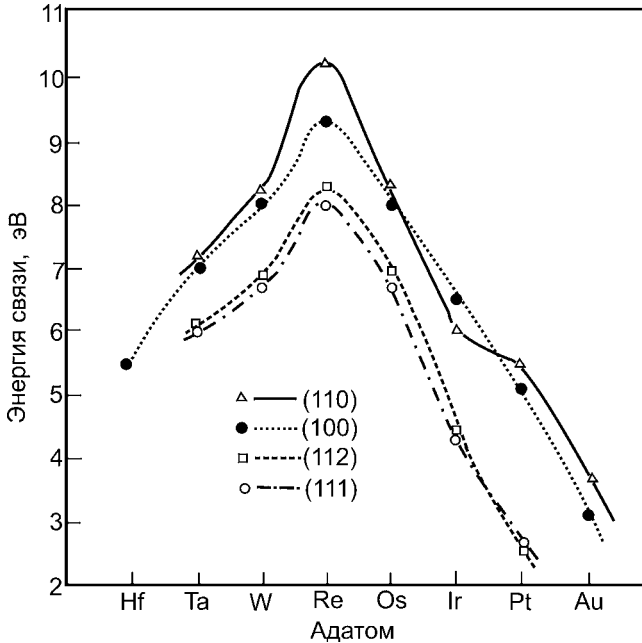


Рис. 5.40  
Зависимости энергии десорбции одиночных атомов с различных граней вольфрама от атомного номера [248]

валентности. Предполагалось, что в связи между адатомом и подложкой равноправно участвуют все  $s$ - и  $d$ -валентные электроны. Атом вольфрама имеет электронную структуру  $6s^25d^4$ , что позволяет ему установить связь с поверхностью при помощи шести электронов. В случае рения таких электронов семь: два на  $s$ - и пять на  $d$ -оболочке. При образовании связи полностью заполнены все связывающие орбитали. Поэтому увеличение у осмия числа валентных электронов приводит к ослаблению связи. Шестой  $d$ -электрон располагается на антисвязывающей орбитали, что компенсирует одну из связей. Казалось бы, результаты для Pt и Au не укладываются в такую простую схему. Атом Pt имеет структуру  $6s^05d^{10}$ , а атом Au —  $6s^15d^{10}$ . То есть они должны были бы иметь валентность 0 и 1 соответственно. Однако, как уже отмечалось при анализе структуры чистых поверхностей (п. 3.5), достаточно небольших затрат энергии, чтобы спровоцировать возбуждение электронов с  $d$ -орбиталей на более высоко расположенные  $s$ -орбитали. В случае Pt возможен переход  $6s^05d^{10} \rightarrow 6s^25d^8$ , что приводит к валентности, равной 4: два электрона на  $s$ -орбитали, плюс пять  $d$ -электронов на связывающих орбиталях, минус три  $d$ -электрона на разрыхляющих орбиталях. Аналогично в случае Au:  $6s^15d^{10} \rightarrow 6s^25d^9$  и валентность равна трем. Конечно, можно критиковать авторов за некоторую вольность, допущенную ими при перестроении кривых, за уравнивание в правах  $s$ - и  $d$ -электронов. Однако полученные результаты с очевидностью указывают на важность электронной структуры и на возможность изменения валентности, а следовательно, и химических свойств при адсорбции атомов.

Предпринимались и предпринимаются в настоящее время попытки выполнить строгие квантово-механические расчеты энергии адсорбции, но

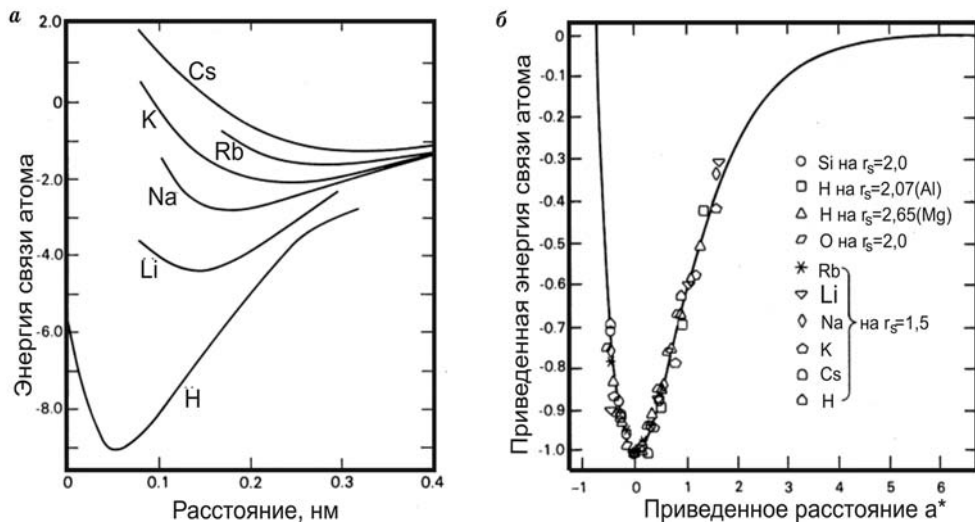


Рис. 5.41

Зависимости энергии взаимодействия щелочных атомов и водорода с желе-металлом ( $r_s = 1,5$  ат. ед.) от расстояния между ними, рассчитанные методами функционала плотности (а), и кривые, перестроенные в системе приведенных координат (б) [250]

количественное согласие оставляет желать лучшего. Хотя некоторые закономерности описываются верно. Так, удается получить зависимость  $l_0(Z)$  для  $5d$ -адатомов, близкую к полученной экспериментально и приведенной на рисунке 5.40 [249]. Правильно описывается и последовательность изменения  $l_0$  щелочных адатомов на металлах. Увеличение энергии связи при переходе к более легким атомам (от Cs к Li) соответствует наблюдаемой на опыте. Методами функционала плотности были проведены расчеты зависимости энергии взаимодействия атомов от расстояния до поверхности желе-металла [250]. На рисунке 5.41а приведен ряд таких зависимостей. Интересно, что при подходящем выборе координат можно получить совпадение зависимостей (рис. 5.41б). Для этого по оси ординат откладывается отношение энергии к максимальной энергии связи. По оси абсцисс расстояние откладывается в единицах длин экранирования Томаса — Ферми. Согласно теории электронной жидкости эта величина зависит от радиуса сферы Вигнера — Зейтца:

$$\lambda_{TF} = \frac{1}{3} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} r_s. \quad (5.6.6)$$

Выбор этой величины в качестве масштаба обосновывается тем, что длина экранирования характеризует отклик электронной системы на возмущение со стороны адсорбирующейся частицы. Зависимость может быть выражена следующим образом:

$$E(z) = l_0 E(a^*), \quad (5.6.7)$$

где  $a^* = (z - z_p) / \lambda_{TF}$ ,  $z_p$  — равновесное расстояние.

#### 5.6.4. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ХИГУЧИ

Квантово-механические расчеты трудоемки, при их проведении используется большое число приближений, не всегда оправданных в полной мере, что не избавляет от получения ошибочных результатов. Необходимо всегда сравнение с экспериментом. Кроме того, они проводятся численно для конкретных систем, результаты не могут быть использованы при определении характеристик других пар адсорбат-адсорбент.

В связи с этим не потеряли значения полуэмпирические оценки энергии адсорбции. Один из таких способов предложил Х. Хигучи [251]. Этот метод интересен не с точки зрения вычисления величины энергии десорбции, а тем, какие соображения были использованы для получения конечного результата. В основу положен метод МО. Хигучи предложил записать молекулярную орбиталь в виде линейной комбинации волновой функции, соответствующей чисто ионному состоянию  $\psi_i$ , и волновой функции  $\psi_k$ , описывающей чисто ковалентное состояние:

$$\psi = c_i \psi_i + c_k \psi_k, \quad (5.6.8)$$

где  $c_i$  и  $c_k$  — константы, для которых существует соотношение

$$\int |\psi|^2 d\tau = c_i^2 + c_k^2 = 1, \quad (5.6.9)$$

поскольку  $\psi_i$  и  $\psi_k$  ортогональны и нормированы. Подставляя  $\psi$  в уравнение Шредингера, имеем

$$\hat{H}(c_i \psi_i + c_k \psi_k) = E(c_i \psi_i + c_k \psi_k). \quad (5.6.10)$$

Умножая слева на  $\psi_i^*$  и интегрируя по всему пространству, получаем первое из секулярных уравнений:

$$c_i(E_i - E) + c_k \beta = 0, \quad (5.6.11)$$

где  $E_i = \int \psi_i^* \hat{H} \psi_i d\tau$  — энергия чисто ионного состояния, а  $\beta = \int \psi_i^* \hat{H} \psi_k d\tau$  — резонансный интеграл. Второе секулярное уравнение получается, если проделать ту же процедуру, но умножить на  $\psi_k^*$ :

$$c_i \beta + c_k(E_k - E) = 0. \quad (5.6.12)$$

Чтобы полученная система уравнений была разрешима, необходимо равенство нулю детерминанта:

$$(E_k - E)(E_i - E) = \beta^2. \quad (5.6.13)$$

Это позволяет исключить неизвестную  $\beta$ . Подставляя (5.6.13) в (5.6.12), получаем

$$c_i^2(E_i - E)^2 = c_k^2(E_k - E)(E_i - E), \quad (5.6.14)$$

или, учитывая (5.6.9):

$$\frac{1}{c_i^2} = 1 + \frac{E_i - E}{E_k - E}. \quad (5.6.15)$$

Остается оценить  $c_i$ ,  $E_i$  и  $E_k$ , чтобы получить интересующую нас величину  $E$ .

$c_i$  характеризует долю ионного состояния. Поэтому ее величину можно рассчитать, если полагать, что дипольный момент системы адатом — подложка целиком связан с переносом заряда. В этом случае величина этого заряда может быть записана следующим образом:

$$q = ec_i^2, \quad (5.6.16)$$

и тогда дипольный момент:

$$\mu = 2R_0q = 2ec_i^2R_0, \quad (5.6.17)$$

где  $R_0$  — равновесное расстояние частицы от поверхности. Значение  $\mu$  может быть получено экспериментально из изменения работы выхода при адсорбции.

Для определения величины  $E_k$  можно воспользоваться методом, предложенным для вычисления прочности ковалентной связи в молекуле. Часто постулируется, что в случае одинарной связи в молекуле  $AB$  она равна либо среднеарифметическому значению от энергий связи двухатомных молекул, состоящих из составляющих атомов [190]:

$$E_k = \frac{1}{2}[D(A-A) + D(B-B)], \quad (5.6.18a)$$

либо среднегеометрическому:

$$E_k = \sqrt{D(A-A)D(B-B)}, \quad (5.6.18b)$$

где  $D(X-X)$  — энергия связи в молекуле  $X_2$ . Первый вариант более оправдан с теоретической точки зрения, как показывают оценки, полученные в приближении МО. Однако удачно, что оба способа дают близкие результаты, если  $D(A-A)$  и  $D(B-B)$  не сильно различаются.

Для многих адсорбатов энергия диссоциации хорошо известна. Сложнее обстоит дело в случае атомов металлов, поскольку только для небольшого количества из них известны молекулы такого типа. Но можно оценить эту величину, используя хорошо известную *энергию когезии*  $E_{\text{ког}}$  (энергию связи атомов в твердом теле). Воспользовавшись моделью попарных взаимодействий, можно написать следующее соотношение:

$$D(M-M) = \frac{E_{\text{ког}}}{\text{число связей атома на поверхности}} \approx \frac{E_{\text{ког}}}{1/2 \text{ числа связей атома в объеме}}. \quad (5.6.19)$$

В случае *гцк*-кристалла каждый атом имеет окружение, состоящее из ближайших 6 соседей и 6 следующих по удаленности. Полагают, что со всеми из них атом связан одинарной связью и, следовательно,

$$1/2 \text{ числа связей атома в объеме} = 12/2 = 6. \quad (5.6.20)$$

У атома в *оцк*-решетке имеется 8 ближайших соседей и 6 более удаленных, число связей на поверхности равно  $\sim 7$ , но, учитывая приближенность используемых представлений, по-прежнему можно считать  $D(M-M) \approx (1/6)E_{\text{кор}}$ , что не приводит к большой ошибке, учитывая оценочный характер получаемого результата. При таком подходе предполагается, что образуется связь между адатомом и изолированным атомом твердого тела. Едва ли столь простое положение имеет место в действительности. Скорее адатом взаимодействует не с одним, а с двумя и более атомами поверхности. Однако для оценки энергии связи и качественного рассмотрения ее характера такой подход может быть полезен.

Остается оценить величину  $E_i$ , т. е. энергию системы в том случае, если бы адчастица находилась в полностью ионизованном состоянии. Ее можно представить себе как работу, необходимую для переноса электрона от адатома к атому подложки. Тогда можно написать следующее соотношение:

$$E_i = I - A + E_{\oplus-\emptyset}, \quad (5.6.21)$$

где затрата на ионизацию адатома ( $I$ ) компенсируется выигрышем энергии при присоединении электрона к атому подложки ( $A$ ) и за счет энергии взаимодействия заряженных атомов ( $E_{\oplus-\emptyset}$ ). Учитывая только основные члены, связанные с притяжением и отталкиванием, можно для последней в (5.6.21) величины написать следующее равенство:

$$E_{\oplus-\emptyset} = -\frac{e^2}{R} + \frac{B}{R^m}. \quad (5.6.22)$$

Поскольку в положении равновесия энергия имеет минимальное значение, то

$$\left. \frac{dE_{\oplus-\emptyset}}{dR} \right|_{R=R_0} = 0 = \frac{e^2}{R_0^2} - \frac{mB}{R_0^{m+1}}. \quad (5.6.23)$$

Это позволяет определить постоянную  $B$ :

$$B = \frac{e^2}{m} R_0^{m-1}, \quad (5.6.24)$$

подставляя которую в (5.6.22), получаем для энергии взаимодействия иона с поверхностью:

$$E_{\oplus-\emptyset} = -\frac{e^2}{R_0} \left( 1 - \frac{1}{m} \right). \quad (5.6.25)$$

Таким образом, окончательно получаем

$$E_i = I - A - \frac{e^2}{R_0} \left( 1 - \frac{1}{m} \right). \quad (5.6.26)$$

Другая возможность оценки ионной части энергии связи заключается в использовании *электроотрицательности* ( $x$ ). Представление об электроотрицательности было введено Л. Полингом. Исходным в его рассуждении было то, что электронная плотность в молекуле распределяется неравно-

мерно: она в большей степени сконцентрирована у одного атома и меньше у другого, причем неравномерность зависит от сорта атомов, входящих в соединение. Полинг предложил ввести величину  $x$ , которая характеризовала бы способность атома притягивать к себе электрон. Количественно он определил эту величину из соотношения

$$(x_A - x_B)^2 = D(A - B) - \frac{1}{2}[D(A - A) + D(B - B)] \equiv \Delta_{AB}, \quad (5.6.27)$$

где энергии связи выражены в эВ. Это соотношение соответствует величине ионной составляющей связи. Используя различные комбинации атомов, удалось составить таблицу, присвоив каждому атому соответствующее значение  $x$ . Задача оказалась выполнимой, поскольку из экспериментальных результатов удалось установить, что выполняется соотношение

$$\sqrt{\Delta_{AB}} + \sqrt{\Delta_{BC}} = \sqrt{\Delta_{AC}}, \quad (5.6.28)$$

где атомы  $A$ ,  $B$  и  $C$  расположены в порядке увеличения (уменьшения) электроотрицательности. Для некоторых элементов электроотрицательности приведены в таблице 5.2. Следует подчеркнуть, что электроотрицательность является чисто эмпирическим понятием. Попытки теоретически обосновать ее пока не привели к положительным результатам. Но  $x$  является полезной характеристикой, поэтому неудивительно, что было предпринято множество попыток обосновать эту величину и выразить ее количественно. Одна из них принадлежит Р. Малликену, который предложил использовать в качестве меры электроотрицательности величину

$$M_a = \frac{1}{2}(I_a - A_a), \quad (5.6.29)$$

где  $I$  — энергия ионизации;  $A$  — энергия сродства. К счастью, существует простое соотношение между значениями электроотрицательностей, предложенными Полингом, и значениями, предложенными Малликеном:

$$M_A - M_B = 2,78(x_A - x_B). \quad (5.6.30)$$

Помимо величины  $E_i$ , знание разности электроотрицательностей атомов позволяет определить и долю ионного характера связи. Одним из наиболее подходящих является соотношение

$$P = 16|x_A - x_B| + 3,5(x_A - x_B)^2, \quad (5.6.31)$$

Таблица 5.2

**Электроотрицательность  
некоторых атомов по Полингу**

I							H
							2,1
II	Li	Be	B	C	N	O	F
	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
III	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0
IV	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
	0,8	1,0	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8
V	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
	0,8	1,0	1,7	1,8	1,9	2,10	2,5
VI	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At
	0,7	0,9	1,8	1,8	1,9	2,0	2,2

Таблица 5.3

Сравнение разницы электроотрицательностей и экспериментальных величин дипольного момента [190]

	HF	HCl	HBr	HI
$x_A - x_B$	1,9	0,9	0,7	0,4
$\mu(D)$	1,74	1,03	0,78	0,38

Таблица 5.4

Сравнение рассчитанных энергий десорбции водорода на металлах с экспериментальными [251]

Металл	$E$ (экспер.), ккал/моль	$E$ (расчет), ккал/моль
Ta	45	50
W	45	46
Ni	30	29
Fe	32	32

где  $P$  — доля ионного характера связи в процентах. Наконец, может быть получена еще одна полезная величина — дипольный момент молекулы. Оказалось, что он почти точно равен разности  $x_A - x_B$ , если выразить дипольный момент в дебаях ( $1 D = 10^{-18}$  CGSE). В этом можно убедиться, сравнив цифры, приведенные в таблице 5.3.

Однако при адсорбции в качестве одного из партнеров выступает массивное твердое тело. Свойства одного атома, в том числе и химические, могут значительно отличаться от свойств кристалла, составленного из этих атомов. Соответственно должна отличаться и величина электроотрицательности. Чтобы учесть это обстоятельство, Горди и Томсон предложили использовать

в качестве электроотрицательности величину  $x = 0,44\phi + 0,15$ , где  $\phi$  — работа выхода поверхности в эВ,  $x$  — в единицах Полинга [252].

Как уже говорилось выше, зная электроотрицательности участвующих в адсорбции партнеров, можно рассчитать величину  $E_i$ , а зная остальные параметры, входящие в (5.6.15):  $c_i$  и  $E_k$ , — величину энергии адсорбции  $E$ . В таблице 5.4 приведены результаты расчетов энергии адсорбции водорода на ряде металлов, проведенных с помощью модели Хигучи. Там же представлены экспериментальные величины для тех же систем. Видно, что имеется очень хорошее согласие. Расхождение чуть ли не меньше, чем экспериментальные погрешности при измерениях этой величины.

Однако не следует переоценивать возможности этого метода. Скорее, приведенный путь расчета энергии связи является примером того, как разнообразные приемы, основанные на химических соображениях, могут способствовать пониманию происходящих на поверхности процессов.

### 5.6.5.

#### РАСПОЛОЖЕНИЕ АДЧАСТИЦЫ НА ПОВЕРХНОСТИ

В зависимости от электронной структуры атома и от его размеров, от направления и количества оборванных связей на поверхности подложки системы и их роли в формировании энергии связи адатомы могут располагаться в разных позициях относительно атомов подложки. Топографией связей определяются как свойства адсорбционных систем (энергия десорбции, энергия активации поверхностной диффузии, электронное состояние и т. д.), так и химическая активность адчастиц, реакционная способность.

На рисунке 5.42 приведена классификация мест, в которых могут располагаться адсорбированные частицы на поверхности грани (111) гцк-кристалла. Это могут быть положения над атомом подложки — «сверху» (*on top*),



мостиковое (*bridge*), в углублениях (*hollow*) типа *гцк* и *гну*. В случае «углубления *гцк*» адатом располагается поверх атома третьего слоя. В положении «углубления *гну*» — поверх атома второго слоя. Мостиковые положения в зависимости от расположения атомов подложки можно разделить на два вида: короткий мостик (*short*) и длинный (*long*).

Имеющиеся в настоящее время методы позволяют достаточно точно определить местонахождение адчастиц. В таблице 5.5 приведены результаты для некоторых адсорбционных систем,

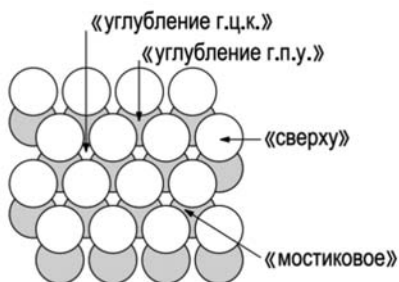


Рис. 5.42

Возможные положения адатома на поверхности грани (111) *гцк*-кристалла и используемые обозначения. Белые — атомы первого слоя, темные — второго слоя [130]

Таблица 5.5

Адсорбционные места для некоторых элементов, которые образуют фазы  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  на поверхности (111) *гцк*-металлов [130]

Подложка	Адсорбат	Адместо
Ag(111)	Cl	Углубление <i>гцк</i>
	I	Углубление <i>гцк</i> + углубление <i>гну</i>
	K	Углубление <i>гну</i>
	Rb	Углубление <i>гну</i>
Al(111)	Na	Сверху
	Rb	Сверху
Cu(111)	Cl	Углубление <i>гцк</i>
Ir(111)	S	Углубление <i>гцк</i>
Ni(111)	Cl	Углубление <i>гцк</i>
	CO	Мостиковое
	S	Углубление <i>гцк</i>

Таблица 5.6

Угол наклона молекул CO и NO, адсорбированных на грани (110) *гцк*-кристаллов [246]

Система	Адместо	Угол наклона
Ni(110)-(2×1)-CO	Мостик (короткий)	19°, 20°
Pd(110)-(2×1)-CO	Мостик (короткий)	5,5°, 24,9°
Pd(110)-(2×1)-NO	—	11°
Pt(110)-(2×1)-CO	Сверху	22,8°
	Сверху	22°
Pt(110)-(1×1)-NO	Мостик (короткий)	14°
	Сверху	20°
Ru(10 $\bar{1}$ 0)-(2×1)-CO	Сверху	20°
Rh(110)-(2×1)-CO	Мостик (короткий)	24°, 17°

полученные при концентрациях, при которых формируется структура адсорбированного слоя ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ). Видно, что частицы располагаются в самых разных позициях. Одновалентные атомы щелочных металлов могут находиться в положении «сверху» и в «углублении *гну*», также одновалентные атомы галоидов располагаются в «углублениях *гцк* и *гну*». При адсорбции молекул наряду с местом адсорбции важна и ориентация относительно плоскости поверхности. В таблице 5.6 приведены углы наклона молекул CO и NO на некоторых металлах.

Во многих случаях адчастицы располагаются в позиции, обеспечивающей максимальное число соседей. Такое положение на поверхности кажется естественным, если свойства адсорбента хорошо описываются в рамках модели свободных электронов. При сопоставлении результатов создается впечатление, что расположение адатомов слабо зависит от их валентности. Такие разные по химическим свойствам атомы, как N, O, Si, Na, S, Cl, Se, могут адсорбироваться в одной и той же позиции. Как ни удивительно, даже двухвалентный кислород на W(011) выбирает места с тройной координацией скорее, чем с двойной. Этот случай не исключение. Атомы серы (двухвалентные) при адсорбции на Ni(001) связываются с четырьмя соседями.

Объяснить такое поведение адатомов можно привлекая концепцию резонанса. Суть концепции резонанса заключается в следующем. Рассмотрим кристалл лития, имеющего *оцк*-структуру. Атом Li относится к группе щелочных металлов и является одновалентным, т. е. способен образовать связь только с одним соседом. Естественно, возникает вопрос, как с позиции химика можно объяснить то, что в кристалле каждый из атомов связан равноправными связями с 6 ближайшими соседями. Чтобы обойти эту трудность, Полинг предложил рассматривать связь в кристалле как резонанс между набором структур [190]. Сначала атом связывается с соседом, расположенным слева, затем с находящимся сверху и т. д. В пользу такой модели говорят эксперименты по определению длины связи. Она оказывается приблизительно такой же, что и в случае молекулы, образованной из этой же пары атомов. Причем отчетливо просматривается тенденция, характерная для молекул: длина связи тем короче, чем выше кратность связи.

Расположение адчастиц на поверхности зависит от их взаимодействия друг с другом. В качестве примера можно привести результаты расчетов оптимального расположения атомов Zr на поверхности графита [253]. На рисунке 5.43 приведены возможные положения атомов Zr на углероде при различных концентрациях адсорбата. Там же указаны рассчитанные величины энергии системы относительно энергетически наиболее выгодных положений. При малых концентрациях минимальная энергия соответствует положению адатома в углублении. Атом размещается над центром шестизвенного кольца. Энергия в мостиковом положении и в положении «сверху» выше почти на эВ. При концентрации порядка 0,4 МС в этом положении размещаются только 1/3 адатомов. 2/3 их уже размещаются в положении «сверху». А при концентрациях порядка половины монослоя уже все атомы располагаются поверх атомов подложки. Проигрыш в энергии при размещении в углублении составляет почти 5 эВ. Таким образом, по

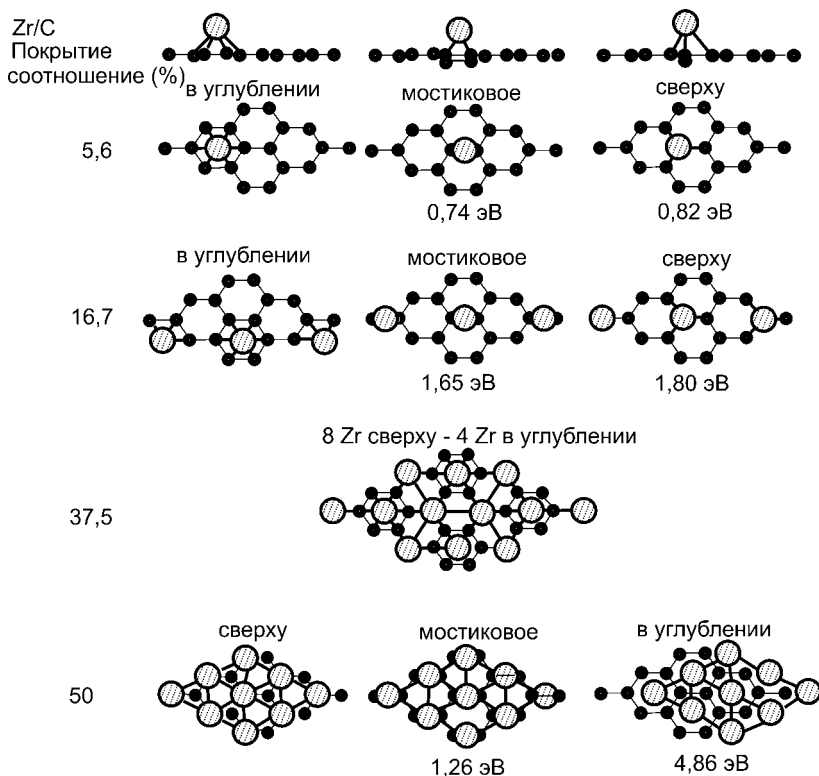


Рис. 5.43

Геометрия расположения атомов Zr на поверхности углерода при различных концентрациях адсорбата. Под конфигурацией указано отклонение энергии взаимодействия от оптимальной для данного покрытия [253]

мере увеличения концентрации адсорбата происходит смена оптимальных положений на поверхности адсорбента.

С практической точки зрения большой интерес представляют *d*-металлы и полупроводники, в которых существенную роль играют ковалентные и локализованные связи. В качестве примера рассмотрим *d*-металл, имеющий объемцентрированную кубическую структуру. У этих металлов каждый атом имеет 8 ближайших соседей, расположенных в центрах окружающих ячеек, и 6 следующих по удаленности соседей на декартовых осях, центрированных на атоме. Такое окружение приводит к расщеплению *d*-орбиталей на две группы.  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ , каждая из которых имеет четыре доли, располагаются по направлению к ближайшим соседям. Они хорошо перекрываются с соответствующими орбиталями соседних атомов, образуя зону делокализованных электронов. Эту группу электронов обозначают как  $t_{2g}$ . Образующаяся при этом зона разрешенных состояний имеет сравнительно большую ширину (хотя и существенно меньшую, чем в случае *sp*-электронов), а заполняющие ее электроны можно считать делокализованными.

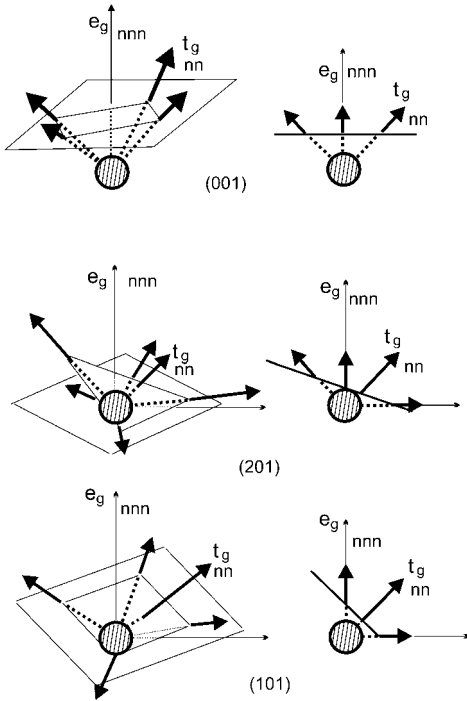


Рис. 5.44

Направление электронных орбиталей на поверхности W у атома на поверхности граней (001), (201), (101);  $nn$  — направление к ближайшим соседям;  $nnn$  — к следующим по удаленности соседям [254]

На грани же (101) по нормали располагается орбиталь  $t_g$ , а орбитали типа  $e_g$  направлены под углом к поверхности, причем за пределы плоскости «выступают» разные доли электронной плотности. Очевидно, что позиции, размещение адчастиц в которых позволяет в наиболее полной мере обеспечить взаимодействие с поверхностными атомами, на разных гранях должны различаться. В результате сила связи частицы с поверхностью, а также количество адсорбционных мест на поверхности существенно зависит от количества и направления этих локализованных орбиталей.

Конечно, при образовании поверхности возможна некоторая перестройка системы связей и изменение их заполнения электронами. Однако можно полагать, что при появлении адатома эти орбитали могут восстанавливаться, хотя бы частично. Это позволяет использовать такого рода представления для качественной оценки расположения адатомов на поверхности и величины энергии связи.

Такая картина согласуется с интуитивными представлениями, по которым при адсорбции характер связей в основном тот же, что и в обычном объемном соединении.

Орбитали, ориентированные по направлению к следующим соседям ( $d_z^2, d_{x^2-y^2}$ ), перекрываются слабее, поскольку расстояние между атомами в  $2/\sqrt{3}$  раз больше. Электроны на этих орбиталях, которые относят к группе  $e_g$ , можно считать локализованными, а соответствующие им связи — направленными.

Образование поверхности приводит к разрыву связей. Если допустить, что при этом изменения электронного строения не происходит, то на поверхности будут иметься оборванные связи, число и ориентация которых зависит от атомного строения грани, образующей поверхность. На рисунке 5.44 показаны связи, которые должны быть разорваны на гранях (001), (201) и (101) у вольфрама [254]. Видно, насколько могут быть различны количество и ориентация оборванных связей. В случае грани (001) по нормали к поверхности располагается одна орбиталь  $e_g$ . Кроме нее имеются 4 орбитали  $t_g$ , направленные под углом  $45^\circ$  к поверхности.

На грани же (101) по нормали распо-

### 5.6.6. О МОДЕЛИ ПОПАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В связи с трудностями, возникающими при строгих расчетах энергий взаимодействия адчастиц с поверхностями твердых тел, широко используются полуэмпирические модели, которые часто базируются на модели попарных взаимодействий. Она основана на двух предположениях. Во-первых, энергия взаимодействия  $E_{\text{взаим}}$  двух атомов — адатома и одного из атомов подложки — зависит только от расстояния между ними. Это означает, что  $E_{\text{взаим}}$  между отдельно взятым атомом подложки и адатомом в положениях  $A$  и  $B$  одинакова (рис. 5.3). Она не зависит от окружения данного атома и количества других атомов, с которыми он взаимодействует. Второе предположение — аддитивность связи. Энергия может быть рассчитана простым суммированием энергий взаимодействия с ближайшими и более удаленными соседями. Чтобы это сделать, нужно выбрать модель подложки — расположение атомов на поверхности — и постараться разместить адатом так, чтобы он взаимодействовал с максимальным числом соседей. Исходя из этой модели, адатом следует размещать в ложбине между атомами подложки ( $A$ ), но не в положении сверху ( $B$ ).

Имеется ряд аргументов как за, так и против этой модели. Начнем с тех, которые можно рассматривать как свидетельство в пользу попарной модели. Эксперименты показывают, что энергия адсорбции зависит от кристаллографического строения подложки. Величина  $l_0$  убывает с уменьшением плотности атомов на поверхности грани. Кроме того, во многих случаях адатом размещается таким образом, чтобы число соседей было максимальным.

Однако имеется ряд фактов, которые не укладываются в рамки попарной модели. Прежде всего, металлы далеко не всегда кристаллизуются в наиболее плотную решетку, обеспечивающую максимальное количество соседей, какой является гексагональная плотноупакованная. Следовательно, существует причина, по которой атому энергетически выгодно иметь меньшее число соседей. Об этом же свидетельствует и часто наблюдаемая близость энергии десорбции  $l_0$  к величине энергии связи в химических соединениях, состоящих из тех же атомов. Как уже отмечалось выше, энергия связи в карбонилах металла и энергия десорбции молекул  $\text{CO}$  с переходных металлов практически совпадают. Некоторая разница есть, что неудивительно, однако она не столь велика, как можно было ожидать на основании модели попарных взаимодействий. Ведь в случае адсорбции молекула  $\text{CO}$  должна быть связана не с одним атомом подложки, а с двумя или более. Модель попарного взаимодействия практически требует совпадения потенциального и геометрического рельефов. Но можно привести в качестве возражения следующий пример. Возьмем в качестве адсорбента вещество, кристаллизующееся в простую кубическую решетку, и пусть на поверхность грани (001) адсорбируется атом того же материала. Вряд ли можно с уверенностью сказать, где разместится адчастица — поверх атома поверхности, достраивая тем самым решетку кристалла, или же в углублении между атомами, что обеспечивает наибольшее число соседей.

Еще одним аргументом не в пользу модели попарных взаимодействий является тот факт, что не всегда удается объяснить различие в энергии десорбции с разных граней адсорбента только числом ближайших соседей атомов подложки, также как и последовательность изменения энергии активации поверхностной диффузии. Так, модель предсказывает для щелочных адатомов на никеле:  $l_0(110) > l_0(100) > l_0(111)$ . Эксперимент же показывает иную последовательность:  $l_0(110) < l_0(100) \approx l_0(111)$  [255]. Отсутствует даже качественное согласие в последовательности изменения энергии активации поверхностной самодиффузии атомов вольфрама [256] и атомов родия [257]. Приходится допускать, что энергия взаимодействия пары атомов возрастает с уменьшением координационного числа.

Один из наиболее впечатляющих результатов, противоречащий модели попарного взаимодействия, был получен в работе Г. Эрлиха с сотр. [258]. В АИМ исследовалась вероятность нахождения адсорбированного атома Re или W в различных позициях на малой по размерам грани W(112), имеющей бороздчатое строение (рис. 5.45в). Это позволяет определить распределение свободной энергии системы в зависимости от местоположения адатома, если воспользоваться очевидным соотношением  $P/P_0 = \exp(-\Delta F_i/kT)$ , где  $P_0$  — вероятность нахождения адатома в центре грани,  $\Delta F$  — изменение свободной энергии по отношению к центру. Модель попарного взаимодей-

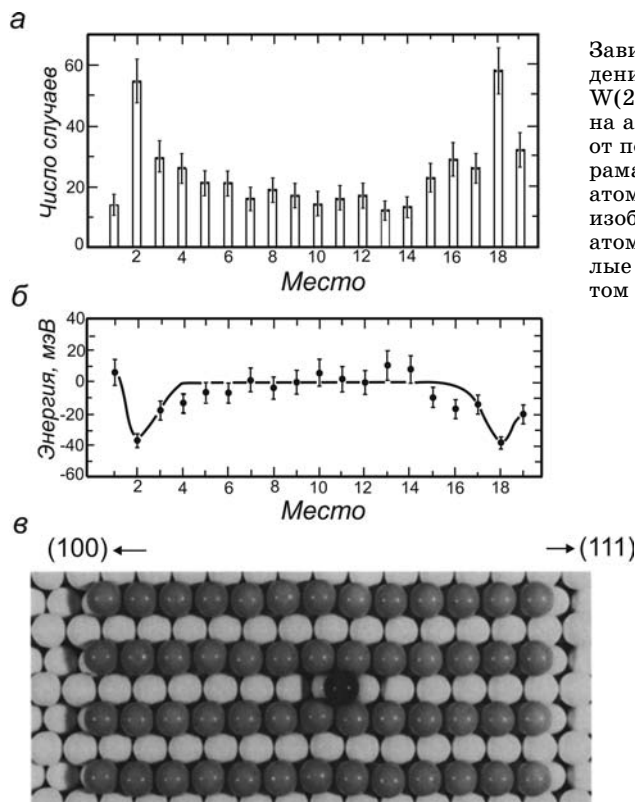


Рис. 5.45

Зависимость числа случаев наблюдения от номера места вдоль грани W(211) малых размеров, указанного на абсциссе (а); энергия адатома Re от положения на грани (112) вольфрама (б), отсчитываемая от энергии атома в центре грани; схематическое изображение грани (в); темно-серые атомы — атомы верхнего слоя, светлые — второго, зачерненный — адатом [258]

ствия предсказывает увеличение энергии связи адатома в середине грани и ее уменьшение по мере продвижения адатома к краям грани из-за уменьшения числа следующих по удаленности соседей. Соответственно, вероятность нахождения атома должна быть наибольшей в середине грани. Эксперименты не подтвердили эти ожидания. Наибольшая вероятность обнаружения адатома наблюдается не в середине плоского участка, а вблизи краев бороздки (рис. 5.45а, б). Именно там энергетически наиболее выгодно располагаться атомам. Это явно противоречит предсказаниям модели попарного взаимодействия. Обращает на себя внимание и сравнительно большая протяженность влияния края грани. Только на расстояниях  $\sim 4 \dots 5$  постоянных решетки оно становится пренебрежимо малым. Подобные результаты были получены и для диффузии по этой грани атомов вольфрама. Результаты во многом аналогичны: также середина грани не является энергетически наиболее выгодным местом расположения адатома. Хотя есть и различие в энергии у одного из краев грани, что может быть связано с химической спецификой взаимодействия атома вольфрама с поверхностью. Эти результаты никак не могут быть объяснены в рамках попарной модели.

#### 5.6.7. ЗНАЧЕНИЕ ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОГО МНОЖИТЕЛЯ

Экспериментально для определения величины энергии десорбции в подавляющем большинстве случаев используются термические методы. При большом разнообразии этих методов общим является использование для описания потоков десорбируемых с поверхности частиц уравнения Аррениуса:

$$v = C \exp\left(-\frac{l_0}{kT}\right). \quad (5.6.32)$$

Следует отметить, что большую роль играет предэкспонента. Она может различаться для разных систем на несколько порядков. На рисунке 5.46 приведена гистограмма, построенная по литературным данным и показывающая, в каком количестве адсорбционных систем на основе полупроводников встречаются те или иные значения предэкспоненциального множителя [259]. Видно, что разброс чрезвычайно велик. Он превышает 10 порядков. Поэтому для определения термостабильности системы знания одной энергии десорбции недостаточно, необходимо измерение и предэкспоненциального множителя [231].

Анализ предэкспоненциального множителя проводят на основе теории

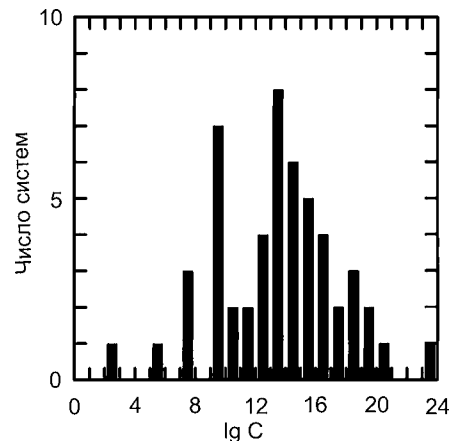
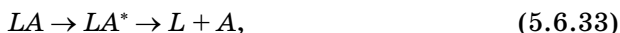


Рис. 5.46

Гистограмма предэкспонента, наблюдавшихся при десорбции с полупроводниковых подложек. Высота столбика показывает число систем, для которых получена величина, указанная на абсциссе [259]

переходного состояния, позволяющей рассчитывать скорости равновесных процессов [260], [261]. В ней предполагается, что адчастицы в активированном (возбужденном) состоянии находятся в статистическом равновесии с частицами в неактивированном состоянии. Процесс десорбции можно рассматривать как реакцию



где  $L$  символизирует решетку, а  $A$  и  $A^*$  — адчастицу в основном и возбужденном состояниях соответственно. При таких предположениях можно воспользоваться теорией абсолютных скоростей реакции, согласно которой предэкспоненциальный множитель записывается следующим образом:

$$C = v_0 \frac{f^*}{f}, \quad (5.6.34)$$

где  $v_0 = kT/h$  — частота колебаний гармонического осциллятора, а  $f$  и  $f^*$  — статистические суммы неактивированного и активированного комплекса соответственно. Статсуммы учитывают колебательное, вращательное, поступательное движения, а также электронное состояние системы. В возбужденном состоянии адчастица связана с поверхностью слабее, чем в основном. Поэтому она обладает большей свободой, что соответствует большему значению величины  $f^*$ . Из этого следует, что величина предэкспоненциального множителя должна быть не меньше частоты колебаний гармонического осциллятора, т. е.  $> 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . В предельном случае, когда в возбужденном состоянии частица способна перемещаться вдоль поверхности, величина статсуммы, соответствующая поступательному движению, может на несколько порядков превышать величину статсуммы в основном состоянии. Это приводит к значительному увеличению предэкспоненты.

Правда, законность применения теории переходного состояния к такому специфическому случаю, как возбужденное состояние, предвещающее десорбцию частицы, пока не обоснована.

## 5.7.

### ЛАТЕРАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АДАТОМОВ

Уже в первых экспериментах было установлено, что физико-химические свойства адсорбционных систем существенно зависят от концентрации адсорбированных частиц. В этом можно убедиться на примере таких феноменологических характеристик системы, как работа выхода  $\phi$  или энергия десорбции.

На кривых 3, 4 на рисунке 5.47 приведены зависимости изменения  $\phi$  при адсорбции лантана на W, Mo(011) от концентрации адсорбата  $\theta$  [48]. Если на начальном участке соблюдается пропорциональность между  $\phi$  и  $\theta$ , то при  $\theta > 0,1 \dots 0,2$  начинаются отступления от нее. Это однозначно свидетельствует об изменении электронного состояния адчастиц вследствие их взаимного влияния.

Другой особенностью, которая вызывает большой интерес и которая характерна практически для всех металлопленочных систем, является



стабилизация работы выхода на уровне  $\phi$  массивного адсорбата при достижении монослойного покрытия. О завершении застройки первого монослоя свидетельствует наличие излома на зависимости интенсивности оже-электронов от покрытия (кривая 5 на рис. 5.47). Такое поведение в случае металлических адсорбатов означает, что достаточно единственного сплошного слоя атомов, чтобы полностью экранировать влияние подложки на свойства поверхности.

Взаимодействие адатомов проявляется и на зависимости от концентрации энергии десорбции  $l_0(n)$  (рис. 5.47, кривые 1, 2). В подавляющем числе случаев концентрационные зависимости  $l_0(n)$  исследованы для систем, в которых в качестве адсорбата выступает более летучее вещество, нежели адсорбент. Энергия адсорбции одиночной частицы в этих случаях всегда превышает энергию сублимации адсорбата. При увеличении концентрации наблюдается более или менее резкое понижение  $l_0$ . Второе, часто быстрое, уменьшение энергии адсорбции наблюдается при приближении  $\theta$  к единице. Опять-таки характерной особенностью является стабилизация  $l_0$  на уровне, соответствующем энергии сублимации адсорбата, при  $\theta \approx 1$ . Как и в случае  $\phi(n)$ , при этой концентрации заканчиваются основные изменения. Слово «основные» употреблено из осторожности. В настоящее время точность измерения  $\phi$  обычно не превышает 0,05 эВ, а  $l_0$  — 0,1...0,3 эВ (при абсолютной величине — 3...5 эВ). Может быть, в дальнейшем при ее повышении и удастся обнаружить влияние адсорбента на свойства более толстых покрытий. Указания на это есть, но ясно, что речь пойдет об очень малых величинах.

Приведенные выше экспериментальные данные, а также ряд других однозначно указывают на значительное, иногда решающее влияние взаимодействия адатомов на свойства адсорбционных систем.

Механизмы *латерального* (вдоль поверхности) взаимодействия можно разделить на две группы: *прямое* и *непрямое*, или *косвенное*, взаимодействия. Под прямым понимают такое, которое имело бы место даже при отсутствии поверхности (при условии, конечно, сохранения электронного состояния адчастиц, например, величины дипольного момента и т. п.). Частицы могут взаимодействовать при помощи сил как физической, так и химической природы. К первым относятся силы, уже рассмотренные в п. 5.3. Силы Ван-дер-Ваальса

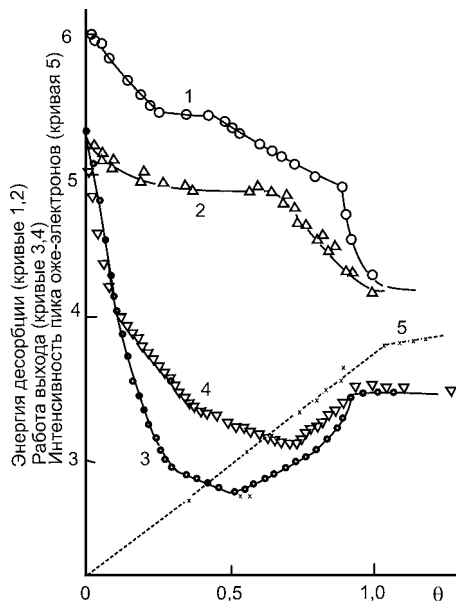


Рис. 5.47

Зависимости работы выхода (3, 4) и энергии десорбции (1, 2) от концентрации при адсорбции атомов La на W(110) (1, 3) и Mo(110) (2, 4); 5 — интенсивность оже-пика лантана [48]

достаточно короткодействующие ( $\sim 1/R^6$ ), обусловленная ими энергия невелика. Но они могут играть заметную роль при физической адсорбции, когда поверхность имеет неглубокий потенциальный рельеф.

По-иному обстоит дело с диполь-дипольным взаимодействием. Появление частичного заряда или деформация электронных оболочек под действием подложки приводит к образованию дипольного момента у каждого из адатомов. Его иногда называют «жестким», чтобы отличать от «мягкого», который может быть наведен внешним электрическим полем за счет поляризуемости частиц. Диполь-дипольное взаимодействие является дальнедействующим, а учитывая большие значения  $\mu$ , можно ожидать сильного воздействия на характеристики адсорбционных систем. Такой вывод подтверждается многочисленными экспериментальными данными.

Именно диполь-дипольным взаимодействием проще всего объяснять изменение свойств адсистемы с концентрацией. Возникающее электрическое поле направлено таким образом, что стремится уменьшить дополнительный заряд или деформацию электронной оболочки. Оно всегда имеет отталкивательный характер, так что атомы стремятся расположиться на максимальном удалении друг от друга. Кроме того, такое взаимодействие неминуемо приводит к уменьшению энергии десорбции с ростом концентрации.

Используя известное из электростатики выражение (5.4.6) для энергии взаимодействия *двух* изолированных диполей  $A$  и  $B$ , находящихся на расстоянии  $\vec{R}$  друг от друга, получим для произвольной ориентации с составляющими по нормали и параллельно радиус-вектору —  $\mu_{x\perp}$  и  $\mu_{x\parallel}$ :

$$E_{\text{взаим}}^{(2)}(AB) = \frac{\mu_{A\perp}\mu_{B\perp} - 2\mu_{A\parallel}\mu_{B\parallel}}{R^3}. \quad (5.7.1)$$

В случае адсорбции атомов в центрах высокой симметрии можно считать  $\mu_{\parallel} = 0$  и

$$E_{\text{взаим}}^{(2)}(AB) = \frac{\mu_{A\perp}\mu_{B\perp}}{R^3}. \quad (5.7.2)$$

Энергия взаимодействия двух диполей, находящихся на поверхности, с учетом их зеркальных изображений (рис. 5.48) может быть записана следующим образом:

$$E_{\text{взаим}}^{(2)}(AB) = \frac{1}{2} \{ E_{\text{взаим}}(AB) + E_{\text{взаим}}(AB^*) + E_{\text{взаим}}(A^*B) + E_{\text{взаим}}(A^*B^*) \}, \quad (5.7.3)$$

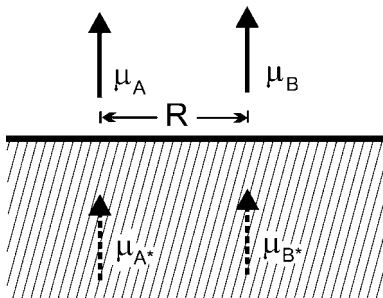


Рис. 5.48  
Адатомы на поверхности, обладающие дипольным моментом, и их зеркальное изображение

где значок \* обозначает зеркальное изображение диполя;  $1/2$  учитывает, что поле существует только вне металла. Если  $R$  значительно превышает расстояние между диполем и его зеркальным изображением, то все слагаемые приблизительно одинаковы и на каждый атом (считаем их равноправными) приходится:

$$E_{\text{взаим}}^{(2)} = \frac{\mu_{A\perp} \mu_{B\perp}}{R^3}. \quad (5.7.4)$$

Полная энергия диполь-дипольного взаимодействия получится после суммирования по всем парам диполей. Для этого необходимо задаться расположением адсорбированных атомов на поверхности. Получающаяся при этом величина есть не что иное, как изменение энергии десорбции. В случае квадратной решетки и одинаковых  $\mu$  получается следующее выражение [262]:

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{взаим}}(\text{квадр. реш.}) &= \mu^2 \sum_{A,B} R_{AB}^{-3} = \frac{\mu^2}{a^3} \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} (h^2 + l^2)^{-3/2} = \\ &= 9,0336 \mu^2 a^{-3}, \end{aligned} \quad (5.7.5)$$

где  $a$  — постоянная решетки адслоя в  $\text{\AA}$ , дипольный момент  $\mu$  в дебаях, энергия в эВ;  $h$  и  $l$  — индексы атомов, при суммировании они не могут быть одновременно равны нулю. При гексагональном расположении адатомов в выражении (5.7.5) изменяется коэффициент, он равен 11,0342.

Химическое взаимодействие становится важным в случае прямого контакта адчастиц. Силы химической природы являются короткодействующими. Они быстро затухают при увеличении расстояния между атомами вследствие экспоненциального уменьшения интеграла перекрытия. При оценке взаимодействия следует иметь в виду, что величина и направленность химических связей могут драматически изменяться под воздействием поверхности. Примером последнему может служить хорошо известная диссоциация молекул при адсорбции на поверхности твердых тел.

Наибольший интерес вызывает не прямое взаимодействие через подложку. Его впервые удалось объяснить Т. Гримли [263], [264]. Идея механизма проста. Рассмотрим два атома, находящихся на достаточно большом расстоянии друг от друга. Если они находятся далеко от поверхности (рис. 5.49а), то волновые функции основных состояний быстро спадают с удалением от

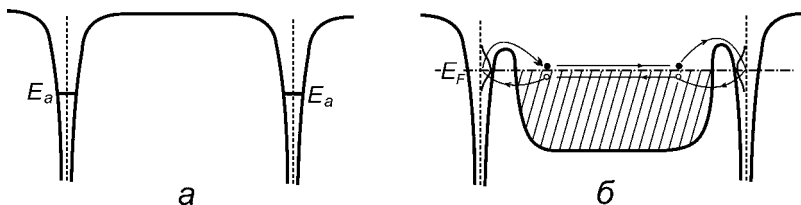


Рис. 5.49

При больших расстояниях между атомами, разделенными вакуумным промежутком, обмен электронами маловероятен (а). При адсорбции на металле становится возможным обмен через подложку (б) [263], [264]

соответствующих ядер, поскольку между атомами имеется высокий и широкий потенциальный барьер для электронов. Электронное взаимодействие между атомами практически отсутствует. Ситуация изменяется, если атомы располагаются на поверхности. В этом случае можно пройти от одной частицы к другой путем, проходящим через металл (рис. 5.49б).

Волновые функции электронов проникают в металл вследствие понижения (а может быть и отсутствия) потенциального барьера. Они представляют собой осциллирующие функции, распространяющиеся на большие расстояния от своих атомов. Становится существенным их перекрытие друг с другом, что приводит к электронному взаимодействию адсорбированных атомов. В зависимости от того, в фазе или в противофазе находятся перекрывающиеся волновые функции соседних адатомов, возможно как притяжение, так отталкивание. Подложка выступает в качестве агента, с помощью которого осуществляется обмен электронами между адатомами. Взаимодействие электронных состояний адатомов вызывает изменение расщепления и смещения виртуальных уровней относительно их положения в свободном атоме. Эффект особенно ярко проявляется в том случае, когда уровень располагается вблизи уровня Ферми и небольшие его смещения могут приводить к существенному изменению электронной плотности.

Взаимодействие такого же характера может быть вызвано осцилляциями Фриделя. При адсорбции на поверхности твердого тела происходит изменение не только электронной структуры адсорбирующейся частицы, но и перераспределяется электронная плотность металла. Каждый из адатомов можно рассматривать как дефект. Как уже отмечалось в п. 4.9.2.1, в области его расположения появляются осцилляции электронной плотности, осцилляции Фриделя, распространяющиеся на большие расстояния. На рисунке 5.50 приведено изображение распределения электронной плотности на поверхности Ag(111) в области четырех дефектов, полученное в сканирующем туннельном микроскопе [265]. Отчетливо видны осцилляции, период которых соответствует длине волны электронов  $\lambda$ , находящимся на уровне

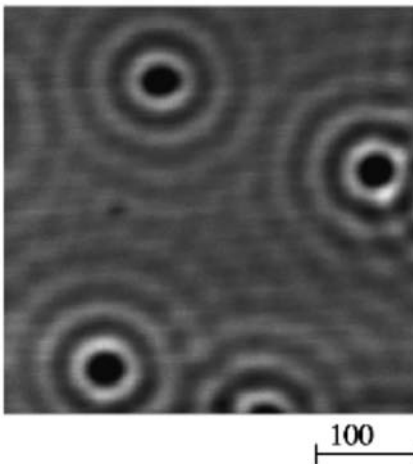


Рис. 5.50  
Изображение осцилляций электронной плотности около дефектов на поверхности Ag(111), полученное в СТМ. Период осцилляций  $\lambda = \pi/k_F = 38 \text{ \AA}$  [265]

Ферми: в случае серебра  $\lambda = 38 \text{ \AA}$ . Вариации электронной плотности вызывают изменение энергии взаимодействия атомов с поверхностью.

И в том и в другом случае не прямое взаимодействие является осциллирующим. Расчеты показывают, что

$$E_{\text{взаим}} \sim \frac{\cos(2k_F r)}{(2k_F r)^m}, \quad (5.7.6)$$

где  $k_F$  — волновой вектор на уровне Ферми, а показатель  $m$  зависит от электронной структуры металла. По величине энергия непрямого взаимодействия невелика. По имеющимся оценкам, она не превышает двух-трех десятков мэВ. Тем не менее, такое взаимодействие способно оказать сильное влияние на поверхностные процессы, особенно когда речь идет о термодинамическом равновесии системы.

Наиболее интересная информация о механизмах взаимодействия может быть получена методами автоионной микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии, которые позволяют контролировать положение отдельных атомов. На поверхность выбранной грани осаждают ограниченное количество атомов и следят за перемещением каждого из них. Вероятность наблюдения того или иного взаимного расположения атомов определяется как потенциальным рельефом поверхности, так и латеральным взаимодействием. На рисунке 5.51 приведены результаты такого рода исследований диффузии атомов Re по поверхности W(110) в АИМ [266]. Вероятность наблюдения межатомных расстояний представляет собой чередование максимумов и минимумов (рис. 5.50а). Она кардинально отличается от той, которая была бы в случае отсутствия взаимодействия между атомами

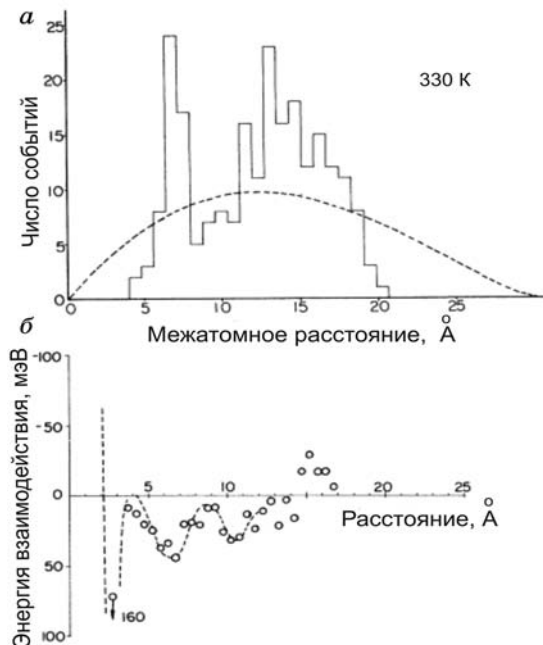


Рис. 5.51

Вероятности наблюдения межатомных расстояний при диффузии атомов Re по W(110) (а). Штриховая линия — ожидаемое расположение в случае отсутствия взаимодействия. Полученная из этих данных зависимость энергии взаимодействия от расстояния между атомами (б) [266]

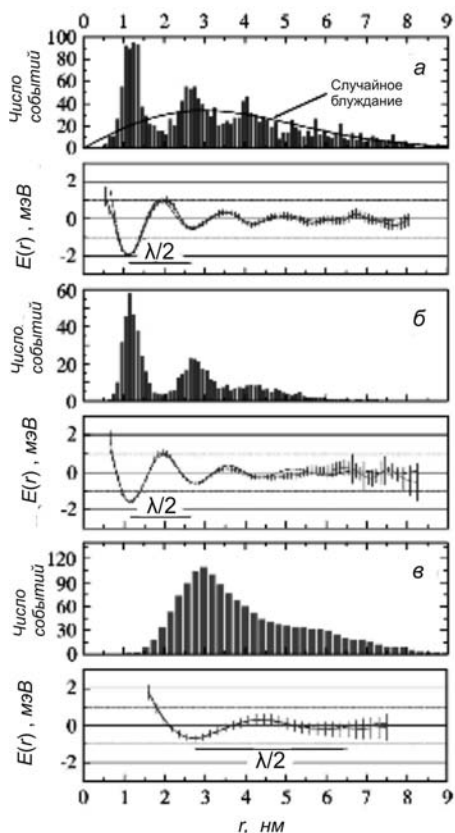


Рис. 5.52

Гистограммы наблюдаемых расстояний между адсорбированными атомами и рассчитанные из них зависимости энергии взаимодействия [267]:

*a* — Cu/Cu(111); *b* — Co/Cu(111); *в* — Co/Ag(111);  $\lambda$  — длина волны электронов на уровне Ферми.

(штриховая линия). Полученные результаты позволяют рассчитать зависимость энергии взаимодействия между атомами (рис. 5.50б). Она имеет осциллирующий характер, амплитуда осцилляции затухает по мере увеличения расстояния между атомами. Величина энергии взаимодействия не велика. Если не рассматривать вариант прямого контакта между атомами, она менее 50 мэВ. Однако даже столь небольшая величина способна существенно повлиять на расположение частиц на поверхности, на направление перемещения их вдоль поверхности.

Аналогичные результаты были получены с помощью СТМ. На рисунке 5.52 приведены результаты, полученные для систем Cu/Cu(111), Co/Cu(111), Co/Ag(111). Также видны осцилляции энергии взаимодействия [267]. Период осцилляций определяется свойствами подложки. Он одинаков при адсорбции атомов Cu и Co на Cu(111), но значительно отличается от наблюдаемого при адсорбции Co на Ag(111). Период оказался равным половине длине волны электрона на уровне Ферми этих металлов. Тот факт, что определяющей для периода осцилляций является подложка, с определенностью указывает на роль осцилляций Фриделя.

## 5.8.

### СТРУКТУРА АДОРБИРОВАННЫХ СЛОЕВ

Характер взаимодействия между атомами четко проявляется в атомной структуре образующихся пленок. В зависимости от сил, действующих со стороны соседей, оказывается наиболее выгодным то или иное их взаимное расположение.

Эксперименты показывают, что в обычных условиях адсорбированные слои в равновесном состоянии имеют упорядоченную структуру. И только при высоких температурах, когда подвижность становится очень большой, так что время жизни в адсорбционном центре становится крайне малым,

слой становится неупорядоченным. Правда и в этом случае полного беспорядка не существует. Имеется ненулевая компонента взаимодействия с подложкой, что влияет на расположение адчастиц.

Равновесное состояние может достигаться отжигом системы при температуре, достаточной для обеспечения подвижности частиц. Конечно, не следует идеализировать ситуацию, идеально упорядоченных систем нет. Прежде всего, вследствие того, что далеко не во всех случаях достигается равновесное состояние. Например, если на поверхности адатомы вступают в химическую реакцию с атомами подложки и образуется новая фаза (оксид, карбид и т. п.), то упорядочение может потребовать значительной перестройки атомной решетки, на что необходимы не только затраты энергии, но и большие промежутки времени. Кроме того, на поверхности всегда присутствуют дефекты. Они могут представлять собой участки с иной кристаллической структурой, сосуществующие друг с другом, либо домены, имеющие одинаковую, но по-разному ориентированную структуру. Возможно наличие ошибок периодичности, которые могут быть связаны как с присутствием на поверхности неэквивалентных адсорбционных мест, так и с «неправильным» расположением атомов в эквивалентных местах.

Результаты экспериментальных исследований указывают на большое разнообразие кристаллического строения пленок [268], [269]. Причем оно зависит как от температуры, типа подложки и сорта адатомов, так и от концентрации адсорбата.

При малых концентрациях, когда расстояние между соседними атомами велико ( $> 20 \dots 30 \text{ \AA}$ ), взаимодействие между ними несущественно. Адатомы располагаются случайным образом, образуя *решеточный газ*. Отличие решеточного газа от обычного двумерного газа состоит в том, что на поверхности атомы находятся в поле, создаваемом решеткой подложки. Адатомы занимают не любые положения на поверхности, а только те, которые соответствуют минимальной энергии их взаимодействия с подложкой, и, следовательно, большую часть времени проводят в адсорбционных центрах. Кроме того, в газе частицы изменяют скорость и направление движения только в результате столкновения с другими частицами. В случае двумерного решеточного газа такие изменения возможны и вследствие рассеяния адчастиц на тепловых колебаниях атомов и дефектах подложки.

При увеличении концентрации адсорбата расстояние между частицами уменьшается. Энергия взаимодействия возрастает и становится важным фактором, во многом определяющим расположение адатомов. Тип получающейся структуры зависит от направления сил, действующих со стороны соседей.

Рассмотрим сначала случай, при котором между атомами действуют силы притяжения. В этом варианте энергетически наиболее выгодно адатомам объединиться в островки. Происходит конденсация адсорбата. В зависимости от энергетических характеристик — энергии связи адатома с подложкой  $E_{a-s}$  и энергии взаимодействия друг с другом  $E_{\text{взаим}}$  — конденсация

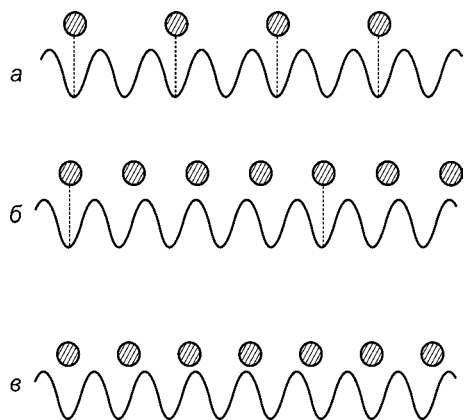


Рис. 5.53

Структуры подложки атомов при отталкивательном взаимодействии:

*a* — согласованная (соразмерная) структура; *b* — нониусная структура; *c* — несогласованная структура.

может быть как двумерной, так и трехмерной. Если  $E_{a-s}$  значительно больше  $E_{\text{взаим}}$ , то при увеличении концентрации адсорбата на фоне разреженного решеточного газа происходит разрастание двумерных кристаллитов вплоть до образования сплошного монослойного покрытия. Структура таких островков может вследствие влияния подложки отличаться от структуры массивного адсорбата. Именно такое поведение наблюдается, например, при адсорбции Cu, Ag, Au на W(011). Если же энергия межатомного взаимодействия у адатомов больше, чем энергия связи с подложкой, то более выгодно образование трехмерных кристаллитов. Это наблюдается, в частности в случае осаждения ука-

занных выше адсорбатов на поверхности щелочно-галлоидных кристаллов.

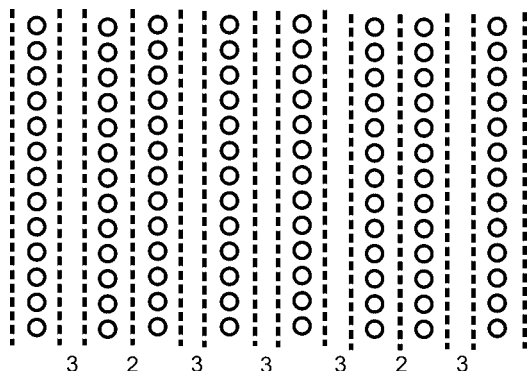
В случае отталкивательного взаимодействия наблюдается значительно большее разнообразие структур. При концентрациях, при которых энергия взаимодействия становится существенной, возникает упорядоченное расположение адатомов. Чаще всего вследствие того, что глубина потенциального рельефа значительно превышает энергию взаимодействия, расположение адатомов задается структурой подложки (рис. 5.53*a*). Все адатомы занимают равноценные положения, а отношение периодов решетки пленки и подложки выражается целым числом:  $m = a_{ad}/a_s$ . Такие структуры называются *согласованными*, или *соразмерными*.

Увеличение концентрации адсорбата  $n$  должно приводить к уплотнению слоя. Это может произойти двумя способами. Наряду со структурой, имеющей соотношение постоянных решеток  $m$ , может возникнуть новая, имеющая другое, но опять-таки целое значение  $m^{(2)} < m$ . С увеличением  $n$  новая структура занимает все большую часть поверхности. Это означает, что в некотором интервале покрытий сосуществуют две фазы. Возможен и другой вариант, когда происходит в максимальной степени перемешивание ячеек. Интересно, что теоретические расчеты указывают на большую вероятность именно второго варианта.

Например, в случае адсорбции Mg на  $\text{Re}(10\bar{1}0)$  при концентрации  $\theta = 1/3$  формируется структура  $p(1 \times 3)$ , при  $\theta = 1/2$  —  $p(1 \times 2)$  [269]. При промежуточных значениях  $\theta$  возможно образование обеих структур. Но если  $\theta = 1/(3 - 1/N)$ , где  $N$  — целое число, то возникает периодическая решетка типа приведенной на рисунке 5.54. В данном случае представлено расположение цепочек атомов при  $\theta = 4/11$ . Имеет место закономерное чередование расстояний между цепочками. Размеры ячейки поверхностного слоя возрастают с увеличением  $N$ .



Рис. 5.54  
Структура пленки Mg  
на поверхности  $\text{Re}(10\bar{1}0)$  при  
концентрации  $\theta = 4/11$  МС. Цифры  
указывают на расстояние между  
цепочками, выраженное в  
постоянных решетки [269]



Второй способ уплотнения слоя при увеличении концентрации реализуется в том случае, когда энергия взаимодействия равна или превышает энергию связи адчастиц с поверхностью твердого тела. При приблизительном их равенстве образуется *нониусная* структура (рис. 5.53б). В равноценных местах оказывается каждый третий или четвертый, или пятый и т. д. адатом. Отношение постоянных решетки выражается дробным, но рациональным числом.

Наконец, когда  $E_{\text{взаим}} \gg E_{a-s}$ , подложка оказывает лишь слабое возмущающее воздействие на структуру адслоя. Главным фактором оказывается латеральное взаимодействие. Адатомы располагаются вне зависимости от потенциального рельефа подложки. При этом отношении постоянных  $a_{ad}/a_s$  может иметь любое, в том числе иррациональное значение (рис. 5.53в). Такие структуры называют *несогласованными*, или *несоразмерными*.

Пожалуй, наиболее впечатляющие доказательства влияния характера латерального взаимодействия на структуру слоев были получены при исследовании адсорбции щелочных, щелочноземельных и редкоземельных атомов на гранях (211) вольфрама и молибдена. Грань (211) у *оцк*-кристаллов интересна тем, что она состоит из бороздок, простирающихся в направлении  $[\bar{1}11]$  (рис. 5.55). При адсорбции La возникает структура  $(1 \times 7)$ , которая образована цепочками, ортогональными бороздкам [270]. Вдоль бороздок цепочки стремятся расположиться по возможности на максимальном расстоянии. Увеличение концентрации адсорбата приводит к одномерному сжатию структуры, уменьшению расстояния между цепочками. При адсорбции Ba также наблюдается подобная структура —  $(2 \times 6)$ , у которой цепочки имеют зигзагообразную форму [271]. Интересно, что зигзагообразность не связана с размерами адатомов, диаметр атома Ba меньше расстояния между канавками.

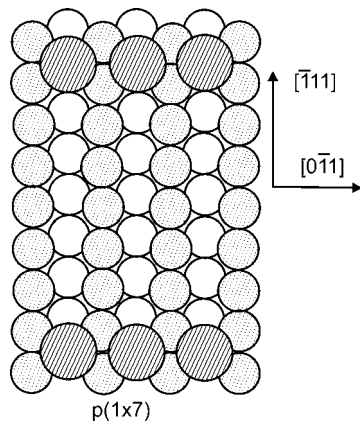


Рис. 5.55  
Структура  $p(1 \times 7)$  адслоя La  
на грани (211) W.  
Заштрихованные атомы — La,  
пунктирная штриховка —  
атомы верхнего слоя W

Ва и La являются яркими представителями электроположительных адсорбатов, понижающих работу выхода при адсорбции на тугоплавких металлах. Такое поведение связывают с формированием большого положительного (плюс направлен в сторону вакуума) дипольного момента  $\mu$  вследствие близости работы выхода адсорбента и потенциалов ионизации этих атомов. Казалось бы, вследствие одинакового направления  $\mu$ , которое задается подложкой, атомы должны стремиться расположиться на максимальном удалении друг от друга. Это действительно наблюдается при адсорбции на W(110), Mo(110) и некоторых других. При адсорбции же на (211) очевидно проявляется анизотропный характер взаимодействия между адатомами. Единственным видом взаимодействия, позволяющим объяснить такое расположение адатомов, является не прямое через подложку.

Для характеристики структур адсорбционной системы используют *фазовую диаграмму (ФД)*. Фазовой диаграммой называют графическое изображение состояния вещества в зависимости от значений параметров, определяющих это состояние. Наиболее подходящими для ФД в случае адсорбционной системы являются координаты температура — концентрация. Сплошными линиями разделяют области, соответствующие различным фазам, или области сосуществования фаз.

В качестве примера можно привести фазовую диаграмму для системы Sr/W(110), полученную в интервале температур 5...400 К (рис. 5.56) [272]. На схеме представлены области существования лишь основных структур.

Упорядочение адатомов Sr возникает уже при малых концентрациях:  $\theta < 0,05$  МС. Первой образуется структура  $c(7 \times 3)$  (рис. 5.57a). Кратчайшее расстояние между атомами составляет 13 Å, что свидетельствует о наличии дальнедействующего взаимодействия между адатомами. Атомы стронция относятся к электроположительным адсорбатам, обладающим боль-

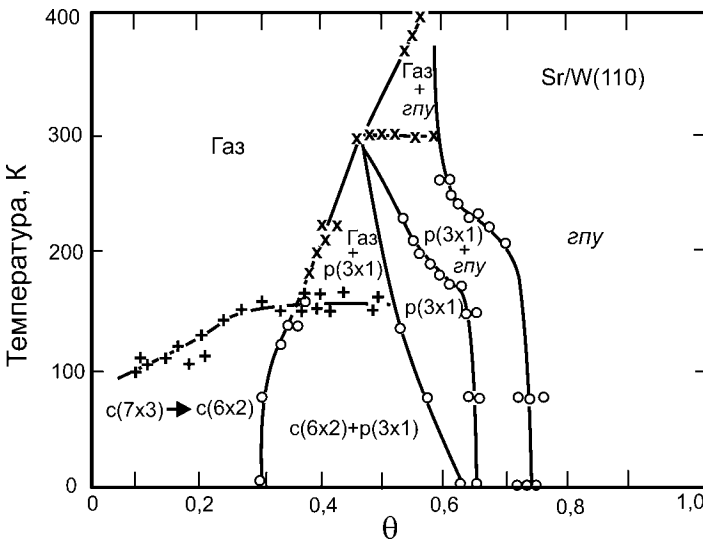
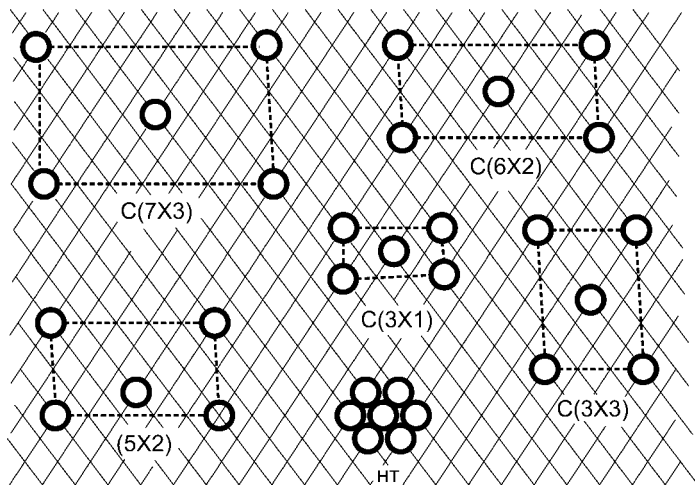


Рис. 5.56  
Фазовая диаграмма для системы Sr/W(110) [272]

Рис. 5.57  
Примеры соразмерных структур.  
Представлены структуры, наблюдавшиеся при адсорбции Sr на W(110) [272]



шим положительным дипольным моментом. Большое различие в длинах сторон ячейки указывает на то, что взаимодействие между атомами не ограничивается только диполь-дипольным. Структура  $c(7 \times 3)$  существует только при низких температурах. Повышение  $T$  приводит к увеличению подвижности атомов и разупорядочению, слой представляет собой газ, осажденный на подложку. При увеличении концентрации слой уплотняется, возникает структура  $c(6 \times 2)$ , а в дальнейшем  $c(10 \times 2)$ . На начальной стадии они сосуществуют, находясь в статистической смеси и образуя «стехиометрическую» структуру. При концентрации  $\sim 0,3$  МС наряду с  $c(6 \times 2)$  появляются участки, имеющие структуру  $(3 \times 1)$ . Последняя постепенно заполняет всю поверхность. Причем в начале этого этапа имеется большое количество вакансий (до 25% при  $T = 150 \dots 200$  К). Наконец, при концентрациях, приближающихся к монослойным, взаимодействие между атомами становится настолько большим, что образуется несоразмерная гексагональная структура. Конкретная концентрация, при которой осуществляется переход от одной структуры к другой, зависит от температуры. Последовательность смены равновесных структур имеет общие черты для многих адсорбционных систем.

На формирование структуры адсорбированных слоев большое влияние оказывают дефекты, что, впрочем, и следовало ожидать. В случае монокристаллических поверхностей особенно существенно сказывается наличие ступеней, воздействие которых на адсорбционные процессы известно давно. Так, в электронной микроскопии широко используется для выявления особенностей атомной структуры *метод декорирования*, заключающийся в нанесении тонких (0,3...0,5 нм) металлических слоев на нагретую поверхность. Атомы металла, коалесцируя на ступенях, границах блоков и прочих неоднородностях поверхности, где энергия их связи имеет большую величину, усиливают контрастность изображения в электронном микроскопе. Это позволяет выявить те детали строения поверхностного слоя, которые не проявляются в обычных условиях. Исследования, проведенные на ступенчатых

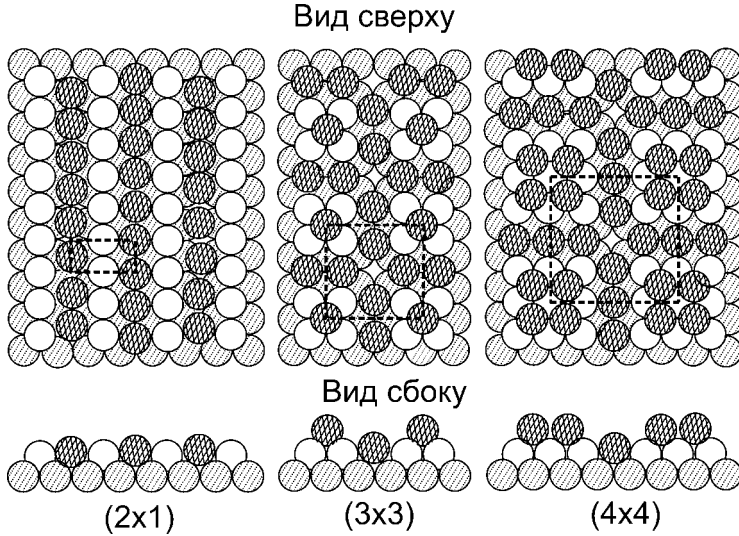


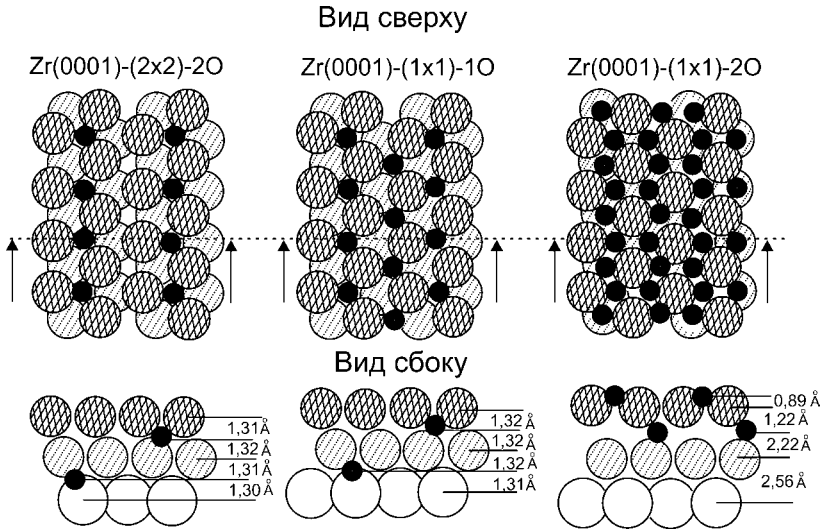
Рис. 5.58

Реконструкция поверхности  $\text{Cu}(100)$  при адсорбции атомов лития.  
Штриховой линией выделены элементарные ячейки [246]

поверхностях, показали, что структуры адсорбированных слоев могут отличаться от тех, которые адсорбаты формируют на плотноупакованных гранях, близких по атомному строению. Например, было установлено, что водород, не адсорбирующийся на гранях платины (111), (100) и даже ступенчатой грани  $[6(111) \times (100)]$ , формирует слой со структурой  $(2 \times 2)$  на грани  $[9(111) \times (111)]$  уже при комнатной температуре [273].

До сих пор речь шла о случаях, когда строение подложки не изменяется при адсорбции. Однако помимо релаксации атомов подложки, о которой говорилось выше (п. 3.3), возможна и кардинальная перестройка строения поверхностных слоев подложки с изменением симметрии, включая и трансляционную, а иногда и связанную с переносом больших масс вещества.

Насколько серьезной может быть трансформация, можно убедиться на примере системы  $\text{Li}/\text{Cu}(100)$  [246]. Атом лития имеет малые размеры и может проникнуть под поверхность. Но при низкой температуре возможно образование поверхностного слоя со структурой  $c(2 \times 2)\text{-Li}$ , находящегося в метастабильном состоянии. Отжиг такой системы при  $T = 200 \text{ K}$  приводит к образованию структуры с пропущенным рядом —  $p(2 \times 1)\text{-Li}$  (рис. 5.58). В этом ряду и располагаются адатомы. При концентрации, превышающей 0,4 МС, структура грани меди изменяется до неузнаваемости. Возникает структура  $(3 \times 3)\text{-5Li}$ . Атомы меди формируют островки  $2 \times 2$ , а из пяти атомов  $\text{Li}$  один располагается в углублении островка, в то время как оставшиеся 4 размещаются в обрамлении. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к укрупнению ячейки — формируется структура  $(4 \times 4)\text{-10Li}$ . Увеличиваются размеры островков до  $4 \times 4$ , уже 4 адатома размещаются на них, а остальные 6 — по краям островков.



**Рис. 5.59**  
 Модели структур, образующихся при адсорбции кислорода  
 на поверхности Zr(0001) [246]

В некоторых случаях при адсорбции адатомы не задерживаются в поверхностном слое, а внедряются в подложку. Примером может служить адсорбция кислорода на Zr(0001) [246]. При концентрации 0,5 МС атомы кислорода не остаются на поверхности, а располагаются между I и II, а также между II и III слоями по 0,25 МС в каждом межслоевом пространстве, занимая октаэдрические пустоты в решетке (рис. 5.59). Образуется структура (2×2)-2O. Увеличение концентрации кислорода приводит к образованию структуры (1×1)-O, которая напоминает имеющуюся у оксида ZrO. Кислород статистически распределяется в октаэдрических пустотах между тремя слоями. Только при адсорбции двух монослоев кислорода адатомы появляются выше поверхностного слоя циркония. Причем атомы первого монослоя располагаются в углублениях *гцк*, а атомы второго занимают места в пустотах под первым слоем. При этом происходит огромное увеличение межслоевого расстояния между первым и вторым слоями Zr: с 2,57 до 3,44 Å.

### 5.9. ИЗМЕНЕНИЕ РАБОТЫ ВЫХОДА

При адсорбции чужеродных частиц на поверхности твердого тела наблюдается изменение работы выхода, одной из наиболее важных характеристик адсорбционной системы. Величина  $\phi$  может как повышаться, так и понижаться. Принято называть адсорбаты, понижающие работу выхода, *электроположительными*, в противном случае — *электроотрицательными*.

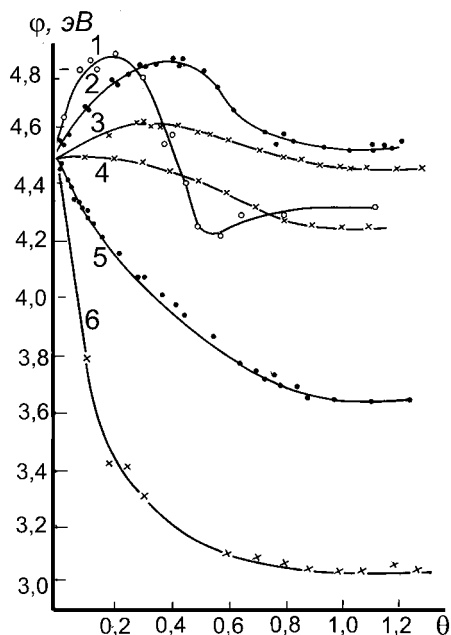


Рис. 5.60

Изменение работы выхода при адсорбции атомов переходных металлов первого большого периода на поликристаллическом вольфраме;  $\theta$  — концентрация адсорбата в условных единицах, монослоях (ML) [271]:

1 — Ni; 2 — Cu; 3 — Co; 4 — Fe; 5 — Ti; 6 — Sc.

соответствует моноатомному плотноупакованному слою адсорбата. В некоторых случаях переход к значению  $\varphi_{\text{адс}}$  происходит не монотонно, имеется на зависимости  $\Delta\varphi(n)$  небольшой максимум.

Детальное исследование  $\varphi(n)$  при измерениях с высокой точностью показало, что кривая не столь плавна, как это казалось. На зависимости можно выделить участки, на которых работа выхода практически линейно меняется с концентрацией (рис. 5.47). Было выдвинуто предположение, что это связано с изменением структуры адслоев. Эксперименты полностью подтвердили это предположение.

Интересно, что разупорядочение пленки (переход порядок — беспорядок) не вызывают изменения работы выхода, изменение  $\varphi$  не превышает 0,02 эВ [275], [276]. Это можно объяснить тем, что работа выхода определяется ближним порядком, который сохраняется при нарушении дальнего.

К сожалению, вплоть до настоящего времени не удается однозначно интерпретировать ход  $\varphi(n)$ , хотя было затрачено много усилий в виду важного влияния этой величины на развитие физических процессов при адсорбции и взаимодействии частиц с поверхностью.

В качестве примера на рисунке 5.60 приведены зависимости  $\varphi(n)$ , полученные при адсорбции атомов 3d-металлов на поликристаллическом вольфраме [274]. Видно, насколько разнообразна форма зависимостей. Еще более сильное изменение  $\varphi$  наблюдается при адсорбции атомов щелочных, щелочноземельных металлов, лантаноидов (рис. 5.47).

Имеется ряд особенностей изменения  $\varphi$ , которые характерны практически для всех изученных систем. Для ярко выраженных электроположительных адсорбатов (щелочные, щелочноземельные, редкоземельные атомы) наблюдается минимум на зависимости  $\Delta\varphi(n)$  (рис. 5.47). В этих случаях минимальное значение  $\varphi$  называют *оптимальной работой выхода*, а соответствующую концентрацию — *оптимальной концентрацией*. Важно, что величина  $\varphi_{\text{опт}}$  меньше, чем  $\varphi$  массивного адсорбата. При  $n > n_{\text{опт}}$  работа выхода возрастает, пока не достигается значение  $\varphi$ , равное работе выхода массивного адсорбата. Типично концентрация, при которой  $\varphi = \varphi_{\text{адс}}$ ,

### 5.9.1. ДИПОЛЬНАЯ МОДЕЛЬ

Наиболее широко при объяснении  $\varphi(n)$  используется *дипольная модель*, впервые предложенная еще Ленгмюром. Она наиболее понятна в случае адсорбции молекул, имеющих постоянный дипольный момент. При небольших количествах адсорбированных частиц, когда молекулы находятся на сравнительно большом расстоянии друг от друга, так что можно пренебречь их взаимным влиянием, адсорбированные молекулы должны быть ориентированы одинаковым образом вследствие сильного влияния подложки. В результате образуется плоская сетка, состоящая из диполей (рис. 5.61а). Для определенности будем считать, что положительный заряд более удален от поверхности, чем отрицательный. На электрон, выходящий из подложки, действует поле, способствующее его выходу. Величина приобретаемой электроном энергии может быть рассчитана, если предположить, что сетка из

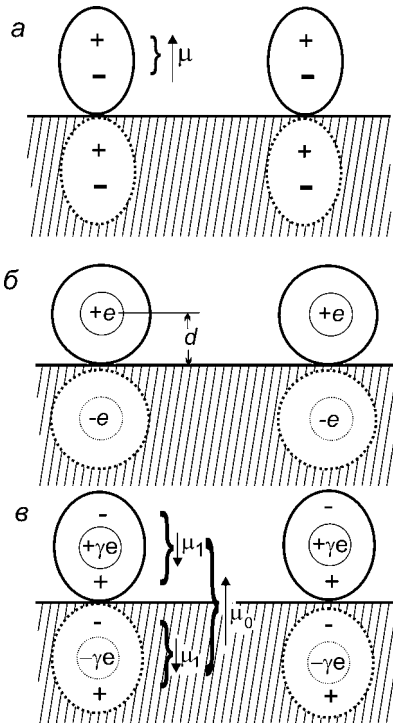


Рис. 5.61

Дипольные модели изменения работы выхода:

*a* — модель Ленгмюра — адсорбция частиц, имеющих жесткий дипольный момент; *b* — модель де Бура — при адсорбции происходит ионизация адатомов; *c* — модель Гаврилюка, объединяющая предыдущие и учитывающая возможность изменения параметров.

диполей может быть заменена плоским конденсатором, обкладки которого находятся друг от друга на расстоянии, равном длине диполя  $d$ . Напряженность электрического поля  $F$  в конденсаторе определяется плотностью зарядов  $\sigma$  на его обкладках:

$$F = 4\pi\sigma = 4\pi ne, \quad (5.9.1)$$

где  $n$  — концентрация адсорбированных частиц. Это позволяет рассчитать изменение энергии, необходимой для удаления электрона. Поскольку в конденсаторе электрическое поле существует только между обкладками, имеем:

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= e\Delta V = e \int_0^d F dz = \\ &= e \int_0^d 4\pi nedz = 4\pi n(ed)e = 4\pi ne\mu, \end{aligned} \quad (5.9.2)$$

где  $\mu$  — дипольный момент. Специально было показано, что дискретность сетки практически не влияет на конечный результат, если электрон уходит на расстояния, существенно превышающие расстояние между адсорбированными частицами —  $1/\sqrt{n}$ . Следует отметить, что фигурирующая в этом выражении величина  $\mu$  соответствует только нормальной к поверхности компоненте дипольного момента. Она может отличаться от полного дипольного момента в случае, когда вектор полного дипольного момента ориентирован под

углом к поверхности, а также при температурах, достаточных для вращения частиц. Такое объяснение пригодно и в случае адсорбции частиц, не имеющих дипольного момента, например атомов, если учесть, что в условиях асимметрии, существующей на поверхности, они должны быть поляризованы.

Многочисленные исследования изменения работы выхода при адсорбции показали, что действительно в области малых концентраций адсорбата наблюдается линейная зависимость между  $\Delta\varphi$  и концентрацией адатомов. Направление и «скорость» изменения  $\varphi$  зависят от физико-химических свойств адсорбата и адсорбента. Величина дипольного момента может быть определена из  $d\varphi/dn$ , если известна концентрация адсорбированных частиц. Однако уже при  $\theta \geq 0,1 \dots 0,2$  наблюдается отклонение от линейности. Начинает сказываться взаимодействие между адчастицами. Электрическое поле  $F$ , создаваемое соседними диполями, влияет на величину дипольного момента данной частицы. Используя (5.4.5) и полагая, что частицы располагаются на одинаковых расстояниях друг от друга, можно написать следующее соотношение для дипольного момента:

$$\mu = \mu_0 - \alpha_{\text{адс}} F = \mu_0 - C\mu\alpha_{\text{адс}} n^{-3/2}, \quad (5.9.3)$$

где  $\mu_0$  — дипольный момент при  $n = 0$ ;  $\alpha_{\text{адс}}$  — поляризуемость в адсорбированном состоянии;  $C$  — постоянная, учитывающая конкретное расположение адчастиц. Извлекая  $\mu$  из (5.9.3), для изменения работы выхода имеем

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi n e \mu_0}{1 + C\alpha_{\text{адс}} n^{-3/2}}. \quad (5.9.4)$$

Полученное выражение позволяет объяснить замедление изменения работы выхода при увеличении концентрации адсорбата. Однако такая картина влияния адсорбата на работу выхода системы не является единственной.

Как следует из рассмотрения электронного состояния адатома в приближении модели резонансного уровня (п. 5.4), имеет место обмен зарядами. Такая возможность игнорируется в модели Ленгмюра. Это побудило де Бура предложить модель изменения работы выхода, согласно которой на поверхности адатом находится в ионизированном состоянии с зарядом, равным единице (рис. 5.61б). И в этом случае состояние адатома также можно описать, используя такую величину, как дипольный момент. Он образуется ионом и его зеркальным изображением. Рассуждая так же, как и в случае модели Ленгмюра, можно получить для изменения работы выхода то же выражение (5.9.2), если под величиной  $d$  понимать равновесное расстояние от центра иона до поверхности. Однако это крайность. Более вероятно, что адатом имеет дробный заряд, но это не меняет существа дела. Разделение центров тяжести положительного и отрицательного зарядов эквивалентно наличию дипольного момента на поверхности адсорбционной системы.

К качественно такому же результату можно прийти и исходя из других представлений. Атом на поверхности находится в асимметричных условиях. Кроме того, образование химической связи вследствие перекрытия волновых функций приводит к смещению электронной плотности в область



между атомом и твердым телом, что равносильно появлению у адчастицы дипольного момента. В данном случае воздействие твердого тела на атом можно в каком-то смысле отождествить с влиянием некоторого эффективного поля, поляризующего частицу. В какой-то мере можно предсказать направление изменения работы выхода, если воспользоваться известными значениями электроотрицательностей адатома и атомов подложки,  $x_A$  и  $x_S$ . Согласно Полингу величина дипольного момента химического соединения равна разности электроотрицательностей:  $\mu = x_A - x_S$ . Конечно, нельзя ожидать количественного соответствия в случае адсорбции, поскольку приведенное соотношение никак не учитывает ни ориентации диполя на поверхности, ни влияния соседних атомов и т. д. Тем не менее, качественно оно часто оправдывается и правильно предсказывает изменение  $\phi$ . Естественно, не во всех случаях это оказывается верным, есть исключения. В частности, при адсорбции атомов азота на вольфраме наблюдается уменьшение работы выхода, хотя атом азота значительно более электроотрицательный  $(-3,0)$ , чем  $W(-1,6)$ . В данном случае, видимо, существенна гибридизация электронных состояний адатома и подложки, что приводит к концентрированию электронной плотности в межатомном пространстве и появлению скачка потенциала, превышающего влияние разности электроотрицательностей [277].

В наиболее полном виде такого рода представления были развиты В. М. Гаврилюком [278], [279]. В его модели предполагается, что на поверхности адатом находится в частично заряженном ( $\gamma e$ ) состоянии, а также он обладает жестким дипольным моментом  $\mu_0$  (рис. 5.61*в*). Такое электронное состояние приводит к перераспределению электронной плотности в металле, что равносильно появлению зеркального изображения. Наведенный заряд на поверхности создает поле, поляризующее частицу, что может быть учтено введением дополнительного дипольного момента  $\mu_1$  и его зеркального изображения, направление которых противоположно  $\mu_0$ . В результате на выходящий электрон действует суммарное поле, что может быть описано введением эффективного значения дипольного момента  $\mu_{eff} = \mu_0 - 2\mu_1$ . При  $n \gg 0$  сетка из таких диполей создает электрическое поле, действующее на электронное состояние адатомов. Оно может быть настолько значительно, что способно вызвать изменение величины эффективного заряда, а также равновесного расстояния между адатомом и поверхностью  $d$ , что, в свою очередь, приводит к изменению величины  $\mu_{eff}$ . Учет всех факторов требует введения большого количества параметров: дипольного момента  $\mu_0$ , поляризуемости атома в адсорбированном состоянии, причем с учетом возможного заряда адатома, равновесного расстояния  $d$ , величины заряда адчастицы  $\gamma$ , закона изменения  $d$  при изменении  $\gamma$  и т. д. Кроме того, для расчетов необходимо задать расположение адчастиц на поверхности. В результате можно получить зависимости  $\Delta\phi(n)$  и  $\Delta I(n)$ , представляющие собой сложные функции указанных параметров. К сожалению, крайне затруднительно выбрать величины параметров, некоторые из которых пока не поддаются экспериментальному определению независимым способом. Большое же их количество оставляет слишком большую свободу, так что соответствие расчетных кривых экспериментальным не является убедительным свидетельством

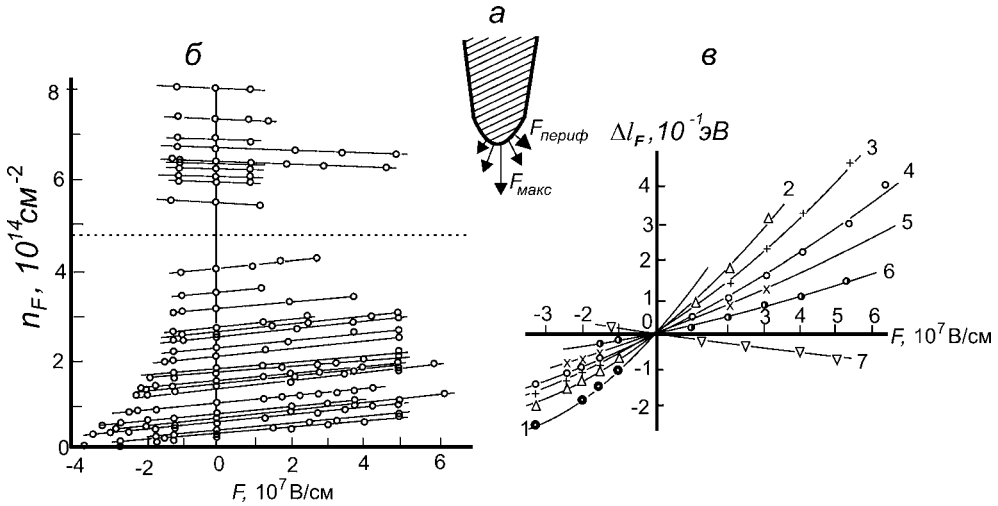


Рис. 5.62

Результаты измерений для системы Ва/W(110):

*a* — напряженность электрического поля у острия максимальна на вершине и уменьшается на периферии; *б* — зависимости равновесной концентрации  $n$  атомов Ва на W(110) от напряженности внешнего электрического поля; *в* — рассчитанные по этим данным зависимости изменения энергии десорбции от поля при различных концентрациях адсорбата. Концентрация атомов бария  $n \cdot 10^{-14}$ : 1 — 0,2; 2 — 0,35; 3 — 0,5; 4 — 0,8; 5 — 1,2; 6 — 2,2; 7 — 6,4 [280].

верности использованных предположений. К тому же эта модель подходит только для небольших концентраций адсорбата ( $\theta < 0,5$ ), при которых еще можно не учитывать прямого химического взаимодействия между частицами.

В настоящее время сам факт пространственного разделения зарядов в системе адатом — металл, по крайней мере в области малых покрытий, не вызывает сомнений. Наиболее прямым доказательством можно считать эксперименты А. Г. Наумовца с сотр. по изучению равновесной концентрации адсорбата в сильном неоднородном электрическом поле [280]. Идея метода заключается в следующем. В автоэлектронном микроскопе у острия электрическое поле неоднородно (рис. 5.62*a*). Оно максимально у вершины и практически равно нулю на периферии. При наличии у адатомов дипольного момента их энергия зависит от напряженности внешнего электрического поля. Изменение энергии связи может быть выражено следующим образом:

$$\Delta l_F = -\mu F_{\text{вн}} - \frac{1}{2} \alpha_{\text{адс}} F_{\text{вн}}^2, \quad (5.9.5)$$

где  $\alpha_{\text{адс}}$  — поляризуемость частицы в адсорбированном состоянии;  $F_{\text{вн}}$  — напряженность внешнего электрического поля. Поэтому если они имеют возможность перемещаться, т. е. температура подложки достаточна, то должно наблюдаться изменение равновесной концентрации адсорбата. Адатомы должны перемещаться в области, в которых их энергия минимальна. Причем изменение концентрации должно быть тем больше, чем выше величина  $F_{\text{вн}}$ . Измерения были проведены для щелочных и щелочноземельных

атомов на W(011). В качестве примера на рисунке 5.62 приведены результаты, полученные для системы Ba/W(110). При небольших концентрациях увеличение  $n_F$  в автоионных полях (минус на острие) и уменьшение в автоэлектронных указывают на наличие положительного дипольного момента (рис. 5.62б). Полученные зависимости позволили рассчитать величины изменения энергии адсорбции  $\Delta I_F$ , которые приведены на том же рисунке. При малых концентрациях адсорбата зависимости близки к прямолинейным. Это указывает на преобладающий вклад «жесткого» дипольного момента в величину изменения энергии связи под воздействием внешнего электрического поля (5.9.5). Измеренная таким способом величина  $\mu$  и ее изменение с концентрацией адсорбата оказались в хорошем (с учетом точности экспериментов) соответствии с определенными из изменения  $\Delta\phi(n)$ .

При концентрациях, приближающихся к единице, возрастает вклад члена, связанного с поляризацией. Полученные из этих результатов оценки величины  $\alpha_{\text{адс}}$  показали, что поляризуемость значительно (в несколько раз) меньше, чем имеющаяся у свободного атома. Например, для атомов Cs и Li, адсорбированных на W(110), были получены поляризуемости  $< 5 \text{ \AA}^3$ . В то время как поляризуемость атомов в свободном состоянии составляет 54 и 20  $\text{ \AA}^3$  соответственно. Это объяснимо, поскольку электронная структура частицы, деформированная под воздействием подложки, несомненно, менее чувствительна по отношению к внешним воздействиям.

Дипольная модель изменения работы выхода не идеальна. Можно привести ряд аргументов против нее. При дипольном подходе считается, что каждой адчастице можно приписать некоторый дипольный момент  $\mu$ . Некоторые авторы из экспериментальных зависимостей  $\phi(n)$  вычисляют величину дипольного момента как функцию концентрации адсорбата. К сожалению, физический смысл этой величины, под которой в электростатике понимают произведение разнесенных зарядов на промежуток между ними, не очевиден. В первую очередь это связано с тем, что адсорбционная система является единой, и нецелесообразно представлять себе образование дипольного момента как результат перехода электрона из адатома в металл или наоборот. Центральным предположением модели является возможность использования модели сил зеркального изображения даже в том случае, когда адатом находится непосредственно на поверхности. Как уже отмечалось выше (4.9.8), это весьма спорное предположение. Кроме того, формирование величины  $\phi$  сложно. Она включает в себя как обменно-корреляционное взаимодействие, так и изменение потенциала, связанное с перераспределением электронной плотности на поверхности. Поэтому сводить все воздействие адатома только к появлению дополнительного электрического поля у слоя диполей является сильным огрублением реальной картины. Действительно, запись

$$\phi = \phi_0 - 4\pi\mu c \quad (5.9.6)$$

предполагает, что силы, действующие на электрон со стороны подложки, не изменяются в присутствии адсорбата. Это не согласуется с существующими представлениями о механизме формирования потенциального барьера на

поверхности, в соответствии с которыми работа выхода может быть представлена в виде суммы

$$\varphi = \varphi_{\text{поляр}} + \varphi_{\text{ДС}}, \quad (5.9.7)$$

где  $\varphi_{\text{поляр}}$  соответствует работе по преодолению взаимодействия электрона с обменно-корреляционной дыркой, а  $\varphi_{\text{ДС}}$  — работе по преодолению двойного слоя, образованного туннелированием электронов под барьер и эффектами сглаживания электронной плотности [185]. Естественно ожидать, что наличие адатомов изменит форму обменно-корреляционной дырки, а следовательно, и энергию взаимодействия электрона с ней. Изменяется вероятность туннелирования электронов под барьер у поверхности, изменяется рельеф поверхности, а следовательно, и масштаб сглаживания электронной плотности, трансформируется электронная структура в поверхностной области (например, появление или исчезновение поверхностных состояний), что также обязано отразиться на величине обеих составляющих работы выхода.

В дипольной модели единая адсорбционная система искусственно разделяется на адчастицу и подложку, причем не ясно, по каким принципам. Особенно серьезные возражения вызывает эта модель при  $\theta \rightarrow 1$ , поскольку никак не учитывается перекрытие электронных оболочек соседних атомов и вызываемая этим металлизация слоя в случае адсорбции металлических адсорбатов. В дипольной модели полностью игнорируется вклад ковалентной связи [281].

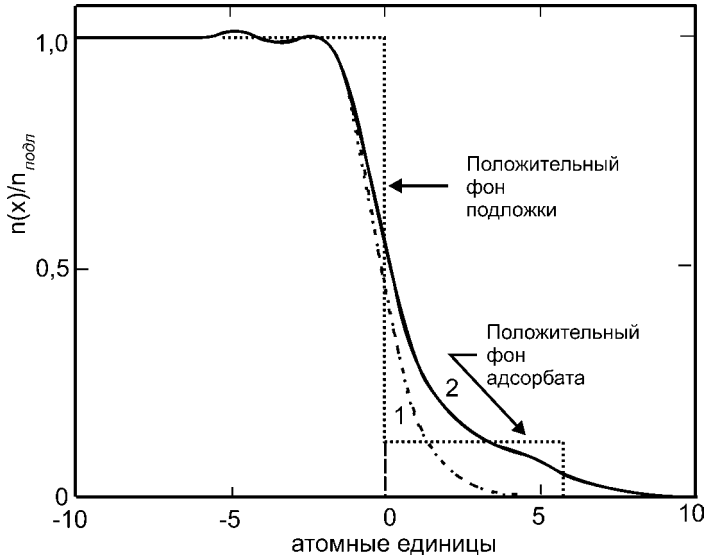
Живучесть дипольных представлений, видимо, обусловлена их простотой и наглядностью, поскольку они позволяют использовать обычные классические модели для описания свойств адсорбционных систем.

### 5.9.2. МОДЕЛЬ ОДНОРОДНОГО ФОНА ЛЭНГА

На диаметрально противоположных исходных посылках базируется модель, предложенная Лэнгом [282], [283]. Ее достоинством является рассмотрение адсорбционной системы как единого целого с обобщественными электронами. В ней нет необходимости использовать закон сил зеркального изображения, что также является неоспоримым преимуществом. Для описания адсистемы использована модель желе (рис. 5.63), в которой адслои заменяется однородно распределенным положительным зарядом  $n_+$ . Начнем со случая монослойного покрытия. Плотность положительного заряда в одномерном случае может быть выражена следующим образом:

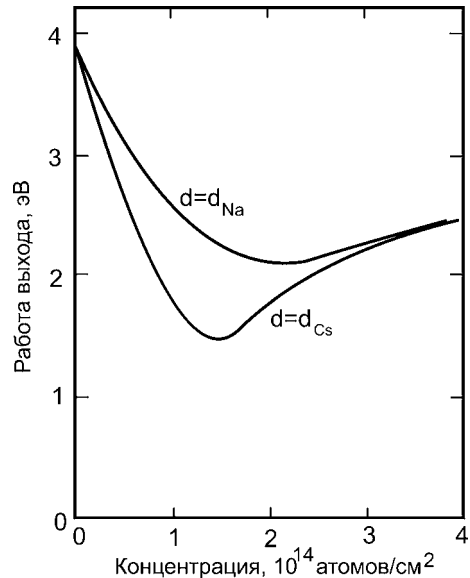
$$n_+ = \begin{cases} n_s, & z < 0, \\ n_a, & 0 < z < d, \\ 0, & z > d, \end{cases} \quad (5.9.8)$$

где  $n_s$  и  $n_a$  — концентрации положительного заряда подложки и слоя соответственно;  $d$  — толщина слоя адсорбата. При расчетах считалось, что эта величина равна межплоскостному расстоянию в массивном адсорбате.



**Рис. 5.63**  
Распределение электронной плотности при адсорбции щелочного металла в модели однородного фона (сплошная линия) и в случае чистой поверхности (штриховая линия). Параметры соответствуют адсорбции Na на металле с  $r_s = 2$  ат. ед. [282]

Модель позволяет, используя метод функционала плотности, рассчитать распределение электронного заряда и, следовательно, ход эффективного потенциала. Знание последнего позволяет определить  $\phi$ . Чтобы описать в рамках этой модели систему с меньшей концентрацией адсорбата  $n_a$ , Лэнг предложил рассматривать адпенку по-прежнему в виде однородной пластины с той же шириной, что и в случае монослойного покрытия. Естественно, что при этом изменяется концентрация положительного заряда в слое  $n_a$ . Выполненные Лэнгом расчеты для системы Na и Cs, адсорбированных на желе-металле ( $r_s = 2$  ат. ед.), позволили получить зависимости  $\phi(n)$  (рис. 5.64). В рамках этой модели появление минимума на зависимости  $\phi(n)$  естественно. При  $\theta = 1$  вследствие того, что ширина пластины существенно превосходит ширину области, в которой происходит основное изменение электронной плотности у границы раздела, работа выхода не отличается от  $\phi$  массивного адсорбата. Понижение  $n_a$  приводит к уменьшению не только заряда положительного фона, но и средней концентрации электронного газа в области пленки, что должно сопровождаться понижением величины работы выхода. В дальнейшем должно сказаться наличие подложки с высо-



**Рис. 5.64**  
Рассчитанные зависимости  $\phi(n)$  для Na и Cs на желе-металле [283]

кой плотностью электронов. Растекание электронов подложки отражается на концентрации электронов в адслое, что вызывает увеличение работы выхода, приводя в итоге при  $n_a = 0$  к  $\phi = \phi_s$ . Сравнение с экспериментальными зависимостями показывает, что теория правильно передает основные особенности изменения работы выхода, передает тенденцию, в соответствии с которой величина работы выхода в минимуме возрастает с увеличением концентрации электронов в адсорбированном слое. Так, например, увеличение  $d$  от 5,73 ат. ед. (Na) до 8,08 ат. ед. (Cs) приводит к снижению  $\phi$  в минимуме до 1,5 эВ. Эта величина удовлетворительно согласуется с имеющимися экспериментальными результатами. С другой стороны, при уменьшении  $d$  до 4,68 ат. ед. (Li)  $\phi_{\min}$  повышается до 2,4 эВ, что также близко к наблюдаемым на опыте величинам  $\phi_{\min} = 2,7$  эВ.

Вопрос о том, начиная с каких концентраций адсорбата возможно использование модели Лэнга, не ясен. Но очевидно, что при малых покрытиях представление о возможности замены дискретной решетки на однородную пластину не вызывает доверия. Поэтому вряд ли оправданы попытки некоторых авторов использовать модель вплоть до  $n \sim 0$ .

### 5.9.3. ОПТИМАЛЬНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АДСОРБАТА

Нужно отметить, что интерес к причинам появления минимума на зависимости  $\phi(n)$  вызван не только стремлением использовать это свойство в эффективных катодах. Большое количество экспериментальных результатов говорит о том, что при  $n = n_{\text{опт}}$  происходит существенное изменение и некоторых других характеристик адсорбционной системы. Наряду с экстремумом значения  $\phi$  наблюдается достаточно резкое изменение энергии десорбции. Кроме того, изучение спектров характеристических потерь энергии электронов показало, что при  $n \approx n_{\text{опт}}$  появляются потери энергии электронов, соответствующие возбуждению плазмонов в адсорбате. При этом энергии этих потерь очень близки к тем, которые наблюдаются в случае массивных адсорбатов. Наличие плазменных колебаний в пленке означает, что образуется обобществленный электронный газ. Пожалуй, самое необычное при этом заключается в том, что наблюдается возбуждение не только поверхностных, но и объемных плазмонов.

Эти экспериментальные данные позволили З. Сидорскому предположить, что  $n_{\text{опт}}$  является концентрацией, при которой свойства адпленки вдоль поверхности приобретают металлический характер [284]. Другими словами, происходит *переход Мотта* — переход из неметаллического состояния в металлическое. Н. Ф. Мотт рассмотрел цепочку одновалентных атомов и показал, что при некотором критическом расстоянии между ними происходит металлизация слоя вследствие обобществления электронов проводимости. По его оценкам, критическим является отношение постоянной цепочки к радиусу атома, равное 5. Если применить это к известным адсорбционным системам и рассчитать среднее расстояние между адатомами, то легко убе-

даться, что при оптимальном покрытии это соотношение значительно меньше. Например, в случае Cs оно составляет  $\sim 2,5$  ( $a_s = 6 \text{ \AA}$ ,  $r_{Cs} = 2,34 \text{ \AA}$ ). Однако было бы наивно требовать, чтобы наличие поверхности не сказывалось на этой величине. Поляризация адатома подложкой или уменьшение электронного заряда на адатоме, несомненно, должно затруднить переход в металлическое состояние.

## 5.10. ПОВЕРХНОСТНАЯ ДИФФУЗИЯ

Энергия системы частица — подложка зависит от положения частицы на поверхности твердого тела. Эту зависимость можно представить себе в виде периодической кривой (рис. 5.3). Минимумам соответствуют положения, наиболее выгодные с энергетической точки зрения, — адсорбционные центры. В них частицы проводят большую часть своего времени пребывания на поверхности. Для перехода из одного центра в другой частица должна преодолеть энергетический барьер, для чего требуется энергия — *энергия активации поверхностной диффузии*  $Q$ . Очевидно, что энергия на «горбе» значительно меньше, чем та, которой должна обладать частица в вакууме (на больших расстояниях от поверхности), поскольку даже при «неудачном» расположении она взаимодействует с подложкой. Уже при сравнительно невысоких температурах атом может совершать латеральные перемещения.

Поверхностную диффузию количественно характеризуют величиной *коэффициента диффузии*  $D$ :

$$D = \frac{\langle r^2 \rangle}{2\alpha t}, \quad (5.10.1)$$

где  $r$  — смещение, произошедшее за время  $t$ ;  $2\alpha$  — число мест, в которые может перейти частица. Для описания температурной зависимости используют эмпирическое выражение

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (5.10.2)$$

где  $D_0$  — *постоянная диффузии*.

Различают два вида диффузии. В одном случае речь идет о перемещении одиночного атома. Этот вид можно назвать «*траекторной*» *диффузией* (*trace diffusion*). Если частица на поверхности одна, то нет преимущественного направления смещения. Оно случайно и не коррелировано от прыжка к прыжку.

В другом случае происходит смещение больших количеств частиц, имеет место перенос массы. Это называют *химической диффузией*. Для практики важен массоперенос вдоль поверхности, что требует знания констант, характеризующих химическую поверхностную диффузию.

### 5.10.1. ДИФФУЗИЯ ОДИНОЧНЫХ ЧАСТИЦ

Если на поверхности присутствует одна-единственная частица, то при отличной от нуля температуре существует вероятность того, что она получит энергию, достаточную для преодоления потенциального барьера, и сможет перейти в соседний адсорбционный центр. Смещения в любом направлении равновероятны, если вдоль поверхности отсутствует градиент химического потенциала.

В настоящее время разработан ряд методов, позволяющих с хорошей точностью следить за перемещением отдельных частиц. Уникальную возможность выявить детали механизмов ПД на атомном уровне и определить траекторные константы позволяют методы автоионной микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. Однако следует сразу отметить, что константы траекторной диффузии отличаются от констант «химической» диффузии. Они сложным образом связаны друг с другом [285], [286].

Проведенные скрупулезные исследования показали, что механизмы перемещения могут быть разными. Атом или частица может «перепрыгнуть» из одного центра в другой — *прыжковый механизм*. Пример такого перемещения приведен на рисунке 5.65, на котором представлено СТМ-изображение атомов азота на поверхности Fe(100) [287]. В месте расположения адатомов понижается электронная плотность на уровне Ферми. Этим объясняется, что на получаемой картине они выглядят темными. Как видно, атомы размещаются в углублениях между четырьмя атомами железа. Прогрев системы приводит к перемещению адатомов. На вставке вверху

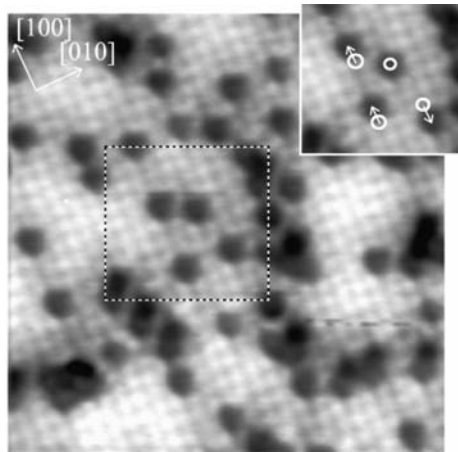


Рис. 5.65

Поверхностная диффузия атомов N по Fe(100). На СТМ-изображении азот выглядит темным. Во вставке вверху справа изображение области, выделенной штриховой линией, спустя 62 с после получения первого. Стрелки указывают на произошедшее смещение атомов [287]

справа приведено изображение участка, выделенного штриховой линией, но спустя 62 с. Три атома из четырех, находящихся в центральной области, сменили свои позиции (направления смещения указаны стрелками). Измерения зависимости скорости перемещения от температуры позволяют определить энергию активации ПД, которая в данном случае оказалась равной 0,92 эВ.

Важное влияние на коэффициент диффузии может оказывать длина прыжка  $\lambda$ . При затрудненном обмене энергии между диффундирующим атомом и поверхностью атом после перехода в соседний адцентр может обладать энергией, достаточной для продолжения движения. Становятся возможными прыжки протяженностью в два, три и т. д. расстояния между адцентрами (мультипрыжки). Анализ такой



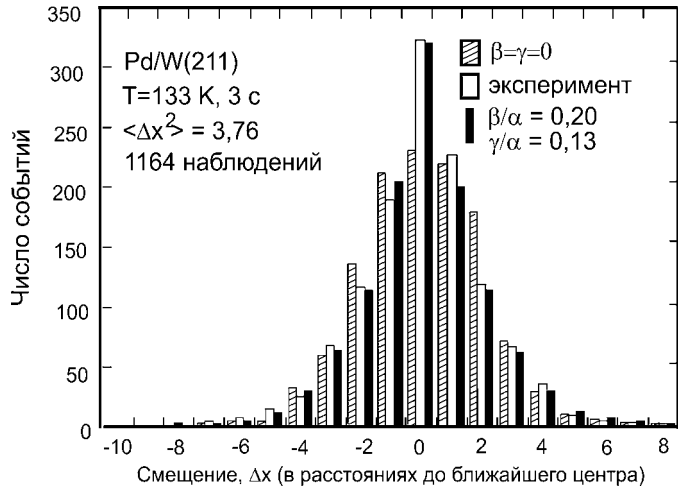


Рис. 5.66

Зависимость числа случаев смещения атомов Pd на поверхности W(211) от величины смещения вдоль поверхности и сравнение экспериментальных данных с расчетными [289]

возможности показал, что смещение атома от начальной позиции при заданных значениях  $\langle \Delta r^2 \rangle$  зависит от вклада мультипрыжков. Влияние сказывается наиболее сильно при небольших величинах  $\langle \Delta r^2 \rangle$  [288]. Увеличение  $\langle \Delta r^2 \rangle$  приводит к нивелированию различия и превращению зависимости в гауссовую кривую.

Такого рода результаты были получены для одномерной диффузии ( $\Delta r \equiv \Delta x$ ) атомов Pd вдоль каналов на грани (211) вольфрама [289]. Среднеквадратичное смещение можно представить следующим образом:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 2\lambda^2(\alpha + 4\beta + 9\gamma)t, \quad (5.10.3)$$

где  $\lambda$  — расстояние между ближайшими адцентрами;  $\alpha$  — скорость прыжков в соседний адцентр;  $\beta$  — скорость прыжков в центр, удаленный на  $2\lambda$ ;  $\gamma$  — на  $3\lambda$ . На рисунке 5.66 приведена зависимость числа наблюдаемых событий, соответствующих смещению атома от начального положения вдоль оси  $x$ . Результаты были получены при  $T = 133$  К. На нем же представлено распределение, которое должно было бы наблюдаться при предположении только одинарных прыжков. Оно значительно отличается от экспериментального. Согласие расчетного и экспериментального распределений можно достичь, если учесть возможность перемещения на двойные и тройные расстояния. В приведенном на рисунке случае оно получается при  $\beta/\alpha = 0,20$  и  $\gamma/\alpha = 0,13$ . Количество удлиненных прыжков зависит от температуры. Так, в случае самодиффузии атомов W по грани (211) при  $T = 295$  К наблюдались лишь прыжки в ближайший центр. При 300 К появляется некоторый вклад в диффузию прыжков на двойное расстояние:  $\beta/\alpha = 0,08$ , а при 325 К соотношение равно 0,66 [290].

Прыжковый механизм не единственный. В ряде случаев поверхностная диффузия может происходить путем *обмена местами*. На рисунке 5.67 приведены АИМ-изображения, демонстрирующие перемещение атома Ir по поверхности Ir(100) [291]. Атом не перепрыгивает из одного адцентра в другой, а «выталкивает» другой атом. И именно «другой» продолжает

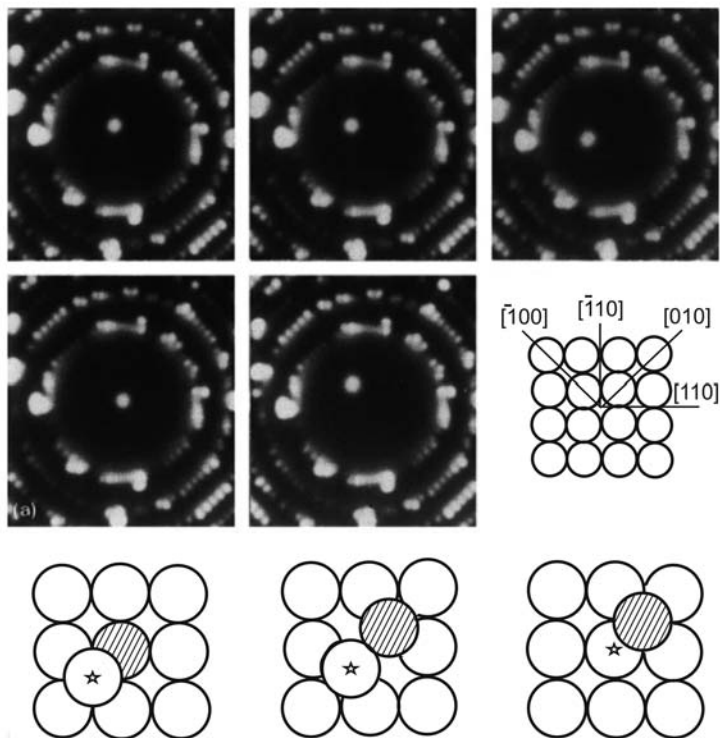


Рис. 5.67

АИМ-изображения перемещения атома Ir по поверхности Ir(100).  
Внизу схематическое изображение ПД по механизму обмена местами [291]

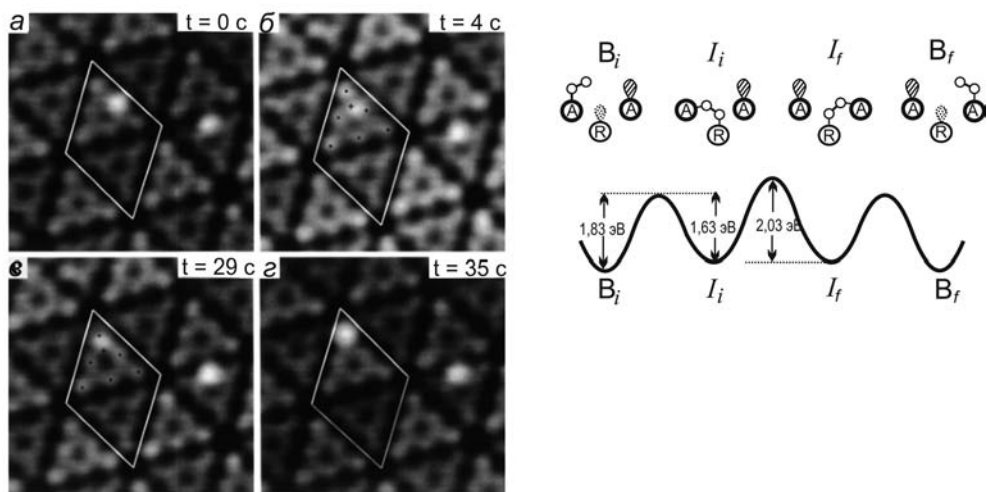


Рис. 5.68

Последовательность СТМ-изображений при диффузии молекулы кислорода по поверхности Si(111)- $7 \times 7$ . Справа приведены энергетическая схема и предполагаемый способ перемещения молекулы. А — адатом, R — rest-атом [291]

движение по поверхности. Схематически процесс такого обмена приведен на том же рисунке. Перемещение происходит в направлении  $[010]$ , которое не оптимально в случае прыжкового механизма. Обмен местами оказывается энергетически более выгодным, поскольку при перемещении разрывается меньшее количество связей. Особенно часто это встречается в случае борозчатых поверхностей при движении поперек бороздок.

Еще более сложным является механизм перемещения молекул. В частности, можно полагать, что в случае молекул кислорода по поверхности  $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$  перемещение происходит путем «кувыркания». На рисунке 5.68 представлена последовательность СТМ-изображений этой системы [291]. Справа приведено модельное изображение процесса.

Допустим, что один из атомов кислорода связан с адатомом кремния, а связь второго с подложкой отсутствует (положение  $B_i$ ). При сообщении молекуле некоторой энергии возможен ее переход в другое состояние, в котором первый атом кислорода сохраняет свою связь, а второй устанавливает связь с *rest*-атомом ( $I_i$ ). Затем происходит перескок атома кислорода от одного адатома к другому ( $I_j$ ). Наконец, разрывается связь с *rest*-атомом и система переходит в наиболее выгодное с энергетической точки зрения состояние, равнозначное начальному ( $B_j$ ). В этом случае ярко проявляется общее правило — при перемещении наиболее предпочтителен такой способ, при котором разрывается наименьшее количество связей с атомами подложки.

### 5.10.2. АНИЗОТРОПИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ДИФФУЗИИ

Скорость движения атомов зависит от атомного строения поверхности. На рисунке 5.69 приведены температурные зависимости среднеквадратичного смещения атомов Rh при самодиффузии по отдельным граням Rh. В таблице 5.7 приведены полученные из этих результатов величины энергии актива-

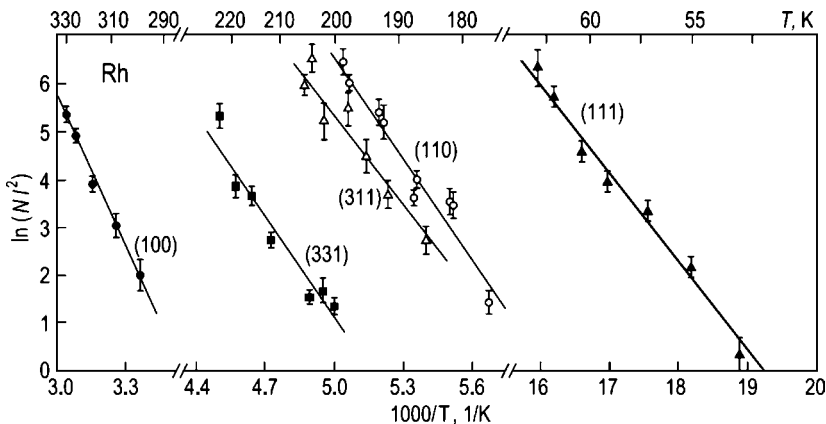


Рис. 5.69

Зависимости коэффициента самодиффузии атомов Rh по разным граням от температуры. Время — 3 мин;  $N$  — число прыжков;  $l$  — длина прыжка [292]

Таблица 5.7

Постоянные диффузии  $D_0$  и энергии активации поверхностной самодиффузии атомов Rh по отдельным граням [292]

Грань	$D_0$ , см <sup>2</sup> /с	$Q$ , эВ
(111)	$2 \cdot 10^{-4}$	$0,16 \pm 0,02$
(311)	$2 \cdot 10^{-3}$	$0,54 \pm 0,05$
(110)	$3 \cdot 10^{-1}$	$0,60 \pm 0,03$
(331)	$1 \cdot 10^{-2}$	$0,64 \pm 0,04$
(100)	$1 \cdot 10^{-3}$	$0,88 \pm 0,07$

ции ПД и постоянной диффузии. Как и можно было ожидать, скорость перемещения имеет наибольшую величину на наиболее плотноупакованной, «гладкой», поверхности (111). Увеличение шероховатости атомной структуры приводит к сильному (в разы) возрастанию энергии активации ПД. В результате, если температурный интервал, в котором экспериментально удобно наблюдать за перемещением, в случае грани (111) находится в пределах 50...60 К, то в случае остальных граней необходимо 200...300 К. Обращает на себя внимание крайне низкая скорость перемещения по грани (100).

Различается не только коэффициент диффузии на разных гранях, но и скорость перемещения в разных направлениях даже на монокристаллической поверхности — наблюдается анизотропия поверхностной диффузии, в некоторых случаях ярко выраженная. Причина становится понятной, если рассмотреть атомное строение. На рисунке 5.70 приведена схема перемещения атома по поверхности (110) оцк-кристалла. Видно, что энергия активации ПД при смещении в направлениях  $[001]$  и  $[\bar{1}10]$  должна быть одинакова: в обоих случаях атом должен преодолеть барьер между двумя атомами подложки. Однако отличается длина прыжка. В направлении  $[\bar{1}10]$  она в  $\sqrt{2}$  раз больше. Соответственно больше и постоянная диффузии. На рисунке 5.71

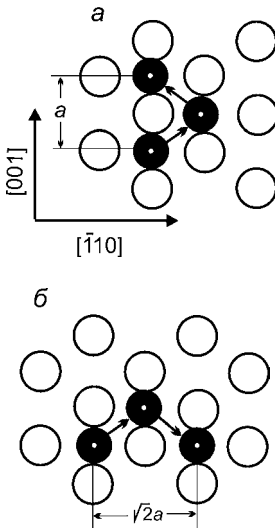


Рис. 5.70  
Различие длины прыжка при смещении в направлениях  $[001]$  (а) и  $[\bar{1}10]$  (б) на грани (110) оцк-кристалла [293]

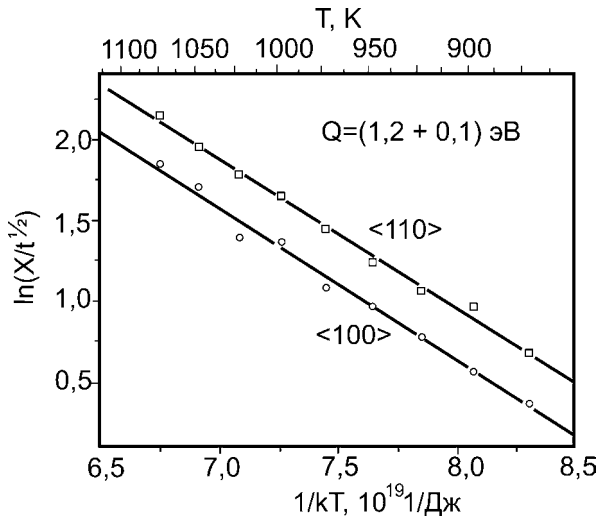


Рис. 5.71  
Зависимость коэффициента ПД атомов железа по поверхности  $W(110)$  от направления движения [293]

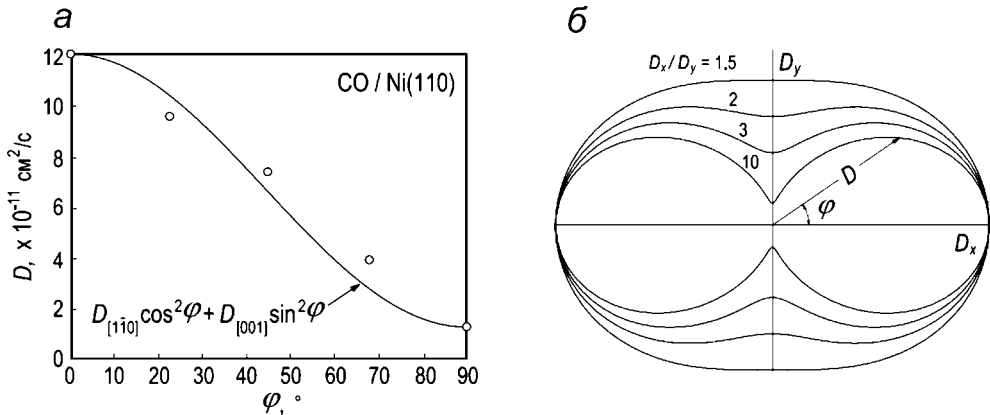


Рис. 5.72

Зависимость коэффициента диффузии молекулы CO по Ni(110) от угла  $\varphi$  к направлению  $[1\bar{1}0]$  (а) и расчетные зависимости при различных соотношениях между  $D_x$  и  $D_y$  (б) [294]

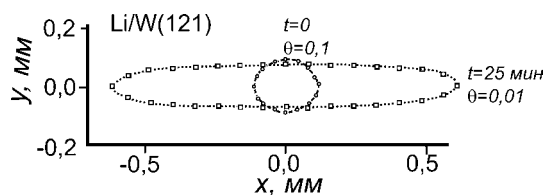
приведены зависимости коэффициента ПД атомов Fe по поверхности W(110) от температуры, измеренные для разных направлений движения. Видно, что перемещение в направлении  $[100]$  замедлено. Это же проявляется и в случае прямоугольной ячейки на поверхности. На рисунке 5.72а приведена зависимость коэффициента диффузии молекул CO по грани Ni(110) от угла  $\varphi$  по отношению к направлению  $[1\bar{1}0]$  [294]. Зависимость удовлетворительно описывается выражением типа

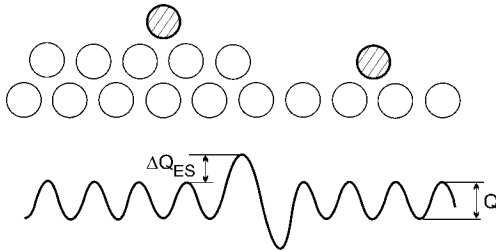
$$D(\varphi) = D_x \cos^2 \varphi + D_y \sin^2 \varphi, \quad (5.10.4)$$

где  $D_x$  — максимальный коэффициент диффузии вдоль координаты  $x$ ;  $D_y$  — минимальный в ортогональном направлении  $y$  [295]. На рисунке 5.72б приведены расчетные зависимости коэффициента ПД для различного соотношения между  $D_x$  и  $D_y$ . Еще в качестве примера можно привести результаты, полученные при исследовании диффузии атомов Li на поверхности W(121) (рис. 5.73) [296]. Эта грань, как уже говорилось выше, имеет бороздчатое строение, т. е. обладает резко анизотропными свойствами. На нее было нанесено небольшое количество атомов Li ( $\theta = 0,1$ ) в виде кружка (рис. 5.73). При прогреве до  $T$ , достаточной для ПД, кружок деформировался в эллипс, что явно свидетельствует о значительно более высокой скорости перемещения вдоль бороздок, нежели поперек.

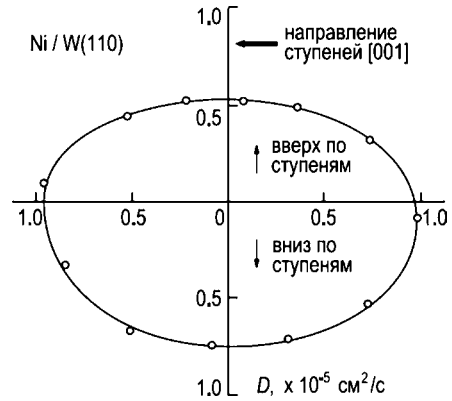
Большое влияние на характер диффузионных процессов оказывают дефекты. Особое внимание при этом уделяют ступеням. Изменение числа

**Рис. 5.73**  
На грани W(121) кружок из атомов Li при нагревании расплывается в эллипс, что явно свидетельствует о разной скорости перемещения вдоль бороздок (направление  $x$ ) и поперек (направление  $y$ ) [293]



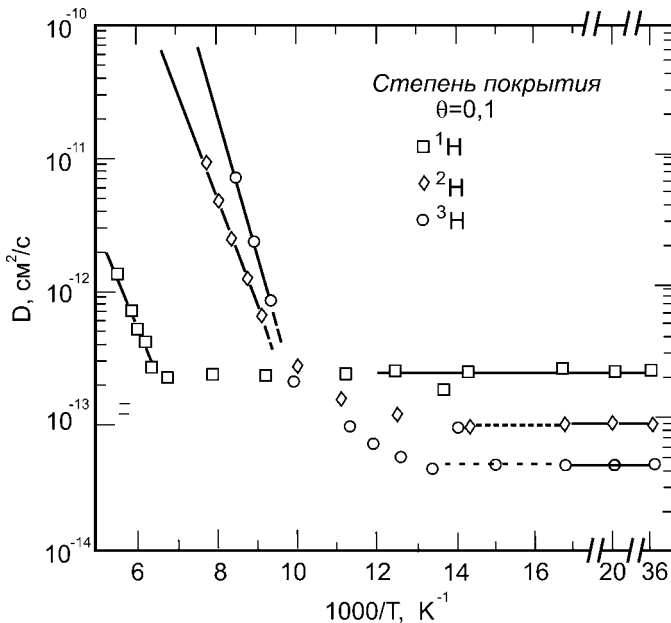


**Рис. 5.74**  
На границе ступени имеется дополнительный барьер — барьер Эрлиха — Швёбеля ( $\Delta E_{ES}$ ) [294]



**Рис. 5.75**  
Полярная диаграмма коэффициента диффузии в случае системы Ni/W [130]

соседей приводит к тому, что на краю террасы появляется дополнительный барьер, который называют *барьером Эрлиха — Швёбеля* (рис. 5.74) [297]. Он замедляет движение поперек ступеней. Кроме того, на «нижнем» крае ступени у частицы больше соседей, чем на террасе, что делает это положение энергетически более выгодным. В результате движение поперек ступеней имеет разную скорость в направлении «вверх» и «вниз» по ступеням. На рисунке 5.75 приведена полярная диаграмма коэффициента диффузии, полученная для системы Ni/W [130]. Движение «вверх» по ступеням явно затруднено из-за более глубокой потенциальной ямы у края ступени.



**Рис. 5.76**  
Зависимость коэффициента ПД от температуры для изотопов водорода по поверхности W(110) [298]

### 5.10.3. ТУННЕЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ ПОВЕРХНОСТНОЙ ДИФФУЗИИ

Чрезвычайно интересные результаты были получены при исследовании ПД водорода [298]. При  $T > 150$  К зависимость коэффициента диффузии от температуры имеет обычную аррениусовскую форму. Но при меньших температурах величина  $D$  не зависит от нее (рис. 5.76). Это однозначно свидетельствует о том, что в этом случае ПД не является термоактивированным процессом. Единственным механизмом, позволяющим объяснить полученные результаты, является туннелирование. При исследованиях диффузии изотопов водорода было обнаружено аналогичное поведение коэффициента диффузии. Отличие заключается только в температуре перехода от термоактивированного механизма к туннельному. Вероятность туннельного перехода частицы из одного адсорбционного центра в другой экспоненциально зависит от массы. Как и требовалось, с увеличением массы атомов понижается температура, при которой происходит смена механизмов ПД.

### 5.10.4. ДИФФУЗИЯ КЛАСТЕРОВ

Адатомы, встречаясь на поверхности, могут образовывать достаточно прочную связь друг с другом — кластер. *Кластер (cluster — скопление)* — это объединение нескольких однородных элементов, которое может рассматриваться как самостоятельная единица, обладающая определенными свойствами. Эксперименты показали, что кластеры способны перемещаться по поверхности как целое. Казалось бы, переход от атома к кластеру, состоящему из нескольких атомов, должен приводить к затруднению перемещения, увеличению энергии активации ПД. Действительно, скорость перемещения кластеров обычно ниже, чем скорость движения одиночного атома. Правда, имеются исключения. Так, димер  $\text{Re}_2$  диффундирует по поверхности  $\text{W}(211)$  с большей скоростью, чем одиночный атом  $\text{Re}$ , и имеет меньшую энергию активации ПД [299]. В большинстве случаев перемещение кластеров происходит медленнее. Однако энергия активации изменяется с величиной кластера не всегда монотонно. Причем характер изменения

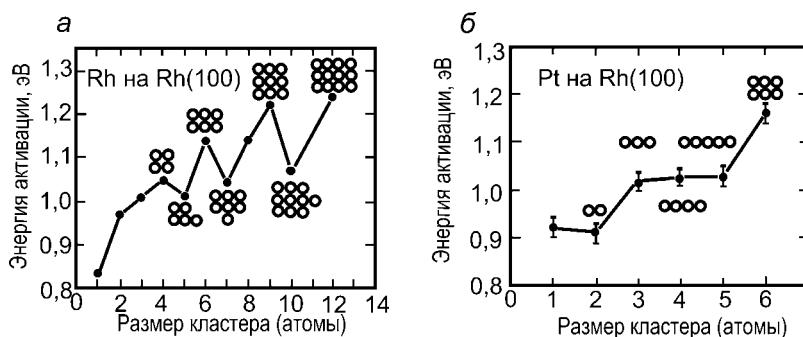


Рис. 5.77  
Зависимость энергии ПД кластеров Rh (а) и Pt (б) по Rh(100)  
от размера кластера [300]

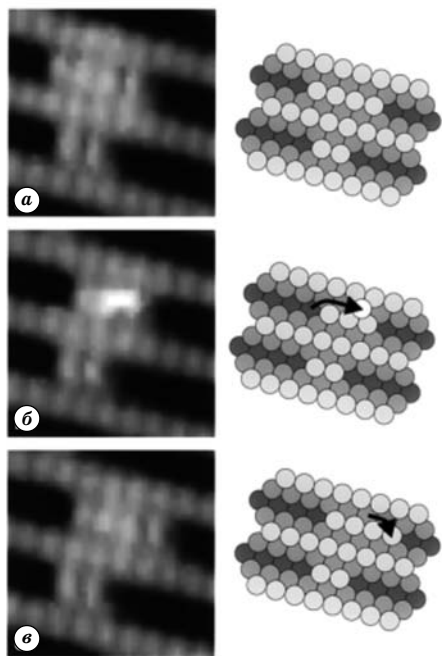


Рис. 5.78

СТМ-изображения, на которых зафиксирован момент перемещения цепочки, состоящей из 4 атомов Pt, вдоль канавки на поверхности Pt(110)-(1×2). Справа приведено схематическое изображение перемещения [301]

Механизмы перемещения кластеров могут быть различными. Одним из них может быть так называемая «чехарда». На рисунке 5.78 приведены СТМ-изображения, на которых удалось зафиксировать момент передвижения кластера, представляющего собой цепочку из 4 атомов Pt [301]. Она располагается в канавке на поверхности Pt(110)-(1×2). Видно, что атом, находившийся в конце цепочки, забирается на «спины» своих «коллег» и по ним перемещается в начало. В результате цепочка смещается на одну постоянную решетки.

### 5.10.5.

#### ХИМИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИЯ

Наибольший интерес вызывает величина энергии активации ПД, определяющая температурную зависимость коэффициента диффузии. Для решения практических задач, связанных с массопереносом вдоль поверхности, необходимо знание химических (далее это прилагательное будет опускаться) констант, поскольку именно они характеризуют темп переноса вещества.

В случае большого количества частиц становятся существенными коллективные передвижения частиц вдоль поверхности. При наличии неодно-

констант ПД зависит от формы стабильных кластеров. Например, атомы Pt на поверхности Rh(100) формируют стабильные кластеры в виде цепочек при количестве атомов до 5 включительно (см. рис. 5.77б) [300]. Причем  $Q$  димера практически совпадает с  $Q$  одиночного атома. Кластеры, состоящие из 3, 4 и 5 атомов, имеют практически одинаковую энергию активации ПД. При увеличении количества атомов изменяется стабильная форма кластера, он приобретает более компактный вид. Одновременно резко увеличивается  $Q$ . В случае кластеров Rh на той же подложке зависимость от размеров имеет еще более интересную форму (рис. 5.77а). Имеются максимумы и минимумы. Максимальную энергию  $Q$  имеют кластеры, имеющие компактную форму. При добавлении к ним дополнительного атома уменьшается величина энергии активации. По-видимому, перемещение дополнительных атомов вдоль кластера не требует больших энергий активации, что способствует их диффузии.



родного покрытия движение становится направленным. В общем случае поток частиц  $J$  может быть выражен с помощью следующего соотношения:

$$J = L \left[ (\text{grad } \mu)_T + \frac{Q}{T} \text{grad } T \right], \quad (5.10.5)$$

где  $\mu$  — химпотенциал;  $Q$  — энергия активации ПД;  $L$  — феноменологический параметр переноса. В одномерном случае и если  $T = \text{const}$ , имеем:

$$J = L \frac{\partial \mu}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial x} \equiv -D_c \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (5.10.6)$$

где  $n$  — концентрация адчастиц;  $x$  — координата вдоль поверхности, а величина  $D_c$  — коэффициент химической диффузии. Это первое уравнение Фика. Следует еще раз подчеркнуть, что в общем случае коэффициент химической диффузии отличается от коэффициента траекторной диффузии. Между ними имеется связь, но она имеет сложный характер.

Из (5.10.6) легко получить второе уравнение Фика, которое устанавливает связь между изменением концентрации со временем и распределением ее в пространстве:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_c \frac{\partial n}{\partial x} \right). \quad (5.10.7)$$

В случае, если коэффициент диффузии не зависит от концентрации адсорбата и, следовательно, от координаты,  $D_c$  можно вынести за знак производной:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (5.10.8)$$

Уравнение в частных производных может быть сведено к уравнению от одной переменной, если воспользоваться подстановкой Больцмана:

$$\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}. \quad (5.10.9)$$

Частные производные легко вычисляются:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= \frac{dn}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = \left( -\frac{x}{2t^{3/2}} \right) \frac{dn}{d\lambda} = -\frac{\lambda}{2t} \frac{dn}{d\lambda}, \\ \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{dn}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right) = \frac{1}{\sqrt{t}} \left( \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right) = \frac{1}{t} \frac{d^2 n}{d\lambda^2}. \end{aligned} \quad (5.10.10)$$

В результате получаем следующее уравнение:

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dn}{d\lambda} = D_c \frac{d^2 n}{d\lambda^2}, \quad (5.10.11)$$

решение которого уже не вызывает затруднений. Если задать начальное распределение концентрации адсорбата по поверхности в виде ступеньки:

$$t = 0, \quad \begin{cases} n = n_0 & \text{для } x < 0, \\ n = 0 & \text{для } x > 0, \end{cases} \quad (5.10.12)$$

то получаем

$$n(x) = \frac{n_0}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_C t}} \right) \right], \quad (5.10.13)$$

где

$$\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-\xi^2) d\xi \quad (5.10.14)$$

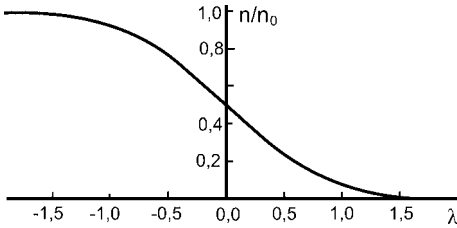


Рис. 5.79  
Зависимость распределения  
концентрации от параметра  $\lambda$ ,  
рассчитанная по (5.9.11)

— табулированная функция, которую называют функцией или интегралом ошибок. Если построить зависимость  $n(\lambda)$ , то получится кривая, которая приведена на рисунке 5.79. Из полученного выражения следует, что в любой момент времени  $t > 0$  концентрация адсорбата в точке  $x = 0$  не изменяется и  $n(x = 0) = n_0/2$ .

Можно показать, что коэффициент диффузии  $D_C$  связан с частотой «результативных» прыжков  $\Gamma(n)$ :

$$D_C(n) = \frac{\Gamma(n)\lambda^2}{2\alpha_1} \left[ \frac{\partial \left( \frac{\mu}{kT} \right)}{\partial (\ln n)} \right]_T, \quad (5.10.15)$$

где  $\lambda^2$  — среднеквадратичная длина прыжка;  $\alpha_1$  — размерность диффузии, а выражение в квадратных скобках называют термодинамическим множителем. Величина  $\Gamma(n)$  может быть рассчитана из следующего выражения:

$$\Gamma(n) = v_0 \exp \left( \frac{\Delta S}{k} \right) \exp \left( - \frac{Q}{kT} \right), \quad (5.10.16)$$

где  $\Delta S$  — изменение энтропии при переходе частицы из адсорбированного в возбужденное. П. Шьюманом было показано, что в случае невзаимодействующих частиц электрохимический потенциал для ленгмюровского адсорбата может быть выражен через энергию адсорбции частицы [302]:

$$\mu = \mu_0 + l_0 + kT \ln [n/(n_0 - n)], \quad (5.10.17)$$

где  $\mu_0$  — некоторая постоянная;  $n_0$  — концентрация адсорбата в монослое. Это позволяет получить зависимость коэффициента диффузии от концентрации в виде

$$D_C(n) = \frac{\Gamma(n)\lambda^2}{2\alpha_1} \left[ \frac{n_0}{n_0 - n} + \frac{n}{kT} \frac{\partial l_0(n)}{\partial n} \right]. \quad (5.10.18)$$

С экспериментальной точки зрения по-прежнему удобно описывать коэффициент химической ПД при помощи уравнения Аррениуса:

$$D_C(n) = D_{0C} \exp \left( - \frac{Q}{kT} \right), \quad (5.10.19)$$

где  $D_{0c}$  — постоянная химической диффузии, для которой, используя (5.10.16) и (5.10.17), имеем

$$D_{0c}(n) = \frac{v_0 \lambda^2}{2\alpha_1} \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \left[ \frac{n_0}{n_0 - n} + \frac{n}{kT} \frac{\partial l_0}{\partial n} \right]. \quad (5.10.20)$$

Наиболее простой вид это выражение принимает для случая малых концентраций адсорбата ( $n \rightarrow 0$ ):

$$D_{0c}(n) = \frac{v_0 \lambda^2}{2\alpha_1} \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right). \quad (5.10.21)$$

Но даже в последнем случае расчеты величины  $D_{0c}$  наталкиваются на серьезные трудности. Большая часть входящих в уравнение величин не поддается экспериментальному определению, приходится пользоваться полуэмпирическими оценками. Большинство авторов постулирует, что длина прыжка не превышает расстояния между ближайшими адцентрами. Это означает, что при ПД по хорошо упорядоченной поверхности  $\lambda = a$ , где  $a$  — постоянная решетки, и обычно соответствует  $\sim 3 \text{ \AA}$ . Если положить величину  $\Delta S = 0$  (теоретические оценки этой величины за небольшим исключением отсутствуют) и использовать  $v_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , то для постоянной диффузии имеем:  $D_{0c} \sim 10^{-2} \dots 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ . Однако предположение ни теоретически, ни экспериментально не обосновано.

Подавляющее большинство результатов для химической ПД получено методами автоэлектронной микроскопии. В этом случае подложкой является

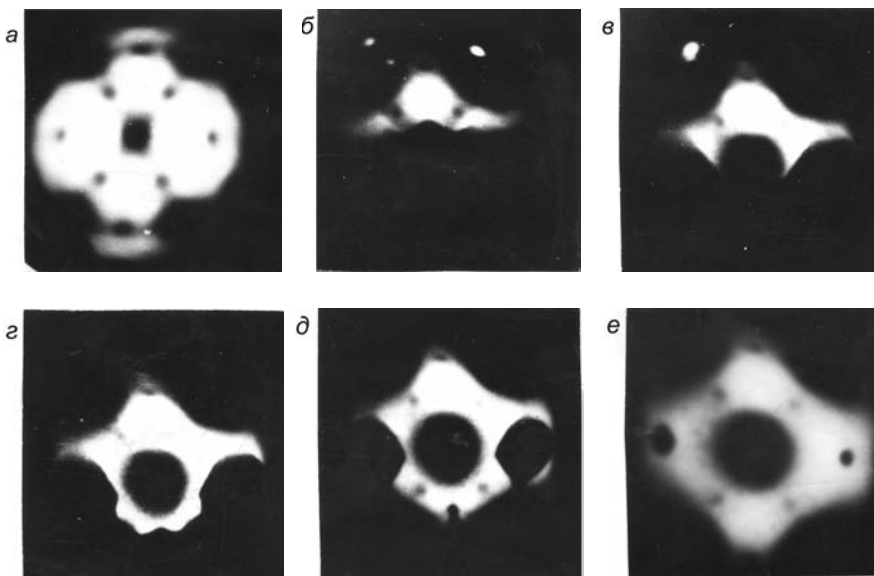


Рис. 5.80

Поверхностная диффузия титана по вольфраму:

*a* — чистый вольфрам; *b* — пленка титана напылена на верхнюю часть острия; *в-е* — последовательные стадии диффузии титана [303].

острие, на которое сбоку наносится адсорбат. При такой геометрии адсорбат покрывает только часть поверхности. При прогреве вследствие наличия градиента концентрации адсорбат распространяется вдоль поверхности, стремясь образовать равномерное покрытие. На рисунке 5.80 приведены автоэмиссионные изображения, полученные при диффузии титана по вольфраму [303]. Участок, на котором происходит адсорбция при напылении, хорошо виден из-за различия в работах выхода чистой и покрытой адсорбатом поверхностей (рис. 5.80б). При нагревании подложки граница между чистой областью и областью, покрытой адсорбатом, перемещается (рис. 5.80в–е). Измеряя время, необходимое для смещения адслоя на некоторое, заранее выбранное расстояние  $\Delta x$  (например, между расположениями границ адслоя на рис. 5.80г и д), можно определить коэффициент диффузии:

$$D_C = \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t}, \quad (5.10.22)$$

где  $\Delta t$  — время, необходимое для такого перемещения. Измерения при разных температурах позволяют определить энергию активации поверхностной диффузии  $Q$  и постоянную диффузии  $D_{0C}$ .

#### 5.10.5.1.

#### АНИЗОТРОПИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ

Скорость перемещения адслоя вдоль поверхности острия, форма которого близка к полусферической, зависит от атомного строения поверхности. Наибольшая скорость перемещения наблюдается на гранях (110) и в направлениях от (110) к (121), меньше на областях (111). Наиболее затруднена миграция в области, примыкающей к грани W(001). Это хорошо видно на приведенных фотографиях: слой адсорбата появляется на них в последнюю очередь. Нередко для получения равномерного покрытия в этой области требуется заметное увеличение температуры. Это проявляется и в величинах энергии активации ПД.

Гораздо меньшее влияние на анизотропию ПД по острию оказывают индивидуальные свойства адсорбированных частиц. Соотношение между скоростями движения слоя на разных участках острия качественно одинаково, о чем можно судить по сходству изменения автоэмиссионных изображений в ходе миграции адсорбата по острию. Причем это наблюдается для таких качественно разных адсорбатов, как щелочные или щелочноземельные металлы, переходные металлы, лантаноиды и др.

Такое поведение соответствует результатам, полученным при изучении траекторной диффузии. К аналогичному выводу можно прийти и на основании исследований ПД по ступенчатым поверхностям. В большинстве случаев энергия активации возрастает с увеличением плотности ступеней и существенно больше поперек ступеней, нежели вдоль них.

Однако имеется ряд данных, показывающих, что уменьшение  $Q$  с увеличением атомной плотности грани не является общим свойством. Так, оказалось, что  $Q$  атомов W и даже K по грани (112) W существенно ниже, чем по

(011) [304]. Аналогичные результаты были получены при исследовании ПД Ag по вицинальным поверхностям, примыкающим к Ge(111) [305], в случае которых наибольшая скорость перемещения адсорбата наблюдалась при движении по ступенчатым граням.

## 5.10.5.2.

## КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПД

Эксперименты показали, что миграция адсорбатов по поверхности зависит от концентрации адатомов. Это хорошо заметно даже визуально по автоэмиссионному изображению. При малых концентрациях адсорбата в большинстве случаев перемещение слоя идет с диффузной границей, контраст между изображением чистых участков подложки и тех, на которых уже появился вследствие ПД адсорбат, в автоэлектронном микроскопе мал. При больших же концентрациях, напротив, наблюдается четкая, резкая граница, свидетельствующая о резком изменении концентрации адсорбата на границе мигрирующего слоя. Этот случай и приведен на рисунке 5.80.

Измерения констант ПД подтверждают наличие такой зависимости. В качестве одного из примеров на рисунке 5.81 приведены зависимости  $Q(\theta)$  для ПД Ti по двум направлениям на поверхности W-острия [303]. Видно, что хотя исследования проводились на переходных участках от одной плотноупакованной грани к другой, т. е. не имеющих идеальной монокристаллической структуры, и, следовательно, получаемые результаты должны быть усредненными, наблюдается резко выраженный немонотонный характер изменения  $Q$ . Форма приведенных зависимостей характерна для многих систем.

При малых концентрациях адсорбата обычно наблюдается небольшое уменьшение  $Q$  с увеличением  $l$ . Имеются две возможности объяснить такое поведение. Одна основана на электростатической модели. Адаомы на поверхности твердого тела находятся в асимметричных условиях, что приводит к наличию у них заряда или дипольного момента. В результате появляется

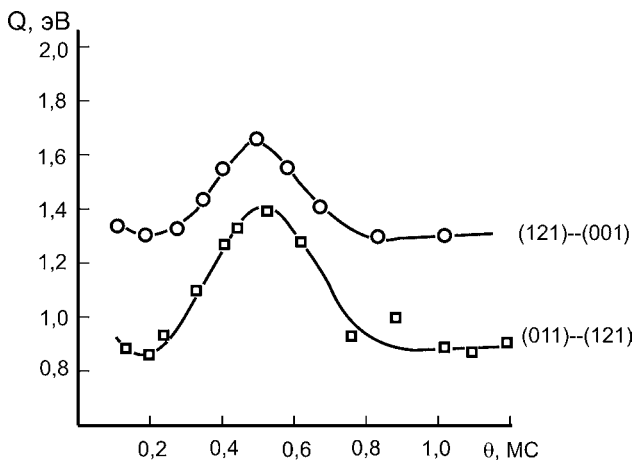


Рис. 5.81  
Зависимость  $Q$  от  
концентрации атомов Ti  
при ПД по W [303]

диполь-дипольное отталкивание, облегчающее перемещение адчастиц. Увеличение концентрации таких диполей приводит к усилению поля, что может привести к уменьшению энергии активации ПД.

Другое объяснение было предложено Р. Гомером, Р. Уортманом и Р. Ланди [306]. Поверхность, даже в пределах одной монокристаллической грани, неоднородна: имеются энергетически менее выгодные и более выгодные места-ловушки. При малых концентрациях адсорбата все адатомы могут быть захвачены ловушками, и их дальнейшее перемещение становится возможным лишь в том случае, если температура достаточна для их высвобождения из центров захвата. Избыточные атомы более подвижны, что приводит к уменьшению  $Q$  по мере роста  $\theta$ . Движение слоя подчиняется обычному уравнению Фика, что обуславливает плавное, без каких-либо особенностей изменение концентрации на границе адслоя. Последнее выражается в миграции с диффузной границей. Однако обычно исследования ПД проводятся при довольно значительных концентрациях адатомов ( $\theta > 0,1$ ), и это заставляет сомневаться в эффективности «ловушечной» модели ПД. Необходимо слишком большое число дефектов, сравнимое с общим количеством поверхностных атомов. Их повышенная концентрация непременно сказалась бы на возможности существования упорядоченных разреженных структур, таких как  $c(6 \times 2)$ ,  $(1 \times 7)$  и др.

При дальнейшем увеличении концентрации адсорбата наблюдается существенное возрастание  $Q$ . Изменение энергии ПД слишком велико, чтобы его можно было объяснить уменьшением диполь-дипольного взаимодействия, тем более что мощность двойного слоя  $\mu \cdot n$  в этом интервале покрытий продолжает возрастать. Скорее всего, повышение  $Q$  вызвано латеральным взаимодействием адатомов. Наконец, при концентрации, приближающейся к монослойной, величина  $Q$  уменьшается и приближается к величине энергии активации самодиффузии адсорбата. При ПД большинства металлов энергии миграции первого и последующих слоев различаются незначительно. Это можно рассматривать как свидетельство металлического характера связи при адсорбции металла на металле. Близость энергии адсорбции к теплоте сублимации и обуславливает слабое изменение  $Q$  при  $\theta > 1$ .

Качественно концентрационную зависимость  $Q$  с максимумом удалось объяснить М. Боукеру и Д. А. Кингу [307], [308], используя модель со знакопеременным взаимодействием между адатомами. Предполагая, что существует отталкивание между ближайшими соседями и притяжение к следующим по удаленности, им удалось воспроизвести зависимость  $Q(n)$ , наблюдавшуюся при ПД кислорода по вольфраму. Более строгие теоретические расчеты, проведенные с использованием метода Монте-Карло, позднее подтвердили основные результаты Боукера и Кинга. К сожалению, модель выглядит несколько искусственной, а кроме того, из-за недостаточного знания законов латерального взаимодействия приходится использовать значительное число подгоночных параметров. Это лишает теорию возможности предсказания.

ПД неметаллических адсорбатов (газов и полупроводников) существенно отличается от ПД атомов металлов. Так, H, O, N, CO, Ge, SiO, Si даже при

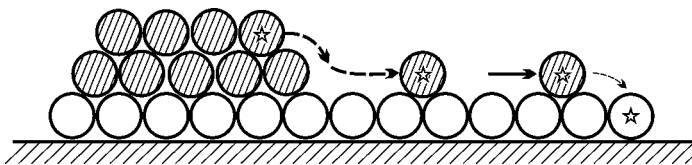
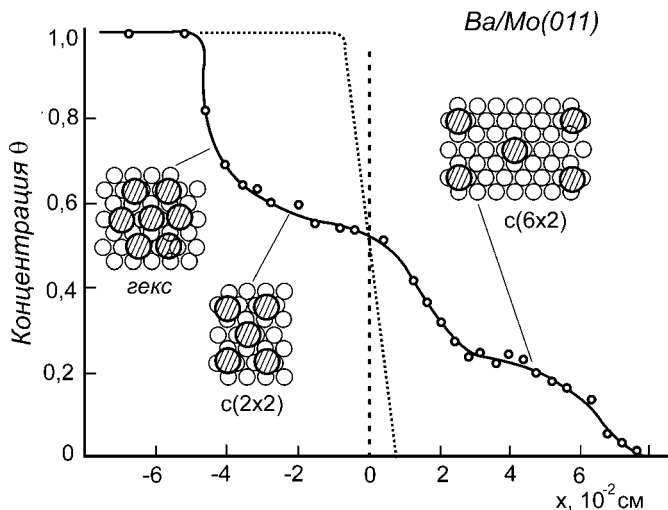


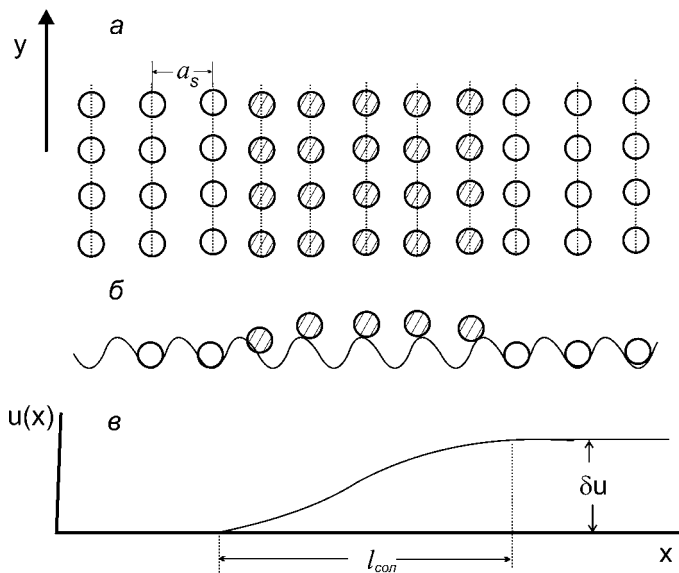
Рис. 5.82  
Механизм «разворачивающегося ковра»

малых концентрациях мигрируют с резкой границей, пока имеющегося материала достаточно для образования сплошного слоя [309]. В дальнейшем перемещение адсорбата прекращается, и оно может быть возобновлено в двух случаях. Одним является значительное повышение температуры. Тогда начинается так называемая высокотемпературная миграция, для которой характерны все черты обычной ПД. Другой возможностью является пополнение адсорбированного вещества, что также приводит к продвижению границы слоя. Особенностью таких систем является сильное различие в энергиях активации ПД первого и второго монослоев, что свидетельствует о явном различии характера взаимодействия адатомов с подложкой и между собой. Это позволило Гомеру с сотр. [306] предложить механизм перемещения пленки, который получил название «разворачивающегося ковра». При конденсации адсорбата образуется многослойное покрытие, атомы которого находятся в различных условиях (рис. 5.82). Атомы первого, наиболее близкого к поверхности адсорбента слоя связаны сильными химическими силами с подложкой. Отрыв адатома от такого слоя и перемещение его вдоль поверхности требует затраты большой энергии. Атомы же второго и последующих слоев связаны значительно слабее и обладают высокой подвижностью. Доходя до края первого слоя, они захватываются на ближайших адцентрах поверхности металла, смещая тем самым границу адсорбированного слоя. При таком механизме предполагается, что образующееся покрытие представляет собой сплошной слой моноатомной, а в наиболее шероховатых местах и более толщины. Пассивность получающихся пленок по отношению к адсорбции кислорода и активных остаточных газов поддерживает такую картину.

Автоэмиссионная микроскопия позволяет получить данные, относящиеся к участкам с невысокой работой выхода, которые на полусферическом острие являются переходными между плотноупакованными гранями. Поэтому они имеют усредненный характер. Использование других методик предоставляет возможность исследовать ПД на монокристаллических поверхностях больших размеров. Они показывают, что имеется ряд интересных особенностей. На рисунке 5.83 приведено распределение концентрации атомов Ва вдоль поверхности Mo(110), которое получается после диффузии на границе моноатомной полоски [310], [311]. Очевидно наличие резких перепадов концентрации на границе диффундирующего слоя. Полученное распределение резко отличается от предсказываемого уравнением Фика (см. рис. 5.74). «Террасы» на приведенной зависимости соответствуют концентрациям адсорбата, отвечающим упорядоченным структурам для этой



**Рис. 5.83**  
Профиль концентрации атомов Ва на поверхности  $\text{Mo}(110)$ . Указана структура, характерная для отдельных участков зависимости. Штриховая линия — первоначальное распределение [311]



**Рис. 5.84**  
Солитон представляет собой область, в которой существует «сбой» в расположении атомов:  $a$  — расположение атомов в области солитона (вид сверху);  $b$  — положение атомных рядов относительно потенциального рельефа;  $v$  — смещение атомов  $u(x)$  от равновесного для данной структуры положения;  $\delta u$  — полное смещение атомов,  $l_{\text{сол}}$  — длина солитона.

системы. Такого рода взаимосвязь проявляется и в случае других систем, для которых проводились аналогичные, к сожалению, немногочисленные, исследования. Корреляция между скоростью ПД и структурой имеет место, несмотря на то что при температурах, необходимых для ПД, дальний порядок, судя по ДМЭ, нарушен. Такое сопоставление результатов по ПД с исследованиями структур адсорбированных пленок позволило авторам прийти к заключению, что повышенной подвижностью обладают избыточные по отношению к упорядоченным структурам адатомы.

Для объяснения такого движения был предложен *солитонный механизм* [312]. Атом, попадая в область, занятую структурно упорядоченной пленкой, создает область механического напряжения — *солитон* (рис. 5.84).



Вследствие энергетической невыгодности такого состояния система стремится избавиться от него путем перемещения дефекта к краю пленки, что и приводит к смещению границы. Такой механизм позволяет объяснить наличие резкой границы при диффузии слоя по поверхности, причем даже в случае небольших ( $\theta < 1$ ) покрытий.

### 5.11. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ. КАТАЛИЗ

При адсорбции частиц на поверхности нередко имеет место образование новых соединений или их трансформация. Реакции представляют собой сложные процессы, которые протекают в различных формах. Ситуация осложняется тем, что поверхностные атомы могут иметь валентность, отличающуюся от обычной. Кроме того, связь может устанавливаться с различным числом атомов, на нее сильное влияние могут оказывать соседние частицы, как из первой, так и из последующих координационных сфер, важна роль электронной структуры, которая может значительно отличаться от структуры изолированных частиц. Все это может приводить к необычному ходу реакций и образованию соединений, не встречающихся в иных условиях. В простейшем случае концентрирование частиц на поверхности приводит к увеличению вероятности их столкновений друг с другом по сравнению с газовой фазой. Одно это способно увеличить скорость реакции.

Одним из наиболее широко распространенных химических процессов на поверхности является диссоциация. Она происходит при активированной адсорбции. Зависимость энергии взаимодействия для этого случая уже рассматривалась выше (рис. 5.2). Молекула может быть захвачена в потенциальную яму, вызываемую силами физического взаимодействия с поверхностью и расположенную на сравнительно большом удалении от поверхности. В дальнейшем она может диссоциировать на части, каждая из которых связывается с поверхностью силами химической природы, что приводит к выигрышу энергии адсорбционной системы. Для этого молекула должна получить энергию, достаточную для преодоления активационного барьера. О наличии активационного барьера свидетельствует целый ряд экспериментальных фактов. На рисунке 5.85 приведены зависимости от экспозиции при различных температурах подложки количества адсорбированного азота на гранях (100) и (111) железа [313]. Экспозиция выражена в ленгмюрах (Л); 1 Л — количество частиц, поступающих на поверхность за одну секунду при давлении газа в системе, равном  $10^{-6}$  мм рт. ст. В обоих случаях увеличение температуры подложки приводит к увеличению количества адсорбированных частиц. Это отличается от поведения при неактивированной адсорбции, при которой рост температуры не сказывается на количестве прибывающих частиц, но должен приводить к увеличению потока десорбируемых. В результате при повышении температуры должна уменьшаться концентрация адсорбата. Приведенные на рисунке зависимости демонстрируют еще одну важную особенность — зависимость от атомарного

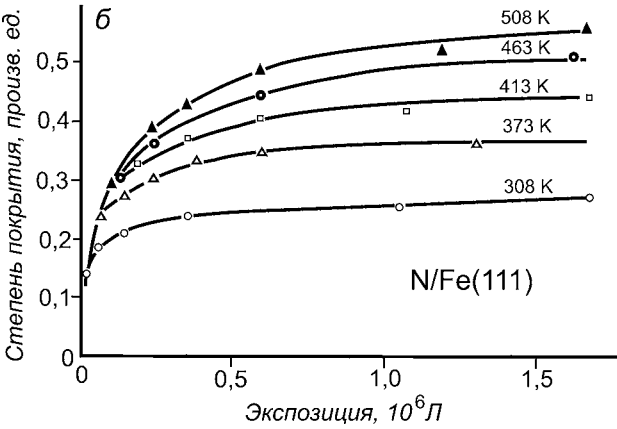
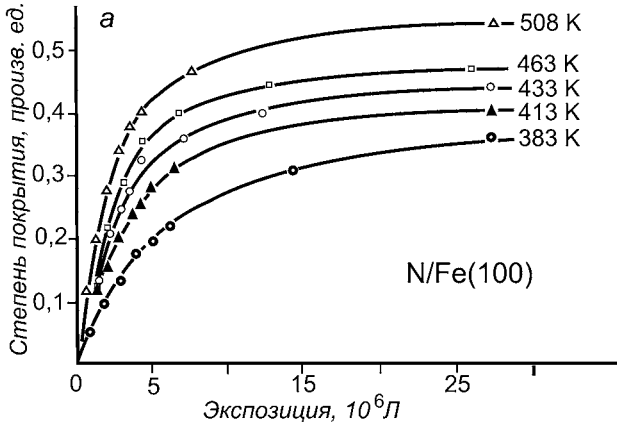


Рис. 5.85  
Зависимость концентрации азота на грани (100) (а) и (111) (б) железа от времени. Следует обратить внимание на резкое различие масштабов по оси абсцисс [313]

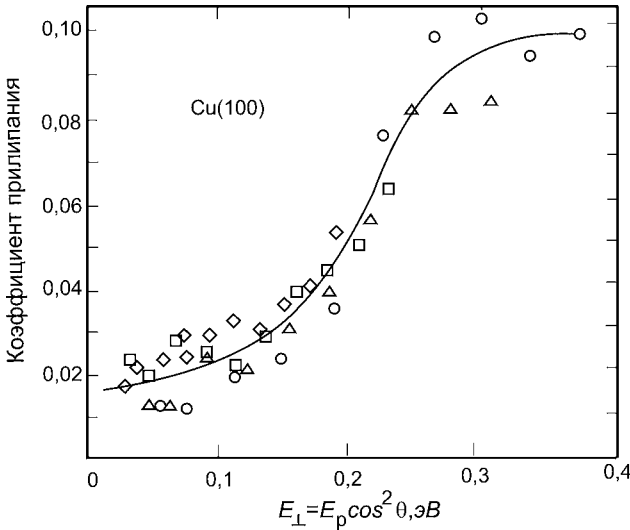


Рис. 5.86  
Зависимость коэффициента прилипания от энергии молекул водорода по нормали к поверхности [314]

строения поверхности. На грани (100), которую у *оцк*-кристаллов можно отнести к плотноупакованным, адсорбция азота идет медленнее, чем на сравнительно рыхлой грани (111). Поэтому для удобства изображения приходится использовать разные масштабы на оси абсцисс.

В качестве другого примера можно привести зависимость коэффициента прилипания молекул водорода от скорости по нормали к поверхности  $\text{Cu}(100)$  (рис. 5.86) [314]. Увеличение ее приводит к росту вероятности преодоления активационного барьера, что проявляется в величине коэффициента прилипания.

В случае адсорбции той же молекулы водорода на  $\text{W}(100)$  поведение другое — коэффициент прилипания возрастает с уменьшением энергии подлетающей молекулы [315]. Это объясняют уменьшением скорости вращения молекул — *эффектом стиринга (steering)*, который заключается во влиянии ориентации молекулы на вероятность диссоциации [316]. Вероятность прилипания зависит не только от того, к какому месту приближается молекула, но и как она ориентирована в пространстве. Например, если ось молекулы водорода располагается перпендикулярно поверхности, то при подходе к месту «сверху» она встречает барьер, приближающийся к бесконечности, и адсорбироваться не может. Если же она ориентирована вдоль поверхности, то активационный барьер отсутствует во всех возможных адместах — сверху, в мостиковой позиции, в углублении между тремя атомами.

Адсорбция молекул происходит в несколько стадий. Сначала частица адсорбируется физически, в состояние, которое называют *предхемосорбционным* или просто *предсостоянием (precursor state)*. Затем, наряду с возможностью десорбции, молекула может диссоциировать на части, которые уже прочно связываются с поверхностью (хемосорбируются).

На рисунке 5.87 приведены рассчитанные контуры *поверхностей потенциальной энергии (potential energy surfaces, PES)* от расстояния до поверхности  $h$  и расстояния между атомами  $d$  для случая диссоциативной

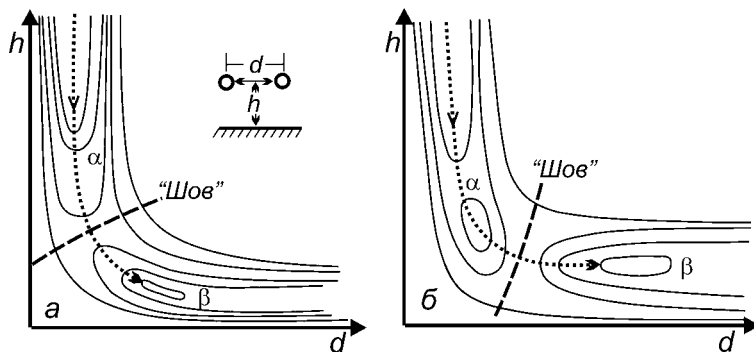


Рис. 5.87

Диаграмма поверхностей потенциальной энергии от расстояния до поверхности  $h$  и расстояния между атомами  $d$ :

*a* — диссоциация происходит во «входном» канале; *б* — в «выходном»; кривая точками — оптимальная траектория реакционного пути.

хемосорбции двухатомной молекулы. На зависимости имеется два минимума —  $\alpha$ , соответствующий физадсорбции, и  $\beta$ , отвечающий хемосорбционному состоянию. В зависимости от свойств адсорбирующейся молекулы и подложки возможны 2 варианта. При первом диссоциация происходит во «входном» канале, при практически неизменном расстоянии между атомами молекулы (рис. 5.87а). Во втором — в «выходном»: для диссоциации необходимо значительное увеличение межатомного расстояния (рис. 5.87б). Пунктирная линия (так называемый «шов») обозначает положение максимума потенциального барьера, который необходимо преодолеть частице для диссоциации.

При адсорбции по мере приближения молекулы к поверхности трансформируется электронная структура. На рисунке 5.88 приведено изменение энергетического положения уровней при адсорбции  $H_2$  на меди и на никеле [1], [317]. При взаимодействии молекулы с подложкой происходит снижение энергии уровня  $(1s^2)^*$ , соответствующего антисвязывающему состоянию в молекуле водорода. Когда оно оказывается ниже уровня Ферми, происходит заполнение уровня, связь в молекуле ослабевает и более выгодным становится атомарное состояние. При адсорбции на Cu молекула водорода диссоциирует в выходном канале, расстояния между атомами и поверхностью после диссоциации практически не изменяются (рис. 5.88а). Напротив, при адсорбции на никеле антисвязывающий уровень располагается ниже уровня Ферми уже при приближении к поверхности (рис. 5.88б), при практически неизменном расстоянии между атомами.

Способность твердых тел влиять на химические процессы широко используется в практической деятельности. Особое значение играет катализ.

*Катализ — изменение скорости химической реакции в присутствии веществ-катализаторов, многократно вступающих в промежуточное взаимодействие с участниками реакции, но неизменно восстанавливающих по окончании цикла свои свойства и состав.*

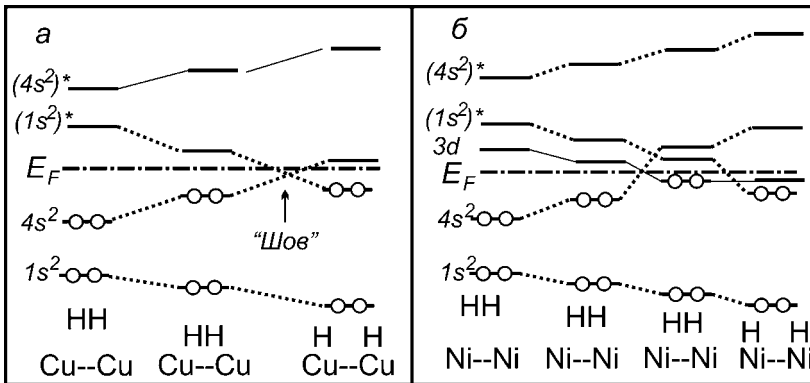
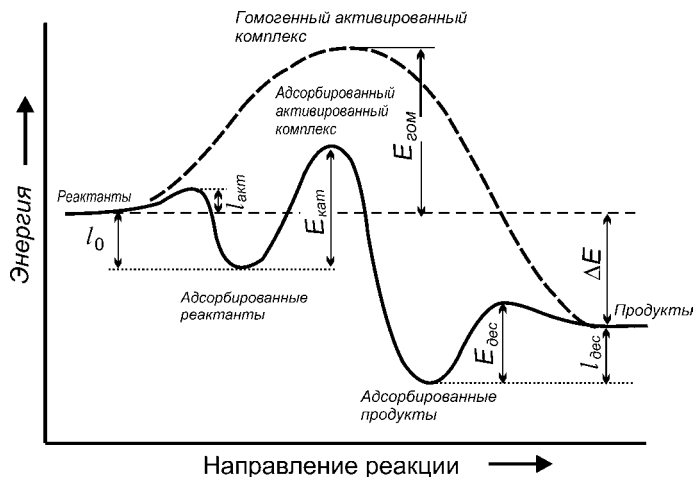


Рис. 5.88

Положение электронных уровней молекулы водорода и валентных состояний атомов меди (а) и никеля (б) при различных положениях водорода относительно поверхности металла [1]



**Рис. 5.89**  
Схематическое  
представление  
энергетики  
каталитической  
реакции

Энергетика реакции с участием катализатора схематически представлена на рисунке 5.89. В случае гомогенной реакции (например, в газовой фазе) для образования конечного продукта необходимо преодолеть высокий энергетический барьер (штриховая линия). При наличии твердотельного катализатора имеется ряд стадий. На первом этапе компоненты (или одна из них) должны адсорбироваться на поверхности, для чего во многих случаях требуется преодолеть активационный барьер  $I_{\text{акт}}$ . Далее реагирующие вещества должны сблизиться на малое расстояние друг с другом. На этой стадии важную роль играет ПД, скорость которой определяется коэффициентом диффузии. Затем происходит реакция с образованием продукта. Это также может потребовать преодоления активационного барьера  $E_{\text{кат}}$ . Важно, что высота барьера на лимитирующей стадии существенно меньше, чем в газовой фазе  $E_{\text{гом}}$ . Это означает, что реакция может иметь место при значительно более низкой температуре, при меньших энергетических затратах. Наконец, на последнем шаге продукты десорбируются, при этом поверхность твердого тела восстанавливает свои свойства, она готова к приему следующих частиц. При осуществлении каждого этапа необходимо преодоление активационного барьера. Заранее трудно предсказать, какая из стадий является лимитирующей скоростью процесса.

Несмотря на широкое применение каталитических реакций, во многих случаях механизм реакций, их промежуточные стадии и роль поверхности твердых тел до сих пор не установлены. Основными из предложенных механизмов каталитического действия являются два. Это *механизм по Ленгмюру — Хиншелвуду* и *механизм по Элею — Риделю*.

По механизму Ленгмюра — Хиншелвуда химическая реакция происходит между хемосорбированными частицами. Например, реакция между CO и O<sub>2</sub> осуществляется следующим образом:

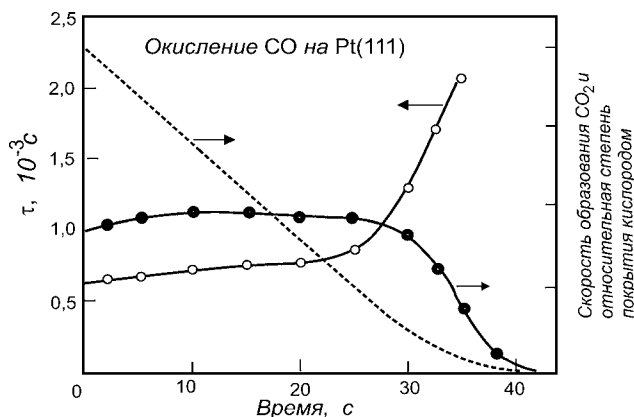


где  $\downarrow$  ( $\uparrow$ ) означает адсорбцию (десорбцию). То есть реагенты сначала адсорбируются на поверхности, затем, двигаясь по ней, встречаются друг с другом, образуют новое соединение, которое вследствие малой энергии связи с поверхностью десорбируется.

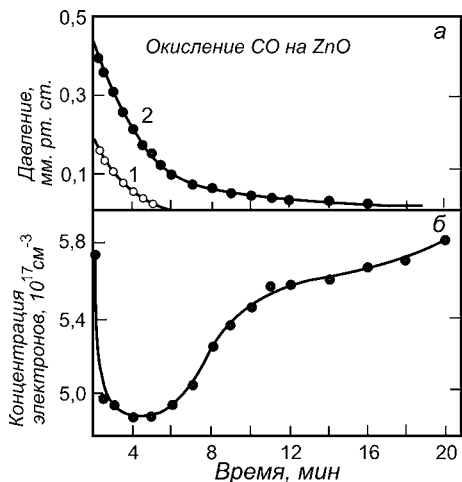
Механизм Элея — Ридела подразумевает несколько иную последовательность. В случае той же реакции CO с  $O_2$  она выглядит следующим образом:



В этом случае на поверхности находится только одна компонента. Реакция происходит тогда, когда к ней приходит из газовой фазы вторая составляющая.



**Рис. 5.90**  
Скорость образования  $CO_2$  (сплошные кружки), концентрация кислорода (пунктирная линия) на поверхности Pt(111) и время жизни CO (кружки) [318]



**Рис. 5.91**  
Зависимости давления CO и  $O_2$  при окислении CO (а) и концентрации электронов на поверхности ZnO (б). Парциальное давление: 1 —  $O_2$ ; 2 — CO [319]

Различие в механизмах отражается на скорости реакции и влиянии на нее различных параметров. На рисунке 5.90 приведены результаты, полученные при окислении CO на Pt(111) [318]. Скорость реакции определяется концентрацией адсорбированного кислорода. При ее уменьшении ниже некоторого значения резко падает скорость образования углекислого газа, одновременно столь же резко возрастает время жизни молекул CO. Такое поведение характерно в случае реакции по механизму Ленгмюра — Хиншелвуда.

По иному идет окисление CO на поверхности ZnO [319]. В этом случае наблюдается синхронное изменение давления CO и  $O_2$  в каталитической колонне (рис. 5.91). Такое поведение

характерно для механизма Элея — Ридела. Это подтверждается и зависимостью концентрации электронов в поверхностной области. При реакции с поверхности десорбируются отрицательно заряженные ионы, что приводит к обеднению электронами поверхностной области.

Активность катализатора характеризуют скоростью, с которой под его воздействием реакция приближается к химическому равновесию. Под *скоростью гетерогенной каталитической реакции*  $r$  между веществами  $A$  и  $B$  понимают соотношение

$$r = \frac{\text{Число прореагировавших молекул}}{\text{Время} \cdot \text{Площадь поверхности}}. \quad (5.11.3)$$

Используя уравнение Аррениуса, можно написать

$$r = K e^{-\frac{Q}{kT}} c_A^a c_B^b, \quad (5.11.4)$$

где  $Q$  — энергия активации лимитирующей стадии процесса;  $K$  — константа, не зависящая от температуры и площади;  $c_A$  ( $c_B$ ) — концентрация реагента  $A$  ( $B$ );  $a$  ( $b$ ) — порядок реакции по веществу  $A$  ( $B$ );  $a$  и  $b$  — константы, величина которых выбирается эмпирически.

Реакция происходит преимущественно на особых местах — *центрах* или *активных центрах*, в качестве которых могут выступать структурные особенности, примеси, дефекты, адатомы, кластеры и т. п. На рисунке 5.92 приведена зависимость скорости обменной реакции  $H_2-D_2$  на  $MgO$  от температуры [320]. На том же графике представлена и зависимость концентрации  $V$ -центров окраски. Видна синхронность изменения этих величин, что свидетельствует об активном участии дефектов этого типа в реакции.

Реакции могут быть *структурно-нечувствительными* и *структурно-чувствительными*. В первом случае скорость реакций не зависит от размера, формы и других физических характеристик кристаллитов, имеющих на поверхности катализатора, и пропорциональна общему числу атомов. В случае структурно-чувствительной реакции скорость зависит от морфологии и структуры поверхности. На рисунке 5.93 приведены скорости реакции азота с водородом, в результате которой образуется аммиак, на монокристаллических поверхностях железа [321]. Наименьшая скорость реакции наблюдается при использовании в качестве катализатора плотноупакованной грани (110). На более рыхлых поверхностях она значительно выше, особенно на (111) и (211). Низкая скорость реакции на (110), возможно, связана с тем,

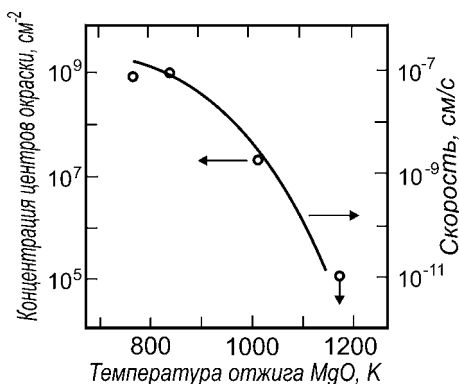


Рис. 5.92  
Зависимость скорости обменной реакции  $H_2-D_2$  на  $MgO$  и концентрации  $V$ -центров от  $T$  [320]

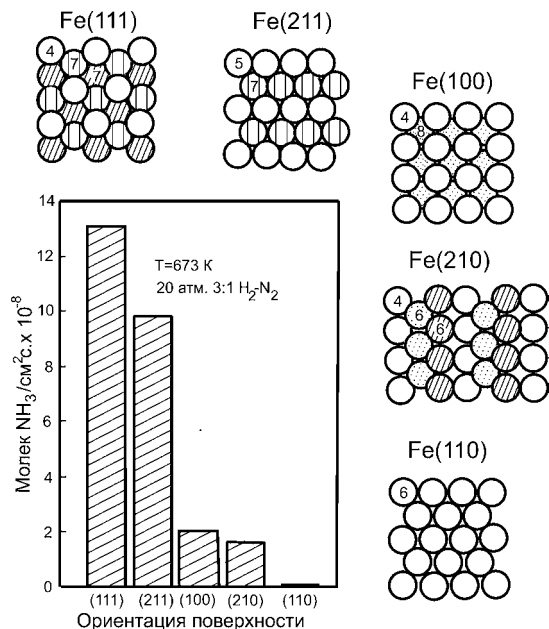


Рис. 5.93

Скорость синтеза аммиака на различных гранях железа. Цифры указывают координационное число в местах возможной адсорбции молекул [321]

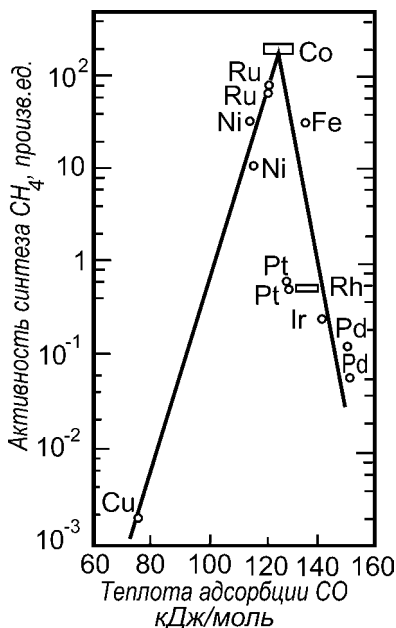


Рис. 5.94

Зависимость числа оборотов при синтезе CH<sub>4</sub> от энергии десорбции CO [322]

что плотная упаковка атомов не позволяет адсорбатам связываться с атомами второго и третьего слоя. Наличие на (111) мест с координационным числом 7 способствует высокой скорости реакции.

Еще одной характеристикой катализатора является *селективность*. Это величина, которая показывает, в какой степени он ускоряет реакцию образования одного или нескольких необходимых продуктов вместо ускорения других реакции. Так, например, в присутствии в качестве катализаторов окислов алюминия или тория реакция разложения этанола (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) идет с выделением этилена (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) и воды. Если в качестве катализаторов использовать серебро или медь, то образуются другие продукты: ацетальдегид (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>COH) и водород. Селективность зависит не только от свойств катализатора, но и от конкретных условий: давления, температуры, состава реакционной смеси и т. п.

Наконец, важной характеристикой катализатора является *число оборотов*, или *частота оборотов*. Оно равно числу молекул, прореагировавших на одном центре за единицу времени. Однако определение этой величины затруднительно в связи со сложностью экспериментального определения реального числа активных центров на поверхности.

Эффективность катализатора зависит от многих параметров. На рисунке 5.94 приведена зависимость активности различных металлов по отношению к реакции синтеза метана  $3\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  от энергии адсорбции



молекул CO [322]. Видно, насколько существенно энергия связи CO с поверхностью. При низкой энергии эффективности не велика вследствие малого времени пребывания CO на поверхности. С другой стороны, при высокой энергии связи с поверхностью концентрация молекул CO на поверхности оказывается слишком большой, их слой блокирует адсорбцию водорода. Это также снижает эффективность катализатора. Оптимальным катализатором является такой, у которого энергия связи с CO имеет промежуточное значение.

Сильное влияние на эффективность оказывает электронная структура катализаторов. Именно электронное взаимодействие определяет состояние и реакционную способность компонентов. На рисунке 5.95 приведена зависимость активности различных металлов по отношению к синтезу аммиака от заполнения  $d$ -зоны. Оптимальными являются металлы, у которых она заполнена наполовину. Высокая активность таких элементов, как железо, кобальт, связана с неполным заполнением  $d$ -зоны. Но если образовать сплав этих металлов с атомами щелочных металлов, то каталитическая активность резко упадет. Атомы щелочных металлов легко отдают электроны, что приводит к заполнению  $d$ -зоны [323].

На скорость химических реакций могут оказывать влияние примеси. В зависимости от свойств адатомов возможно как увеличение эффективности — *промотирование*, так и уменьшение — *отравление*. На рисунке 5.96а приведены зависимости скорости образования аммиака от концентрации атомов щелочных металлов. Видно, что чем более «электроположителен» примесный атом, тем сильнее их влияние. Скорость может увеличиваться в десятки раз. Но имеется оптимальная концентрация, при превышении которой начинает сказываться блокирование поверхности, что снижает вероятность встречи молекул азота и водорода.

Присутствие электроотрицательных атомов приводит к снижению скорости реакции. На рисунке 5.96б приведены зависимости скорости образования метана от концентрации атомов серы и фосфора. Долей монослоя достаточно для замедления реакции на порядки.

Наличие на поверхности адатомов в заряженном состоянии приводит к изменению высоты активационного барьера, который должен быть преодолен для диссоциации адсорбирующихся молекул. Положительно заряженные атомы щелочных металлов приводят к возникновению поля, по-

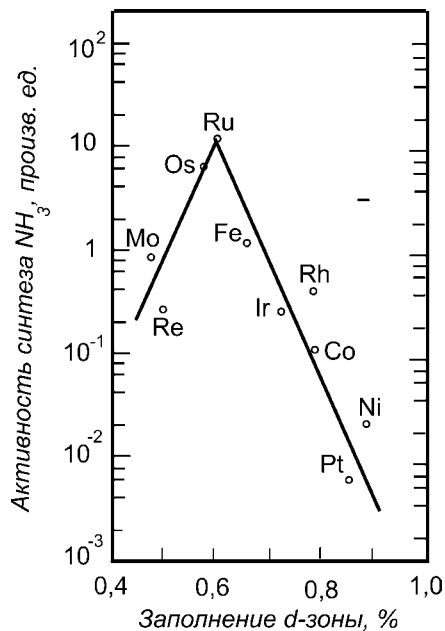


Рис. 5.95  
Зависимость эффективности катализатора от заполнения  $d$ -зоны [1]

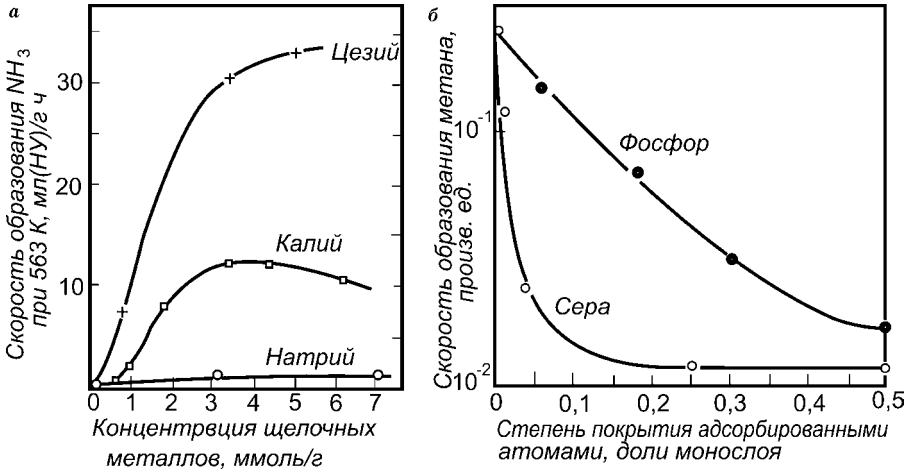


Рис. 5.96

Зависимости скорости каталитических реакций от концентрации примесей [1], [324]:  
 а — промотирование реакции образования аммиака атомами щелочных металлов; б — отравление катализатора при образовании метана атомами фосфора и серы.

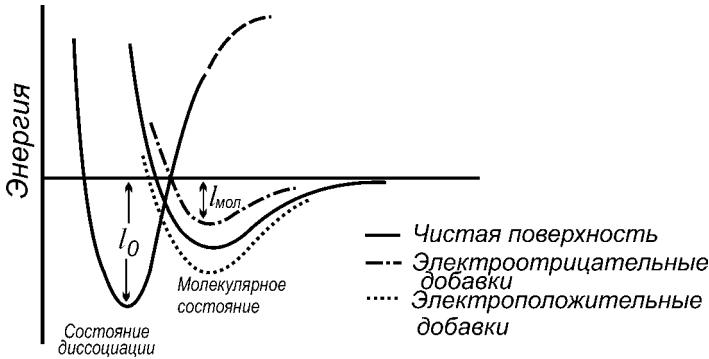



Рис. 5.97

Адсорбция электроположительных атомов приводит к понижению активационного барьера между предхемосорбционным и основным (диссоциированным) состояниями. Электроотрицательные атомы вызывают противоположный эффект

нижающего энергию молекул в предхемосорбционном состоянии. Это, в свою очередь, снижает активационный барьер, облегчает переход в диссоциированное состояние (рис. 5.97). Действие электроотрицательных атомов противоположно. Они увеличивают активационный барьер, замедляя тем скорость реакции.



## ГЛАВА ШЕСТАЯ

# ТОНКИЕ ПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

**В** современной технике тонкие пленки играют особую роль. Причины очевидны. Действительно, если имеем обычный массивный полупроводниковый прибор, например диод или транзистор, то ясно, что полезная их часть сосредоточена в узком слое  $p-n$ -перехода. Остальная часть объема является балластом, только снижающим коэффициент полезного действия прибора. Поэтому центральное направление развития полупроводниковой электроники связано с уменьшением габаритов приборов. Широкие перспективы в этом отношении открывает использование пленочных структур с толщиной слоев в доли микрона. В частности, в последние годы приобрели большой размах работы по молекулярно-лучевой эпитаксии, позволяющей создавать совершенные пленки заданного состава и структуры, следовательно, обладающие заданными физико-химическими свойствами. Для формирования пленок крайне важным является начальный этап, задающий направление процессам роста.

### 6.1. МЕХАНИЗМЫ РОСТА ПЛЕНОК

Формирующиеся на подложке пленки находятся в состоянии далеко от термодинамического равновесия. Морфология пленок определяется кинетикой роста, зависящей как от внешних условий (температура подложки, величина потока адсорбирующихся частиц, качество поверхности и т. п.), так и от особенностей взаимодействия частиц с поверхностью и друг с другом.

За последнее время проведено большое количество экспериментальных исследований, посвященных изучению процессов формирования пленок. Полученные результаты позволили установить, что существуют следующие три механизма роста пленок.

1. *Послойный рост, или рост по механизму Франка — ван-дер-Мерве (FM, Frank — van der Merve) (рис. 6.1a).* Рост пленки происходит последовательно, слой за слоем. Появление частиц в следующем слое возможно

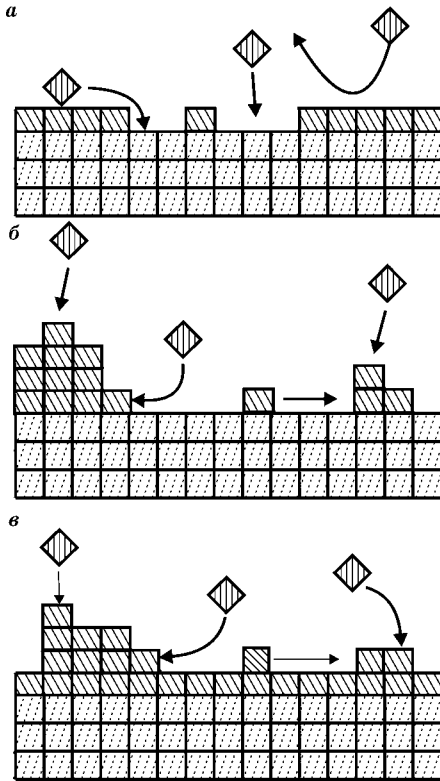


Рис. 6.1

Механизмы роста пленки:

*a* — послойный рост; *б* — островковый рост;  
*в* — по механизму Странски — Крастанова.

только при условии полного завершения предыдущего. Это оптимальный для практических приложений механизм роста, поскольку позволяет получить пленки с достаточно крупными блоками, имеющими определенное кристаллографическое строение и, следовательно, физико-химические свойства.

2. Другой, диаметрально противоположный механизм роста получил название *островкового* или *роста по Фольмеру — Веберу* (VW, Volmer — Weber) (рис. 6.1б). Его характерной особенностью является образование зародышей уже при малых концентрациях адсорбата, которые по мере роста количества адатомов при первой же возможности стремятся объединиться и образовать кластеры или же присоединиться к уже существующим. Возникающие пленки имеют мелкокристаллическую структуру. Размеры блоков во многом определяются условиями, при которых формируется пленка: температура подложки и ее чистота, величина потока частиц, вакуумные условия и т. д.

3. Наконец, третий механизм роста — *механизм Странски — Крастанова* (SK, Stranski — Krastanov) (рис. 6.1в) — имеет промежуточный характер. В этом случае при увеличении концентрации адсорбированных частиц сначала происходит заполнение первого монослоя. Только после его завершения начинается рост островков.

С феноменологической точки зрения характер роста какой-либо конкретной пленки на данной подложке определяется соотношением поверхностных энергий. Считая процесс квазиравновесным (в каждый момент времени устанавливается равновесное положение атомов), можно ввести величину  $\Delta$ , определив ее следующим образом:

$$\Delta = \gamma_f + \gamma_i - \gamma_s, \quad (6.1.1)$$

где  $\gamma_f$  — поверхностная энергия пленки;  $\gamma_s$  — чистой поверхности подложки;  $\gamma_i$  — энергия межфазовой границы раздела. Если  $\Delta > 0$ , то пленке энергетически выгоднее расти по механизму Фольмера — Вебера. При  $\Delta < 0$  пленка растет по Странски — Крастанову или по Франку — ван-дер-Мерве в зависимости от того, выполняется это условие только для первого слоя или и для последующих слоев.

К сожалению, воспользоваться приведенным выражением часто не удастся. В большинстве случаев величины поверхностной энергии неизвестны. Измерение этой величины даже в случае жидкостей является сложной задачей. Трудности многократно возрастают в случае поверхностей твердых тел.  $\gamma_f$  в случае монокристаллической пленки может значительно отличаться от  $\gamma$  для массивного вещества. Еще хуже обстоит дело с определением величины  $\gamma_i$ . В случае гетероэпитаксии необходимо помимо прочего учитывать энергию, связанную с возникающими напряжениями в пограничных слоях из-за несоответствия контактирующих решеток. Кроме того, приведенное рассмотрение годится только в случае квазиравновесия. На практике оно обычно не достигается вследствие большой энергии, требуемой для перестройки системы в равновесное состояние, в частности ввиду недостаточной подвижности атомов по подложке.

В настоящее время информация о механизме роста может быть получена только экспериментально. Наиболее удобным методом, позволяющим определить механизм роста пленок, является электронная оже-спектроскопия. Для этого исследуются зависимости интенсивностей пиков, соответствующих атомам подложки и атомам пленки, от количества осажденного материала. Они имеют форму, определяемую механизмом роста слоя.

Рассмотрим случай, когда на поверхность  $S$  наносится пленка атомов  $A$ , рост которой подчиняется механизму Франка — ван-дер-Мерве. Пусть  $I_{S0}$  есть величина потока оже-электронов, возникающего от подложки при отсутствии адсорбированных частиц. Напыление адсорбата приводит к понижению выхода оже-электронов подложки. Это происходит вследствие ряда причин. Прежде всего ослабляется поток первичных электронов, проникающих в подложку, из-за поглощения в слое адсорбата. Изменяются условия отражения первичных электронов от поверхности образца. Однако это не главное. Обычно используются первичные электроны, имеющие большую, порядка нескольких кэВ, энергию и, следовательно, большую длину свободного пробега. Так что изменение интенсивности возбуждающего потока несущественно. Коэффициент упругого отражения также изменяется незначительно. Основной причиной изменения сигнала является поглощение оже-электронов подложки в слое адсорбата, которое существенно, поскольку энергия оже-электронов значительно, иногда на порядки, меньше энергии первичных электронов. Длина пробега электронов до рассеяния при энергии от 10 до ~ 200 эВ составляет всего лишь 5...10 Å. Именно это обстоятельство и сказывается на интенсивности оже-сигнала.

Если  $\lambda$  — длина свободного пробега электронов,  $\theta$  — доля поверхности, покрытая пленкой, а  $d$  — толщина монослойного покрытия, то для интенсивности потока оже-электронов подложки  $I_S$  с единичной площадки можно написать следующее соотношение:

$$I_S(\theta) = I_{S0}(1 - \theta) + I_{S0}\theta \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right), \quad 0 \leq \theta \leq 1, \quad (6.1.2)$$

где  $I_{S0}$  — ток оже-электронов с чистой поверхности. Первое слагаемое соответствует потоку электронов, выходящих с чистых участков поверхности,

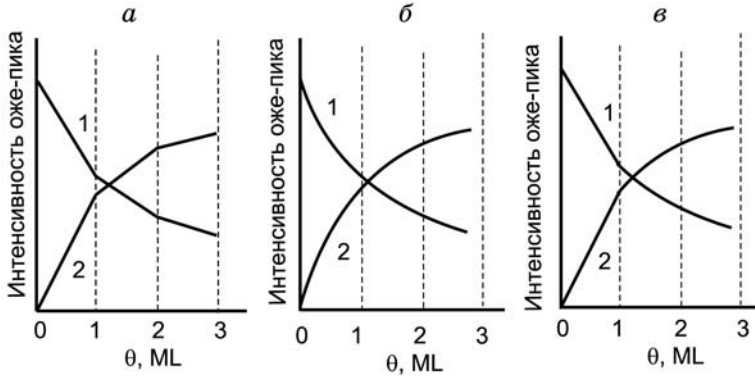


Рис. 6.2

Изменение оже-пика при росте слоя адсорбата на поверхности образца при послойном росте (механизм Франка — ван-дер-Мерве) (а), при островковом росте (механизм Фолмера — Вебера) (б) и по механизму Странски — Крастанова (в):

1 — сигнал от атомов подложки; 2 — от адсорбата.

второе — потоку с участков, покрытых монослойной пленкой адсорбата. Таким образом,  $I_S$  уменьшается линейно с увеличением концентрации адсорбированных частиц в указанных пределах.

При послойном росте только после завершения первого слоя начинается рост второго слоя. Легко написать выражение для  $I_S(\theta)$  и в этом случае:

$$I_S(\theta) = I_{S0} \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right)(2-\theta) + I_{S0}(\theta-1) \exp\left(-\frac{2d}{\lambda}\right), \quad 1 \leq \theta \leq 2, \quad (6.1.3)$$

где первое слагаемое соответствует току оже-электронов подложки с участков, покрытие которых равно одному монослою, а второе — двум монослоям. Интенсивность оже-сигнала также меняется линейно с концентрацией, однако наклон прямой на этом участке имеет меньшую величину, чем при  $0 \leq \theta \leq 1$ . Аналогичные выражения могут быть написаны и для больших значений  $\theta$ . Таким образом, зависимость  $I_S(\theta)$  представляет собой ломаную линию (рис. 6.2а). Концентрация, при которой происходит излом, соответствует завершению застройки очередного монослоя.

Аналогичные выражения можно написать и для оже-электронов адсорбата:

$$\begin{aligned} I_a &= I_1 \theta, \quad 0 \leq \theta \leq 1, \\ I_a &= I_1 + I_1(\theta-1) \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right), \quad 1 \leq \theta \leq 2, \\ I_a &= I_1 + I_1 \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) + I_1(\theta-2) \exp\left(-\frac{2d}{\lambda}\right), \quad 2 \leq \theta \leq 3, \text{ и т. д.,} \end{aligned} \quad (6.1.4)$$

где  $I_1$  — интенсивность оже-электронов, возникающих в одном монослое адатомов. Зависимость и в этот раз представляет собой ломаную линию, наклон участков которой уменьшается с ростом количества атомных слоев в пленке.

Другой крайний случай — островковый рост. Допустим, что атомы, осаждаемые на поверхность, закрепляются в месте падения. В этом случае они должны располагаться на поверхности в соответствии с распределением Пуассона<sup>1</sup>. При средней толщине покрытия  $\theta$  вероятность обнаружения на поверхности структуры в  $k$  атомных слоев равна

$$P_k = \frac{\theta^k}{k!} e^{-\theta}. \quad (6.1.5)$$

Это позволяет определить интенсивность пучка оже-электронов, возникающих в подложке:

$$\begin{aligned} I_S(\theta) &= I_{S0} \sum_k P_k \exp\left(-\frac{kd}{\lambda}\right) = \\ &= I_{S0} e^{-\theta} \sum_k \frac{\theta^k}{k!} \exp\left(-\frac{kd}{\lambda}\right) = I_{S0} e^{-\theta} \sum_k \frac{1}{k!} \left(\theta \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right)\right)^k, \end{aligned} \quad (6.1.6)$$

или

$$I_S = I_{S0} \exp[-\theta(1 - e^{-d/\lambda})]. \quad (6.1.7)$$

Таким образом, затухание оже-сигнала от атомов подложки с увеличением покрытия имеет приблизительно экспоненциальную зависимость (рис. 6.2б). Такого же типа выражение может быть получено и для тока оже-электронов от атомов пленки. В последнем случае сигнал приблизительно экспоненциально возрастает с увеличением концентрации адсорбата.

В случае роста по Странски — Крастанову на начальном этапе роста вплоть до завершения застройки первого монослоя интенсивность оже-сигнала изменяется по линейному закону, а затем начинается криволинейное изменение (рис. 6.2в).

Технически несложные измерения амплитуды оже-пиков в зависимости от толщины формирующейся пленки позволяют четко отделить один механизм роста от другого по характеру их изменения.

До сих пор рассматривались случаи, когда образуется гетерофазная система с резкой границей раздела. Наряду с этим нередко наблюдаются случаи, когда осаждающиеся на поверхности частицы вступают с атомами подложки в химическое взаимодействие, образуя химические соединения. Кроме того, возможна взаимная диффузия атомов подложки в пленку и встречный поток атомов адсорбата в подложку. Причем она может происходить при сравнительно невысоких температурах, демонстрируя коэффициенты диффузии, значительно превосходящие те, которые имеют место в объеме совершенных кристаллов. Этот факт связывают с возможностью

<sup>1</sup> Пусть проводится  $m$  независимых испытаний, в каждом из которых вероятность события  $A$  равна  $p$ . Тогда вероятность, что событие  $A$  появится  $k$  раз:  $P_{k,m} = C_m^k p^k (1-p)^{m-k}$ .

При малых  $p$  выражение упрощается:  $P_{k,m} \approx \frac{(mp)^k}{k!} e^{-mp}$  (формула Пуассона). В нашем случае  $p = 1/n_0$ , где  $n_0$  — число адсорбционных центров,  $m$  — число атомов, прибывающих на поверхность  $n$ , так что  $mp = \theta$ .

наличия в поверхностном слое высокой концентрации дефектов, облегчающих проникновение атомов. Взаимная диффузия приводит к размытию границы раздела фаз, что зачастую крайне нежелательно при использовании на практике пленочных структур. Один из методов борьбы с таким нежелательным явлением заключается в создании диффузионных барьеров между подложкой и пленкой. Такую роль могут выполнять тонкие слои оксидов или металлов между пленкой и подложкой. Например, слои W, Rh, Pt способны предотвращать диффузию атомов Au, а пленки Ni могут использоваться в качестве барьера в системе Cu–Au.

## 6.2. ЭПИТАКСИЯ

Наибольший интерес для практики представляет случай так называемого *эпитаксиального роста*. Под термином *эпитаксия* понимают *ориентированное нарастание одного вещества на кристаллической поверхности другого* [325]. Чаще всего для получения слоев используются методы *молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ, МВЕ)*, в которых источники создают направленные потоки частиц. В приборе поддерживается сверхвысокий вакуум, что позволяет использовать современные методы контроля за составом и структурой растущих слоев. Очевидно, что для того, чтобы имело место формирование пленки с совершенной структурой, необходимо, чтобы энергия взаимодействия слоя атомов, контактирующих с подложкой, была близка к энергии взаимодействия между слоями адсорбата.

Для обозначения структур с эпитаксиальными пленками используют запись, указывающую, на какой подложке выращивается пленка и какова ее ориентация. Например,  $[112](111)\text{Si} \parallel [1100](0001)\text{Al}_2\text{O}_3$  означает, что грань (111)Si растет на грани (0001) кристалла  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , причем направление  $[112]$  у растущей пленки параллельно направлению  $[1100]$  подложки.

Уже в ранних экспериментах было обнаружено, что для эпитаксии существенно согласование решеток подложки и выращиваемой пленки. Выбор пары пленка/подложка представляет сложную задачу. Зачастую это может быть сделано на основе чисто геометрических соображений — согласования расположения атомов подложки и пленки, кристаллическая структура материалов которых считается известной. В качестве примера рассмотрим случай роста грани (111) *гцк*-кристалла на подложке (011) *оцк*-кристалла. Наложим решетки друг на

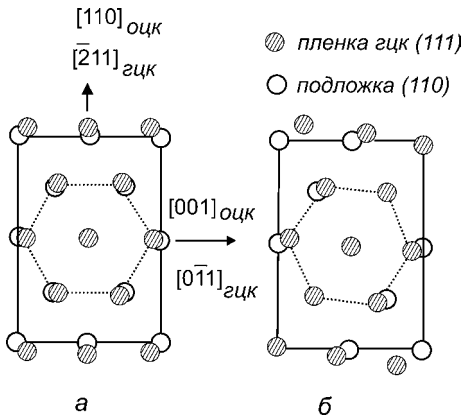


Рис. 6.3

Благоприятные условия имеются в двух случаях [323]:

*a* — ось  $[\bar{2}11]$  пленки, имеющей *гцк*-структуру, совмещается с осью  $[110]$  *оцк*-подложки; *б* — решетка *гцк*-пленки поворачивается относительно *оцк*-подложки.

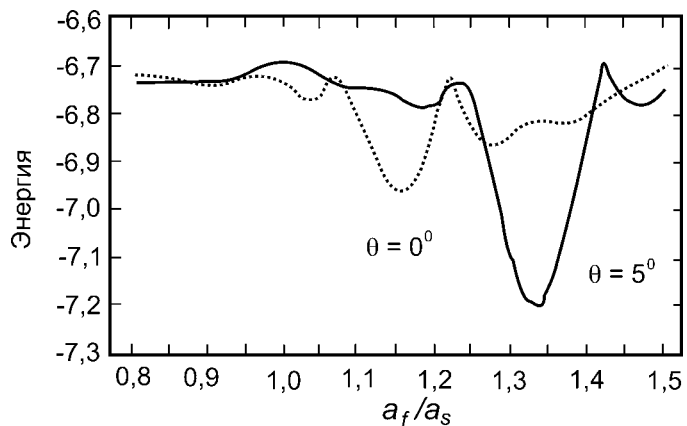


друга (рис. 6.3). Наиболее удобно располагаются атомы, если направление [211] *гцк*-кристалла направить вдоль направления [110]. Атомы совместятся, если решетку *гцк* слегка сжать вдоль оси *y* и растянуть вдоль оси *x*. Пленка формируется с кристаллической структурой и величиной постоянной решетки, отличными от объемного случая для этого материала, но когерентно соответствующими подложке. Это называют *поверхностным псевдоморфизмом*.

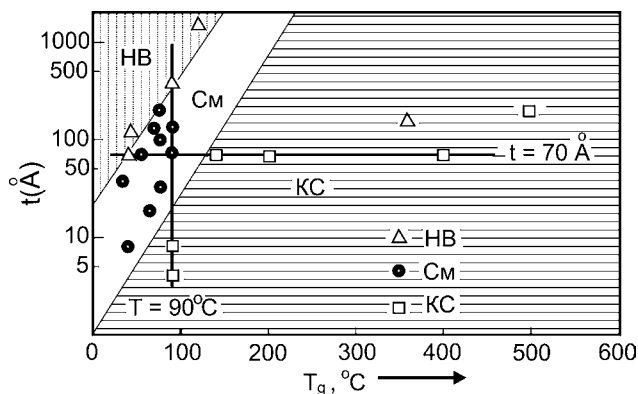
В ряде случаев согласования рядов атомов можно добиться путем поворота верхнего слоя. Так, при  $a_f/a_s = 1,0887$  ( $a_f$  и  $a_s$  — постоянные решетки пленки и подложки, соответственно) достаточно поворота на  $5,26^\circ$  (рис. 6.3б).

Определить пригодность материалов для формирования эпитаксиальных систем можно, рассчитав энергию взаимодействия слоев (энергию эпитаксии)  $E_{\text{эпит}}$ . Если предположить, что взаимодействие между каждым атомом подложки и атомом пленки может быть описано потенциалом 6–12 Леннарда — Джонса, то можно получить зависимости энергии эпитаксии от соотношения между постоянными решетки  $a_f/a_s$  при различной ориентации решеток друг относительно друга. Такие расчеты были выполнены для рассмотренного выше случая роста пленки, имеющей *гцк*-структуру на подложке с *оцк*-структурой [326]. На рисунке 6.4 приведены зависимости  $E_{\text{эпит}}$  от отношения постоянных решеток. Оказалось, что  $E_{\text{эпит}}$  не зависит от  $a_f/a_s$  при всех углах рассогласования, кроме  $\theta = 0^\circ$  и  $5,26^\circ$ . В первом случае говорят, что эпитаксия характеризуется *ориентационным соотношением Нишиямы — Вассермана (НВ, NW)*, во втором — *Курдюмова — Сакса (КС, KS)*. Некоторые вариации, которые наблюдаются вне указанных областей, не являются значимыми, поскольку погрешность таких расчетов велика.

Такие ориентационные соотношения наблюдались для многих комбинаций подложка — адсорбат. Конечно, далеко не всегда  $a_f/a_s$  соответствует наиболее оптимальным значениям. В общем случае имеется некоторое рассогласование. Эпитаксиальный рост возможен и в этом случае за счет деформации пленки и образования некоторого количества дефектов, что позволяет



**Рис. 6.4**  
Зависимость энергии эпитаксии от соотношения постоянных решетки при различных углах их взаимной ориентации [326]



**Рис. 6.5**  
 Диаграмма, показывающая зависимость механизма роста пленки Pd(111) на поверхности Cr(110) от температуры, при которой выращивалась пленка, и толщины [327]:

HV — рост по механизму Нияяма — Вассермана; KS — по механизму Курдюмова — Сакса; SM — область смешанного роста.

согласовать расположение контактирующих атомных слоев. При большом параметре рассогласования возможно появление дефектов — солитонов, дислокаций несоответствия. Дефекты обуславливают рассеяние электронов, снижают их подвижность. По этой причине стараются подобрать такие материалы, которые имеют примерно одинаковую кристаллическую структуру и наилучшее соответствие решеток.

На механизм роста оказывают влияние условия роста пленки. Это убедительно было продемонстрировано в [327] в случае формирования эпитаксиальных слоев Pd(111) на грани (110) Cr (рис. 6.5). При низких покрытиях рост происходил по механизму KS. Однако если толщина пленки превосходила 20...30 Å, то механизм формирования пленки соответствовал соотношению HV. Причем чем выше температура, тем толще должна быть пленка для такого роста. Имеется и промежуточная область (SM), в которой возможно формирование доменов, соответствующих обоим механизмам.

Эпитаксия сравнительно легко осуществляется в случае, если расхождение постоянных решеток подложки и растущей пленки не превышает 10%. При большем рассогласовании сопрягаются наиболее плотноупакованные плоскости. При этом часть плоскостей одной из решеток не имеет продолжения. Края таких «оборванных» плоскостей образуют дислокации несоответствия. Обычно возникает сетка дислокаций, плотность которых тем больше, чем больше рассогласование.

Еще одним фактором, влияющим на качество выращиваемых слоев, могут быть поверхностно-активные примеси на поверхности подложки, так называемые *сурфактанты* (*surfactant*). Они могут снижать барьер Эрлиха — Швёбеда, что облегчает движение вдоль поверхности. Кроме того, сурфактанты способны блокировать места образования зародышей на ступенях. Все это способствует росту совершенной пленки.

При эпитаксии имеет место послойный рост. Это позволяет контролировать процесс непосредственно в ходе формирования пленки. Для этого используют дифракцию быстрых электронов. На рисунке 6.6 приведены зависимости интенсивности рефлексов от толщины выращиваемой пленки Ni на поверхности W(110) [328]. Максимального значения интенсив-

ность достигает тогда, когда полностью завершается застройка очередного слоя, когда становится наименьшим количество нарушений порядка расположения атомов. Из рисунка 6.6а видно, что качество пленки зависит от температуры подложки. При низкой  $T$  эпитаксиальный рост имеет место вплоть до 15 монослоев. Более высокая температура повышает подвижность адсорбирующихся частиц, что увеличивает вероятность образования островков и препятствует эпитаксиальному росту. Слои еще более высокого качества получаются при наличии поверхностно-активных примесей. Выращивание пленки в присутствии повышенного давления в приборе, следовательно, при наличии на подложке адсорбированных газов, позволяет получать слои с упорядоченной структурой вплоть до 60 МС (рис. 6.6б).

В некоторых случаях осуществляется рост кристаллов со структурой, не являющейся равновесной в обычных условиях. Так, например, олово имеет при комнатной температуре объемноцентрированную тетрагональную структуру с постоянной решетки  $a = 5,83 \text{ \AA}$ . Это так называемое белое олово. Существует еще и серое олово, которое имеет структуру алмаза с  $a = 6,49 \text{ \AA}$ . При росте пленки олова на грани (100) InSb или CdTe постоянная решетки равна  $6,48 \text{ \AA}$ . При этом рассогласование решеток практически отсутствует. Поэтому на начальной стадии эпитаксиального роста пленка олова имеет структуру, соответствующую серому олову и обладает полупроводниковыми свойствами, которые характерны для этой модификации. При увеличении количества напыленного Sn слой растет по толщине, пока при некотором значении ( $\sim 0,5 \text{ мкм}$ ) олово не трансформируется в свою объемную устойчивую фазу белого олова.

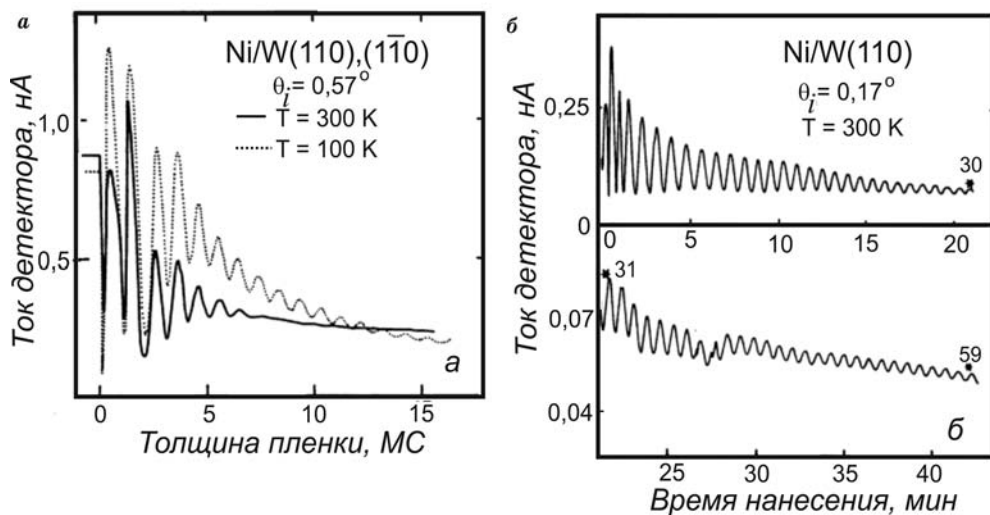


Рис. 6.6

Осцилляции интенсивности зеркального рефлекса при росте пленки Ni на W(110) [328]. Давление остаточных газов:

а —  $8 \cdot 10^{-11}$  мм рт. ст.; б —  $1 \cdot 10^{-8}$  мм рт. ст. Скорость нанесения — 1,2 монослоя в минуту.

### 6.3. ЗАРОДЫШИ И ИХ ОБРАЗОВАНИЕ

Во многих случаях, особенно при конденсации атомов на диэлектрических подложках, имеет место островковый рост (по Фольмеру — Веберу), т. е. образуются трехмерные кристаллиты. Как это происходит? Атомы осаждаются на поверхность. Если температура достаточно, то они способны перемещаться вдоль нее и есть определенная вероятность встречи двух, трех и т. д. атомов (рис. 6.7). Если между ними имеются силы притяжения, то образуется кластер. Однако возможен и обратный процесс — отрыв атома от островка, его диссоциация. Диссоциация более вероятна, чем ассоциация при размерах островка меньше так называемого *критического размера зародыша*. При больших размерах более вероятен процесс присоединения атомов, что приводит к разрастанию кристаллитов.

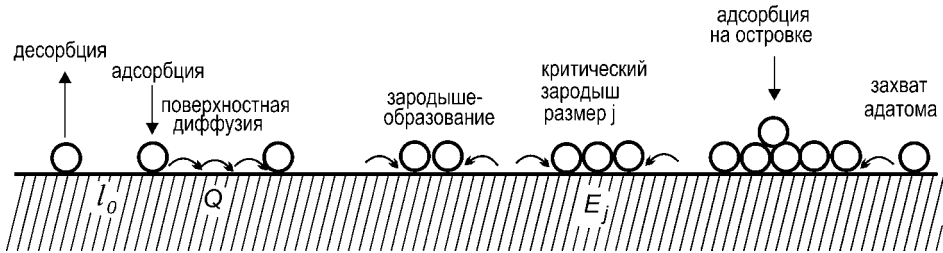


Рис. 6.7 Схематическое представление процесса формирования островков [130]

Причину наличия критического размера можно понять, используя термодинамическое описание. Если система, состоящая из островка на подложке, находится в равновесном состоянии, то свободная энергия  $G$  может быть представлена в виде суммы, состоящей из двух частей: объемной ( $G_b$ ) и поверхностной ( $G_s$ ):

$$G = G_s + G_b. \tag{6.3.1}$$

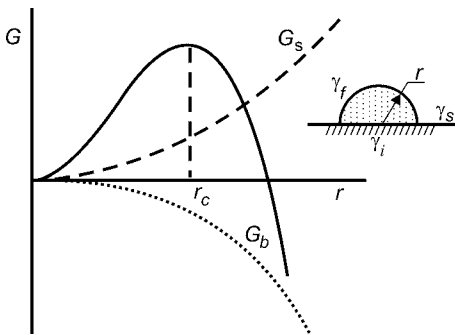


Рис. 6.8 Схематическая зависимость свободной энергии островка от его размеров

Очевидно, что  $G_s$  положительна и пропорциональна площади поверхности островка, т. е. пропорциональна  $r^2$  (считаем, что зародыш имеет куполообразную форму,  $r$  — радиус кристаллита). Объемная часть энергии зародыша отрицательна и зависит от объема, следовательно, пропорциональна  $r^3$ . Поэтому зависимость величины  $G$  от размера кристаллита должна иметь максимум при некотором значении  $r = r_c$  (рис. 6.8). При  $r < r_c$  присоединение дополнительных ато-

мов приводит к возрастанию энергии системы, что, естественно, энергетически ей не выгодно. Напротив, при  $r > r_c$  присоединение следующих атомов приводит к выигрышу энергии. Кластеры устойчивы и имеется тенденция к увеличению их размеров. Кристаллиты с  $r < r_c$  называют *зародышами докритических размеров*, с  $r > r_c$  — *зародышами закритических размеров*.

Форма островков зависит от величины поверхностной энергии и от условий нанесения пленок (температура подложки, адсорбция остаточных газов, интенсивность потока частиц и их энергия и др.).

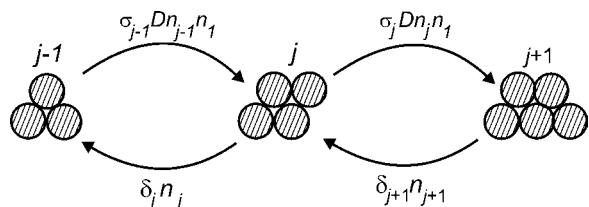
Количественно концентрацию островков  $n_j$ , имеющих в своем составе  $j$  атомов, можно оценить с помощью следующей системы уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dn_j}{dt} &= n_1 \sigma_{j-1} D n_{j-1} - \delta_j n_j + \delta_{j+1} n_{j+1} - n_1 \sigma_j D n_j, \\ \frac{dn_1}{dt} &= v - \frac{n_1}{\tau} + \left( 2\delta_2 n_2 + \sum_{j=3}^i \delta_j n_j - 2\sigma_1 D n_1^2 - n_1 \sum_{j=2}^i \sigma_j D n_j \right). \end{aligned} \quad (6.3.2)$$

Первое из уравнений показывает изменение концентрации островков с  $j$  атомами. Схематически происходящие процессы представлены на рисунке 6.9.  $n_j$  увеличивается за счет присоединения блуждающих по поверхности адатомов к островкам, у которых количество атомов меньше на единицу. Вероятность такого процесса зависит от сечения захвата  $\sigma_{j-1}$  и скорости перемещения адатомов вдоль поверхности, которая определяется коэффициентом диффузии  $D$ . Кроме того, увеличение  $n_j$  происходит за счет отрыва атома от островков с  $j+1$  атомами, вероятность которого  $\delta_{j+1}$  зависит от величины происходящего при этом изменения энергии островка  $E_{j+1} - E_j$ :

$\delta_j \sim \exp\left(-\frac{E_{j+1} - E_j}{kT}\right)$ . Наряду с увеличением имеет место и обратный про-

цесс — уменьшение концентрации островков этого сорта. Оно вызывается отрывом атома от островка  $j$  или присоединением адатома, что описывается вторым и четвертым членами уравнения. Отдельно должно быть рассмотрено уравнение, описывающее поведение концентрации одиночных атомов  $n_1$ . Наряду с членами, аналогичными вышеописанному выражению для  $j$ -островков, в нем должно быть учтено поступление атомов на поверхность из газовой фазы при наличии потока  $v$ , а также вероятность десорбции частиц с поверхности, которая определяется временем жизни  $\tau$ . При такой записи был сделан ряд допущений. В частности пренебрегалось адсорбцией из газовой фазы на островке или адатоме. Не рассматривалась возможность слияния островков и их перемещение вдоль поверхности. Решение системы



**Рис. 6.9**  
Схематическое представление процессов, приводящих к изменению концентрации островков с  $j$  атомами [130]

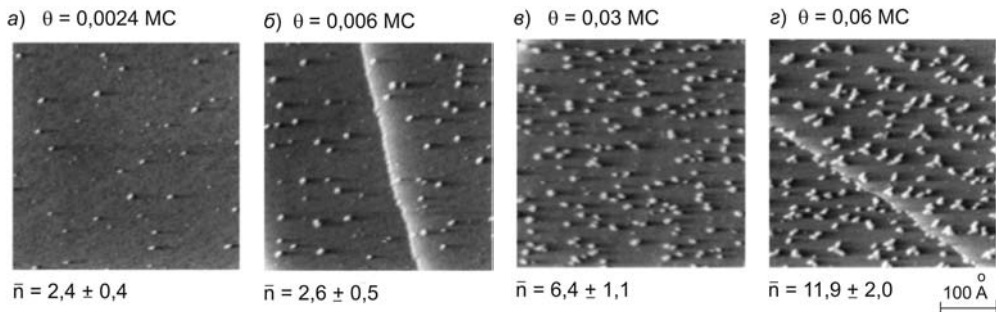


Рис. 6.10

Рост пленки серебра на поверхности Pt(111) [329]:

 $\theta$  — количество напыленного адсорбата;  $\bar{n}$  — среднее количество атомов в островке.

уравнений зависит от структуры поверхности, строения формирующихся островков, вида и величины энергии взаимодействия между адатомами, между островком и адатомом, между атомами, входящими в состав островков, и т. п. Результат зависит от многих параметров, значительная часть которых часто неизвестна. Это не позволяет предсказывать характер формирования пленок. Наиболее интересные результаты получают экспериментальным путем.

На рисунке 6.10 приведены изображения, полученные методами СТМ на начальной стадии роста пленки серебра на поверхности Pt(111) при температуре подложки  $T = 75$  К [329]. При очень малых количествах напыленного вещества (на рис. 6.10а усредненное покрытие  $\theta = 0,0024$  MC) на поверхности присутствуют одиночные атомы (мономеры), димеры и лишь небольшое количество кластеров бóльших размеров. В среднем на один зародыш приходится  $\bar{n} = 2,4$  атома. Увеличение покрытия в 2,5 раза ( $\theta = 0,006$  MC) практически не приводит к изменению среднего размера зародышей ( $\bar{n} = 2,6$ ), но возрастает их число. Это свидетельствует о том, что в данных экспериментальных условиях уже димеры являются стабильными. Рисунки 6.10а и б соответствуют так называемому чистому режиму зародышеобразования, когда появление дополнительных атомов приводит к образованию новых зародышей. При дальнейшем напылении серебра (рис. 6.10в) наряду с увеличением числа кластеров возрастает и их размер, что свидетельствует о переходе от стадии образования зародышей к стадии роста. На рисунке 6.10г приведено изображение поверхности, полученной при нанесении 0,06 MC серебра. Из сравнения с рисунком 6.10в видно, что увеличение покрытия в 2 раза приводит к такому же увеличению размера островков — с 6 до 12 атомов. Это означает, что при таких покрытиях осуществляется режим чистого роста. Плотность островков достигает насыщения. Она такова, что вследствие достаточной подвижности вероятность присоединения к островку каждого вновь прибывающего атома оказывается больше вероятности встречи с другим одиночным атомом, т. е. больше вероятности образования новых зародышей. В то время как на рисунке 6.10в островки состоят из 6 компактно расположенных атомов, с увеличением размеров наблюдается возникновение разветвленной конфигурации, напоминающей букву Y и состоящей из 12 атомов.

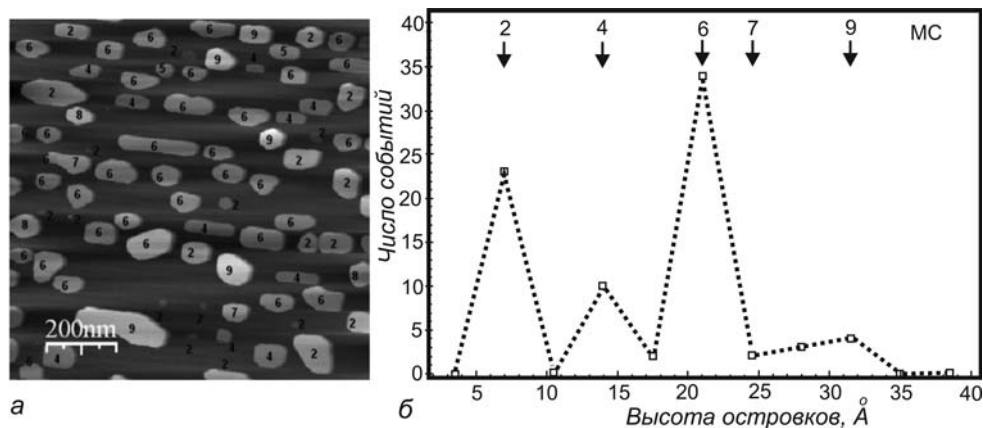


Рис. 6.11

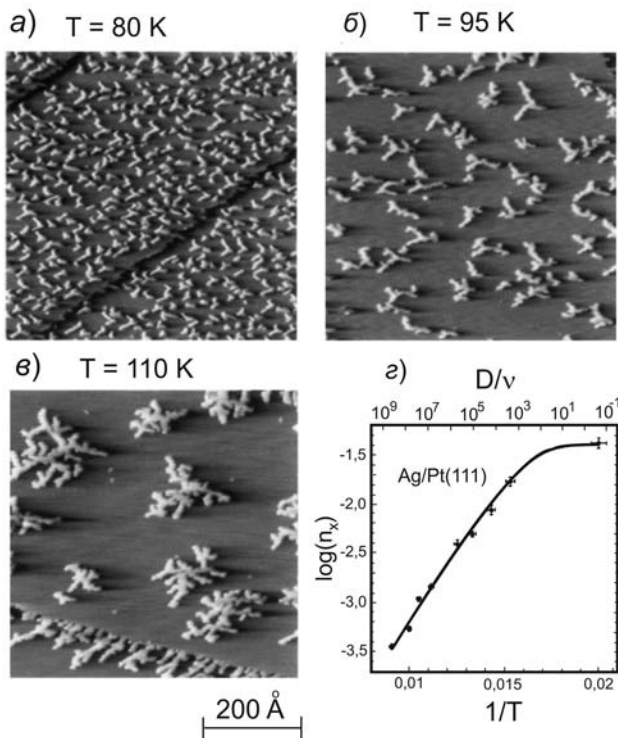
СТМ-изображение начальной стадии роста пленки Pb на Mo(110) (а) и распределение островков по высоте (число островков с данной высотой) (б) [330]:

цифры указывают на высоту островков в монослоях.

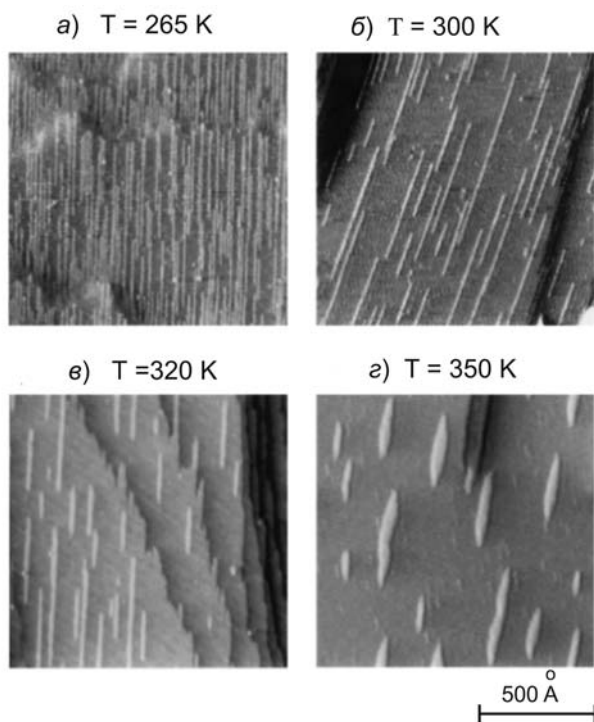
На начальной стадии роста островки состоят из считанного количества атомов. При столь малых размерах на их энергию могут влиять квантовомеханические эффекты, которые приводят к большей стабильности кластеров, имеющих вполне определенные размеры. Имеются так называемые *магические числа*, при отклонении от которых кластеры становятся нестабильными и легко распадаются. Это приводит к тому, что при росте пленок островки могут иметь вполне определенный набор размеров. Ярким примером является рост Pb на Mo(110) (рис. 6.11) [330]. На зависимости числа островков с данной высотой от ее значения отчетливо видно, что наиболее часто встречаются островки высотой в 2, 4 и 6 атомных слоев. Практически отсутствуют островки, имеющие высоту, равную 3 слоям, а имеющие промежуточную высоту и более высокую присутствуют только в небольшом количестве.

Увеличение температуры подложки приводит к росту подвижности атомов, что, в свою очередь, сказывается на плотности островков в насыщении  $n_x$ . На рисунке 6.12 приведены СТМ-изображения, полученные в случае уже упоминавшейся выше системы — островки Ag на Pt(111) — при различных температурах. Отчетливо видно уменьшение плотности островков и одновременно увеличение их размеров с ростом  $T$ . Увеличивается скорость перемещения атомов вдоль поверхности подложки, что приводит к повышению вероятности образования более крупных кластеров. Если построить зависимость  $\log n_x$  от обратной температуры, то видно, что, как и следует из зависимости коэффициента диффузии от температуры, она подчиняется зависимости Аррениуса в области высоких температур. Отчетливо проявляется связь между концентрацией островков и коэффициентом диффузии.

Форма островков зависит от способности присоединившегося атома мигрировать вдоль его края. Она может быть разветвленной, напоминающей форму снежинок. При замедленной диффузии вдоль островка атом



**Рис. 6.12**  
 СТМ-изображения формирования островков Ag на Pt(111) при различных температурах подложки (а-в). Зависимость плотности островков  $n_x$  (г).  $D/v$  — отношение коэффициента поверхностной диффузии к плотности потока атомов [329]



**Рис. 6.13**  
 Зависимость от температуры формы островков Cu на Pd(110) [329]



располагается в том месте, в котором он повстречался с ним. Если перемещение вдоль границы островка происходит быстро, то островок приобретает компактную форму.

На форму растущих островков ориентирующее воздействие оказывает кристаллическая структура поверхности. В частности велико значение анизотропии коэффициента диффузии. Так, при росте пленки Cu на Pd(110) на начальной стадии образуются островки, которые представляют собой цепочки, вытянутые вдоль направления [110] (рис. 6.13). Их поперечный размер в направлении [001] при низких температурах (265...300 К) не превышает двух постоянных решетки. Длина достигает 1000 Å, а аспектное соотношение в некоторых случаях доходит до 300. Это связано с тем, что в этом направлении энергия активации поверхностной диффузии составляет 0,51 эВ, в то время как в перпендикулярном направлении [001] она равна 0,75 эВ. При увеличении температуры становится заметной подвижность и в направлении [001], что приводит к уширению островков.

Не менее сильное влияние на рост островков оказывает величина потока частиц на поверхность  $\nu$ . При малой величине  $\nu$  понижена вероятность образования зародыша критических размеров. У атомов есть больше времени для блуждания по поверхности, и более вероятен их захват островками с большими размерами. Если же поток велик, то становится высокой вероятности встречи двух и более атомов, что приводит к образованию зародышей сверхкритических размеров. Формируется мелкозернистая пленка. На рисунке 6.14 приведены результат теоретических расчетов зависимостей структуры островков от температуры ( $a$ ) и величины потока ( $b$ ) [331]. Отчетливо видно сходство формы островков в обоих случаях. Это указывает на важность процессов, происходящих на поверхности: поверхностной диффузии,

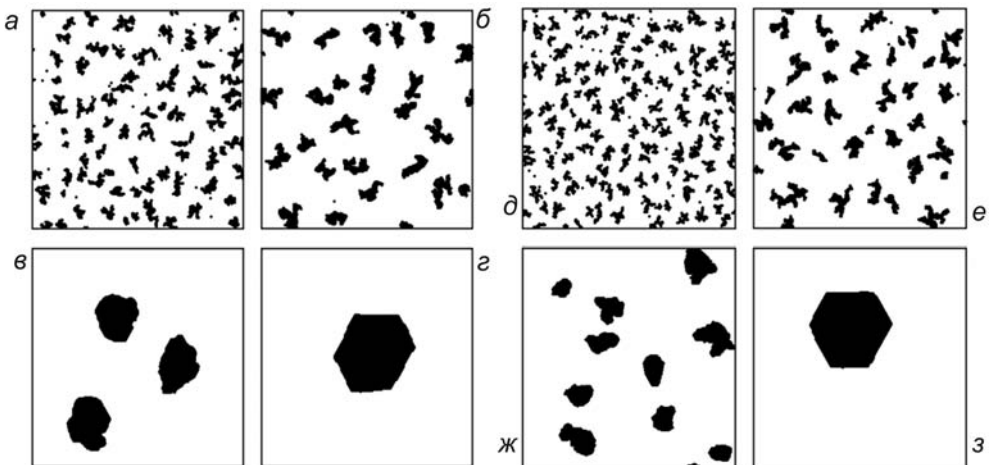


Рис. 6.14  
Эволюция формы островков [331]:

от температуры подложки  $T$ , К:  $a$  — 250;  $б$  — 290;  $в$  — 330;  $г$  — 490. От величины потока  $\nu$ , MC/c:  $д$  — 0,8;  $е$  — 0,1;  $ж$  — 0,0009;  $з$  — 0,00005.

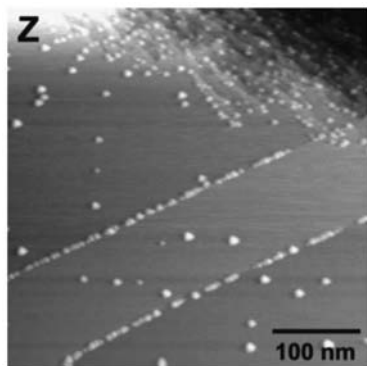


Рис. 6.15

Кластеры золота на поверхности KBr(001) формируются преимущественно на ступеньках [332]

роста и диссоциации зародышей. Снижение величины потока оказывает такое же влияние на формирование пленки, что и повышение температуры.

Зародышеобразованию способствуют дефекты, в районе которых атомы обладают большей энергией связи с подложкой. Часто, например, первые островки появляются вдоль ступеней. На рисунке 6.15 приведено изображение поверхности KBr(001), на которую нанесено золото (0,07 МС) [332]. Видно, что островки группируются вдоль ступеней. Только незначительное их число находится на террасах. Этот эффект известен давно и им широко пользуются при изучении поверхностных несовершенств. Нанесение адсорбата декорирует ступени, крупномасштабные дефекты, границы между кристалликами подложки. Причиной является большая энергия связи в этих местах, что приводит к увеличению вероятности образования зародышей критических размеров.

Адсорбция чужеродных частиц способна изменить как кинетику роста, так и форму островков. На рисунке 6.16 приведено влияние давления СО на формирование островков Pt на поверхности Pt(111) [333]. На чистой поверхности островки имеют правильную треугольную форму, причем один из углов ориентирован по направлению [110]. Появление на поверхности адсорбированных молекул СО приводит к изменению формы, островки приобретают размытое очертание (b–d). Наконец, при относительно высоких концентрациях СО снова восстанавливается треугольная форма, однако расположение островков менее упорядочено, чем в случае чистой поверхности, и они имеют другую ориентацию. Кроме того, появляются атомы во втором слое.

Адсорбция чужеродных частиц способна изменить как кинетику роста, так и форму островков. На рисунке 6.16 приведено влияние давления СО на формирование островков Pt на поверхности Pt(111) [333]. На чистой поверхности островки имеют правильную треугольную форму, причем один из углов ориентирован по направлению [110]. Появление на поверхности адсорбированных молекул СО приводит к изменению формы, островки приобретают размытое очертание (b–d). Наконец, при относительно высоких концентрациях СО снова восстанавливается треугольная форма, однако расположение островков менее упорядочено, чем в случае чистой поверхности, и они имеют другую ориентацию. Кроме того, появляются атомы во втором слое.

При увеличении концентрации адсорбата происходит разрастание островков и уменьшение просветов между ними. Наконец, наступает момент,

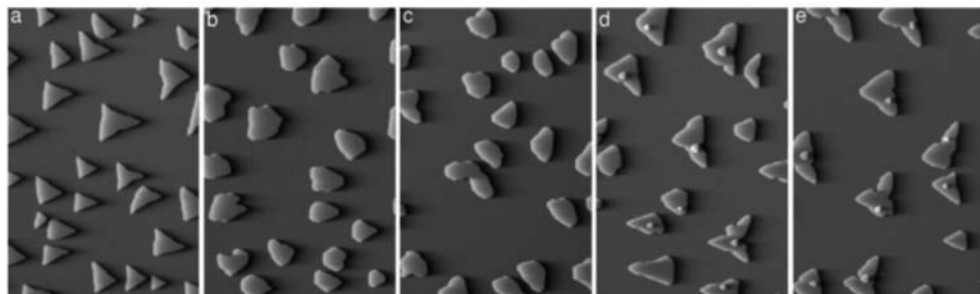


Рис. 6.16

Влияние давления СО на рост островков Pt на поверхности Pt(111). Давление СО (мм рт. ст.): a —  $< 5 \cdot 10^{-12}$ ; b —  $1 \cdot 10^{-10}$ ; c —  $4,7 \cdot 10^{-10}$ ; d —  $9,5 \cdot 10^{-10}$ ; e —  $1,9 \cdot 10^{-9}$ . Размер СТМ-изображения  $1700 \times 2500 \text{ \AA}^2$  [333]

когда они сливаются друг с другом в более крупные островки. Такой процесс называют *коалесценцией*. Поскольку кристаллографическая ориентация сливающихся кристалликов может быть различной, то образующиеся при этом островки могут представлять собой поликристаллы. В дальнейшем происходит разрастание островков с образованием единой сетки. Однако еще может иметься множество пустот и каналов. Наконец, на последней стадии пустоты заполняются, и образуется сплошная пленка, чаще всего — поликристаллическая.

Характер роста меняется при очень низких температурах, когда подавлена подвижность адатомов. Прибывающие на поверхность атомы остаются в местах, куда они попали. В соответствии со статистикой образуется более или менее равномерное покрытие. Примером может служить нанесение слоев Pb на Si(111)-7×7 при  $T = 15 \text{ K}$  (рис. 6.17). На первом этапе формируется приблизительно монослойное покрытие. Образуется псевдоморфный слой. При увеличении концентрации вплоть до 3 МС происходит рост неупорядоченной пленки. Но при дальнейшем увеличении напыленного материала возникает рекристаллизация и формируется эпитаксиальная пленка с упорядоченной структурой. Если упорядочить первый монослой путем



Рис. 6.17  
Формирование пленки Pb на Si(111) при  $T = 15 \text{ K}$   
(схематически) [334]

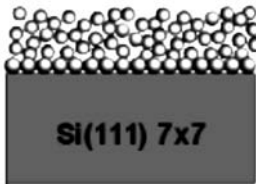
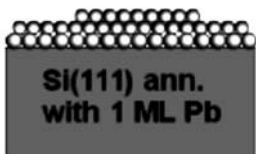
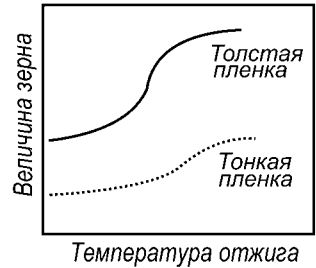
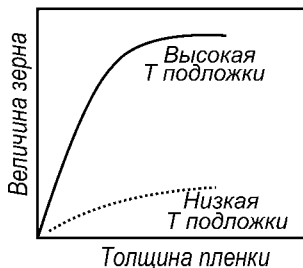
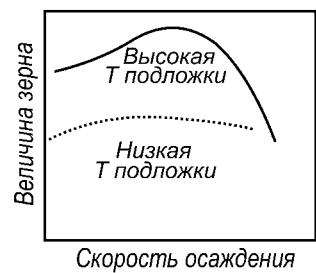
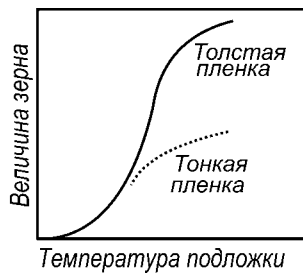
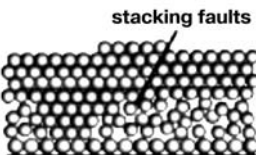


Рис. 6.18  
Схематические зависимости величины зерна от некоторых параметров роста пленки



отжига, то при дальнейшем осаждении атомов образуется эпитаксиальная пленка хорошего качества.

Все сказанное выше показывает, что создание пленок, обладающих нужными свойствами, требует технологии высокого уровня. Нередко необходимо выполнение обширных научно-исследовательских работ для обоснованного выбора режимов формирования пленочных устройств. Таким образом, структура пленки, размер и форма кристаллитов, их взаимная кристаллографическая ориентация, их физико-химические свойства зависят от большого числа факторов. Среди них первостепенное значение имеют температура подложки во время осаждения пленки, величина потока, толщина формирующейся пленки, температура и продолжительность отжига пленки. На рисунке 6.18 схематически представлены типичные зависимости величины зерна от некоторых параметров. Они не являются обязательными. Имеется масса других факторов, также влияющих на структуру и свойства пленок.

#### 6.4. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДИСПЕРГИРОВАННЫХ ПЛЕНОК

Островковые пленки, выращенные на диэлектрической подложке, на стадии, когда еще не произошло слияния их друг с другом, являются системами, использование которых может быть крайне полезным. Препятствием для их широкого применения в настоящее время является отсутствие технологии, позволяющей изготавливать пленки со стандартными параметрами островков. Однако преимущества таких пленок в ряде случаев существенны, что стимулирует исследования в этом направлении.

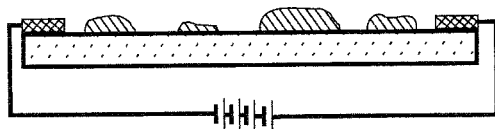


Рис. 6.19  
Схематическое изображение  
диспергированной пленки

На рисунке 6.19 схематически изображена система, состоящая из диспергированной пленки на диэлектрической подложке, на края которой подано напряжение от внешнего источника. Проводимость пленки в основном определяется промежутками между островками, которые должны преодолевать электроны. Это приводит к экспоненциальной зависимости удельной проводимости от температуры. Типичные зависимости проводимости  $\sigma_f(T)$ , полученные для пленок платины с различной усредненной толщиной, приведены на рисунке 6.20 [335]. Хорошая прямолинейность в использованной на рисунке системе координат позволяет описать проводимость с помощью уравнения Аррениуса:  $\sigma_f(T) = \sigma_0 \exp(-\Delta E_g/kT)$ . Величина энергии активации  $\Delta E_g$  имеет наибольшее значение при малых толщинах и уменьшается по мере увеличения количества напыленного материала (рис. 6.20б).

У таких систем наблюдается отклонение от закона Ома — величина удельной проводимости зависит от приложенной разницы потенциалов. На ри-

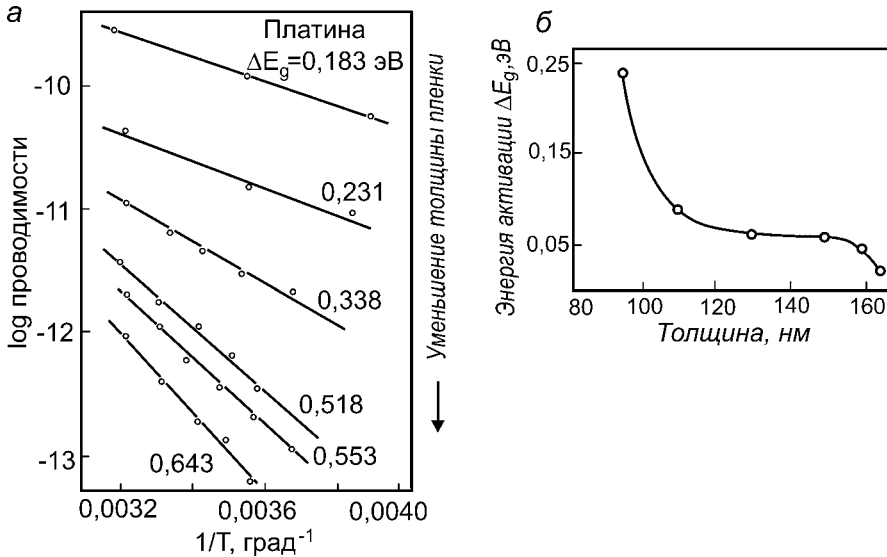
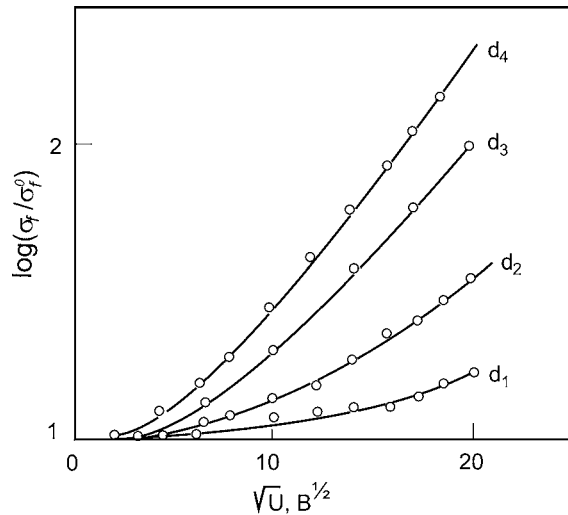


Рис. 6.20

Зависимости проводимости от температуры при различных толщинах пленки платины: по мере уменьшения усредненной толщины увеличивается энергия активации  $\Delta E_g$  (а). Зависимость энергии активации от толщины пленки (б) [335]

Рис. 6.21

Зависимости удельной проводимости островковой пленки от разности потенциалов для различных толщин  $d_4 > d_3 > d_2 > d_1$  [335]



сунке 6.21 приведены зависимости изменения  $\sigma_f$  от напряжения. Кривые напоминают те, которые имеют место при термоэлектронной эмиссии и которые связаны с влиянием сил зеркального изображения на эмиссионный ток. Однако требуемой в этом случае прямолинейности не наблюдается. Причем изменение оказывается тем больше, чем толще (в среднем) островковая пленка.

При достаточном падении напряжения вдоль слоя наблюдается эмиссия электронов. На рисунке 6.22 приведена зависимость, полученная для пленки из золота [336]. Там же приведено изображение пленки, полученное в электронном микроскопе, из которого видно, насколько разнообразна форма островков и насколько могут различаться промежутки между ними. Интересно, что эмиссия электронов сопровождается свечением в видимой

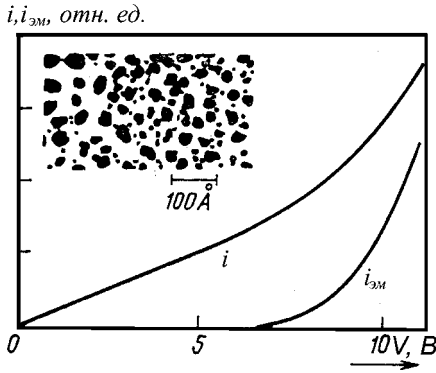


Рис. 6.22

Зависимость тока через пленку  $i$  и эмиссионного тока  $i_{эм}$  от напряжения  $U$  вдоль диспергированной пленки золота. В верхнем углу приведено изображение, полученное в электронном микроскопе [336]

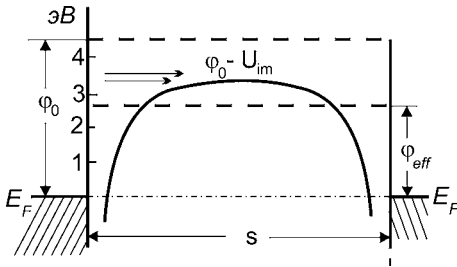


Рис. 6.23

Термоэмиссия электронов между островками существенно повышается вследствие понижения потенциального барьера

$$\Phi_{eff} = \Phi - \frac{Be^2}{s} - C\sqrt{F}, \quad (6.4.1)$$

где  $F$  — напряженность электрического поля;  $s$  — расстояние между островками;  $B$  и  $C$  — коэффициенты, зависящие от формы островков и структуры пленки. Причем очевидно, что основное падение потенциала происходит на зазорах между островками, так что  $F \gg V/L$  ( $V$  — напряжение, поданное на пленку,  $L$  — длина пленки). Соответственно,

$$\sigma_f = \frac{AeT}{k} \exp\left(-\frac{\Phi_{eff}}{kT}\right). \quad (6.4.2)$$

Этот механизм предпочтителен при больших расстояниях между островками ( $s > 100 \text{ \AA}$ ).

2. *Квантовомеханическое туннелирование.* При малых расстояниях между островками и высокой напряженности поля вероятность туннелирования сквозь барьер становится значительной. При этом нужно иметь в виду, что вследствие уже упомянутых эффектов величина потенциального барьера снижена. Эффект становится значительным при  $s \sim 20...50 \text{ \AA}$ . При переходе заряда от одного островка к другому энергия системы возрастает.

области спектра. Причем наблюдается связь между интенсивностями эмиссии и свечения. Это означает, что источниками электронов и фотонов являются одни и те же центры диспергированной пленки.

Приведенные факты указывают на важность эмиссионных процессов при прохождении тока по пленке. Имеется несколько механизмов, с помощью которых пытаются объяснить такое поведение.

1. *Термоэлектронная эмиссия.* Расчеты показывают, что при не слишком широких зазорах между островками величина термоэмиссионного тока может быть значительной. Это объясняется тем, что величина барьера при малых, ангстремных, расстояниях между электродами понижается вследствие наличия потенциалов сил зеркального изображения и наличия электрического поля (рис. 6.23). Если ввести эффективную высоту потенциального барьера, то для нее можно написать следующее выражение:

В простейшем случае будем считать, что два соседних островка не заряжены. Уровни Ферми у них выровнены. Если электрон переходит из левого островка в правый, то возникают заряженные островки. При этом уровни Ферми смещаются, расстояние между ними будет пропорционально  $e^2/s$ . Следовательно, чтобы переход совершился, необходимо сообщить электрону дополнительную энергию. То есть *туннелирование должно быть активированным*. Число носителей в этом случае пропорционально  $\sim \exp(-e^2/(skT))$ .

**3. Туннелирование через подложку.** Переход электрона через вакуумный промежуток между островками не самый оптимальный путь. Островки находятся на подложке. Средство подложки к электрону  $\chi > 0$  (чаще всего), поэтому при переходе через диэлектрик барьер существенно ниже (рис. 6.24).

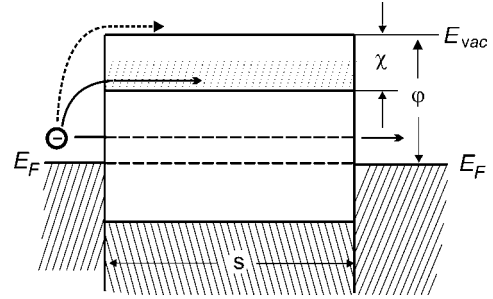


Рис. 6.24

Переход через диэлектрик облегчается, поскольку барьер ниже, чем в вакууме

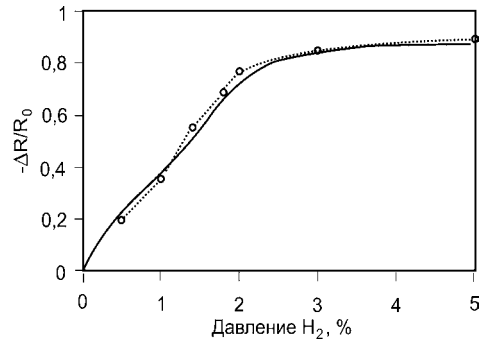


Рис. 6.25

Зависимость изменения сопротивления палладиевой пленки, состоящей из кластеров размером 3,5 нм, от давления водорода [337]

Решающее влияние на электропроводность островковых пленок оказывает форма и расстояние между ними. Этим обстоятельством можно воспользоваться, например, для создания датчика водорода. Палладий хорошо поглощает водород. При этом изменяются его размеры — он разбухает. Соответственно изменяются размеры вакуумных промежутков между островками, что вызывает увеличение проводимости вдоль пленки. На рисунке 6.25 приведена зависимость сопротивления пленки, состоящей из кластеров размером 3,5 нм, от процентного содержания водорода в потоке азота [337]. После удаления водорода из окружающей атмосферы сопротивление восстанавливается до прежнего значения в течение нескольких минут.

## 6.5.

### ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКИХ СПЛОШНЫХ ПЛЕНОК

Рост пленки проходит в несколько этапов. При этом меняются и ее физико-химические свойства. В частности изменяется проводимость. Свеже напыленная пленка имеет неравновесную структуру. В дальнейшем происходит трансформация структуры, которая сопровождается изменением проводимости. Процесс может быть ускорен отжигом. На рисунке 6.26 приведено влияние температуры на проводимость пленок Pb различной толщины [338].

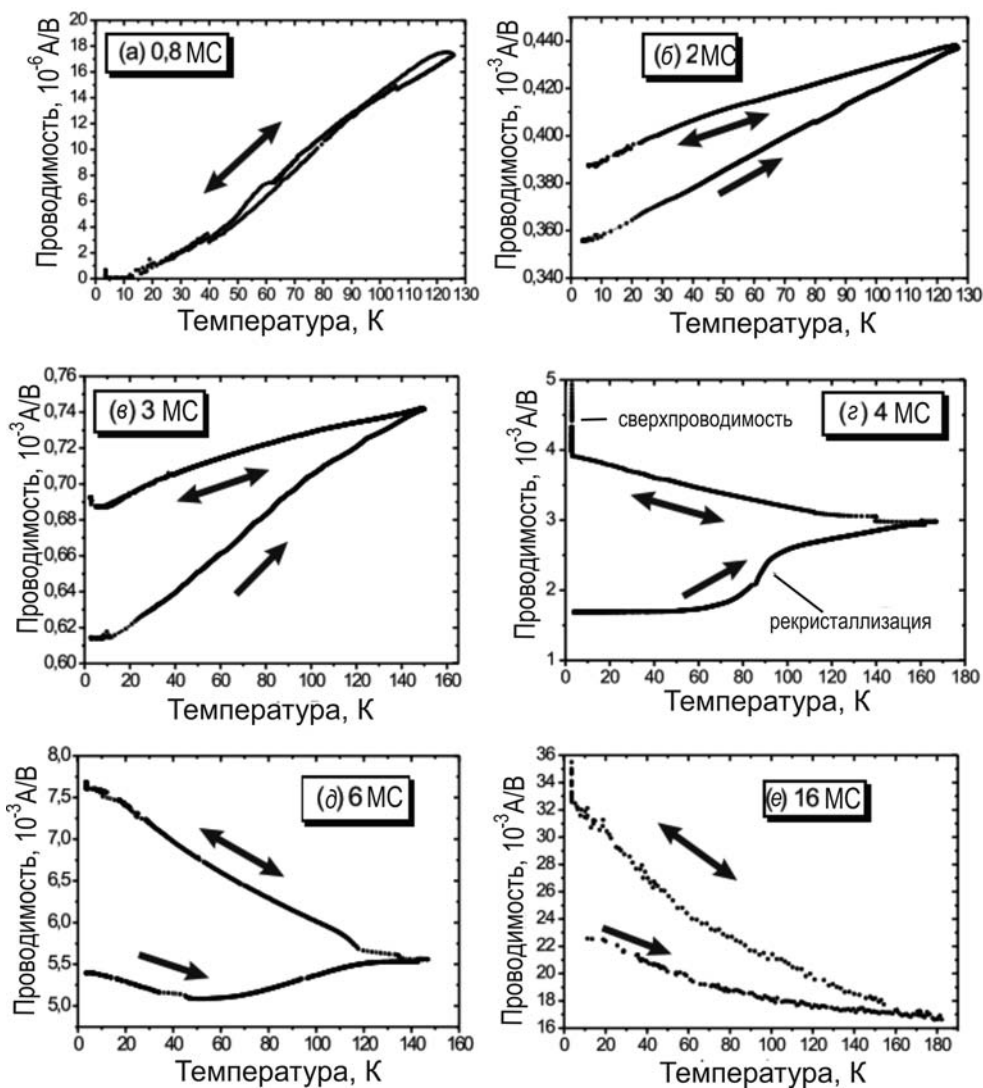


Рис. 6.26  
Зависимость проводимости тонких пленок Pb от температуры при циклических нагреваниях [338]

Стрелки указывают на направление изменения температуры. При очень тонком слое, когда можно ожидать островкового строения, прямой и обратный ход совпадают, что свидетельствует об отсутствии влияния отжига на структуру пленки, о стабильности строения слоя. Проводимость увеличивается с ростом температуры. Это означает, что перемещение электронов связано с термоактивационным процессом. Такой же характер имеет проводимость и в случае более толстого слоя (2...3 МС) (рис. 6.26б, в). Но в этих случаях обратимый ход температурной зависимости имеет место только после завершения первого отжига. При первоначальном нагреве структура



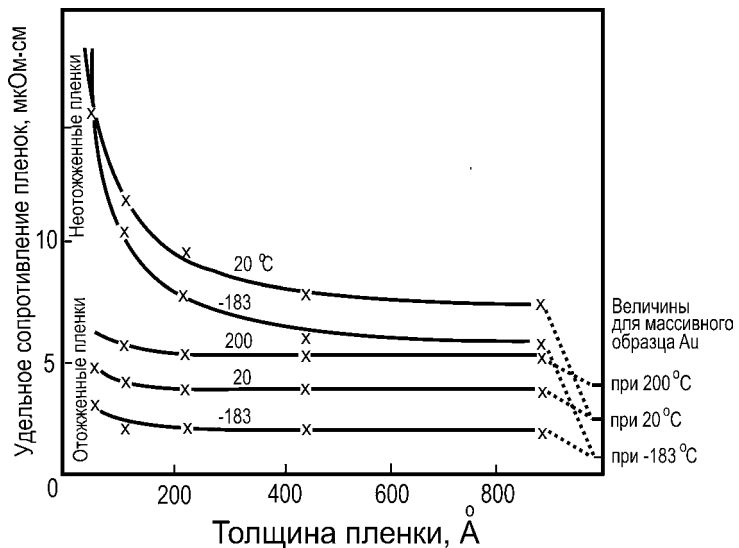
пленки перестраивается, например, происходит укрупнение островков и изменение их формы. Начиная с 4 МС зависимость проводимости от  $T$  при повторных циклах нагревания и охлаждения соответствует обычной металлической. Однако удельная проводимость по-прежнему отличается от имеющейся у массивного материала.

При малых толщинах величина удельного сопротивления значительно превышает табличную величину. В качестве примера на рисунке 6.27 приведены зависимости удельного сопротивления  $\rho$  от толщины для пленок из золота, полученные при различных температурах. Вид их приближителен, так как начало крутого роста удельного сопротивления  $\rho$  и наклон существенно зависят от условий формирования пленки, т. е. от размера и ориентации зерен. Даже у достаточно толстых пленок ( $\sim$  мкм) удельное сопротивление в разы отличается от имеющегося у массивного металла.

Объяснение увеличения удельного сопротивления при уменьшении толщины сплошной пленки было предложено еще в начале века Дж. Дж. Томсоном. Величина удельного сопротивления определяется процессами рассеяния носителей. Если имеется несколько независимых друг от друга механизмов рассеяния, то в случае массивного твердого тела справедливо *правило Матиссена*. Согласно этому правилу удельное сопротивление может быть представлено в виде суммы

$$\rho = \rho_{\text{фон}} + \rho_{\text{деф}}, \quad (6.5.1)$$

где  $\rho_{\text{фон}}$  — вклад в сопротивление рассеяния на тепловых колебаниях атомов (на фонах), а  $\rho_{\text{деф}}$  обусловлено рассеянием на дефектах. В случае тонких пленок с размерами, сравнимыми с длиной пробега электронов, важным фактором становится рассеяние электронов на поверхностях. При этом это дополнительное рассеяние должно зависеть от толщины пленки. Проявляется зависимость свойств пленки от геометрических размеров —



**Рис. 6.27**  
Зависимости удельного сопротивления пленки золота от ее толщины при различных температурах [339]

*размерный эффект.* В уравнении Матиссена должен появиться дополнительный член:

$$\rho = \rho_{\text{фон}} + \rho_{\text{деф}} + \rho_s(d), \quad (6.5.2)$$

где  $\rho_s(d)$  — часть удельного сопротивления, обусловленная рассеянием на поверхности;  $d$  — толщина пленки.

Количественно решение этой задачи было дано Чемберсом на основе кинетического уравнения Больцмана [325], [339]. Обозначим функцию распределения электронов через  $f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)$ , которая характеризует число электронов в момент времени  $t$  в объеме  $\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}$ , имеющих скорости в интервале  $\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}$ . Функцию можно найти, решив кинетическое уравнение Больцмана:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v} \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{e}{m} \left( \mathbf{F} + \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{H}}{c} \right) \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{столк}}, \quad (6.5.3)$$

где  $\mathbf{F}$  и  $\mathbf{H}$  — напряженности электрического и магнитного поля соответственно. Левая часть уравнения есть полное изменение распределения во времени. Справа находятся величины, описывающие изменение распределения вследствие различных процессов. Первый — изменение числа частиц в данном элементе объема за счет обмена с окружением. Второй — за счет изменения скорости под действием сил со стороны внешних полей. Наконец, третий отражает изменение функции распределения за счет рассеяния. В стационарном случае, когда все переходные процессы закончились и установилось стабильное значение функции распределения,  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ .

Применим эту теорию к случаю тонких пленок. Для удобства записи в дальнейшем будем считать, что толщина пленки равна  $2d$ , которая значительно меньше ее длины и ширины (рис. 6.28). Положим, что она изготовлена из металла, к которому применима модель свободных электронов. Кроме того, будем считать, что магнитное поле отсутствует ( $\mathbf{H} = 0$ ), а электрическое поле однородно и действует только вдоль оси  $x$  ( $\mathbf{F} \equiv F_x \mathbf{e}_x$ ).

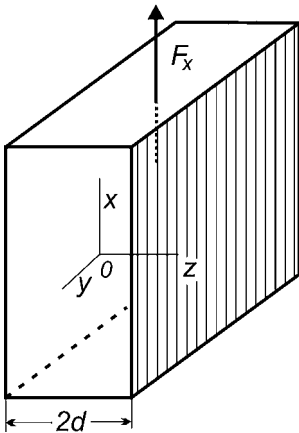


Рис. 6.28  
Модель тонкой пленки

Пусть также электрическое поле не велико, так что можно считать отклонение от равновесной функции распределения  $f_0$ , соответствующей отсутствию внешних полей, малым. Это позволяет искать решение кинетического уравнения в виде

$$f = f_0 + f_1, \quad (6.5.4)$$

где  $f_1$  характеризует отклонение функции распределения от равновесия при  $F = 0$ .

Обычно при расчетах такого рода используют *приближение времени релаксации*. Оно заключается в том, что полагают:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{столк}} = \left. \frac{\partial (f_0 + f_1)}{\partial t} \right|_{\text{столк}} = \left. \frac{\partial f_1}{\partial t} \right|_{\text{столк}} \equiv -\frac{f_1}{\tau}, \quad (6.5.5)$$

где  $\tau$  — время релаксации, которое считается константой. Физический смысл этой величины можно установить, рассматривая процесс перехода к стационарному равновесию. Пусть имеется однородная система с установившимся при некотором внешнем поле неравновесным распределением электронов ( $f \neq f_0$ ). Выключим в момент  $t = 0$  поле и проследим за тем, как будет происходить переход к равновесному распределению. Так как рассматриваем однородную систему, то  $\nabla_{\mathbf{r}} f = 0$  и уравнение Больцмана (6.5.3) сводится к следующему простому выражению:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{столк}} \equiv \frac{f - f_0}{\tau}, \quad (6.5.6)$$

интегрируя которое, получаем

$$f - f_0 = (f - f_0) \Big|_{t=0} e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (6.5.7)$$

То есть  $\tau$  — время, характеризующее скорость возвращения системы к состоянию равновесия.

Используя сделанные выше предположения, получим в стационарном случае (после завершения всех переходных процессов) следующее уравнение:

$$-\frac{e}{m} F_x \frac{\partial f}{\partial v_x} + v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} = -\frac{\dot{f}_1}{\tau}. \quad (6.5.8)$$

Вследствие однородности системы по координатам  $x$  и  $y$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial f}{\partial y} = 0. \quad (6.5.9)$$

Поэтому в приближении времени релаксации (6.5.5) получаем

$$-\frac{e}{m} F_x \frac{\partial f_0}{\partial v_x} - \frac{e}{m} F_x \frac{\partial \dot{f}_1}{\partial v_x} + v_z \frac{\partial f_0}{\partial z} + v_z \frac{\partial \dot{f}_1}{\partial z} = -\frac{\dot{f}_1}{\tau}. \quad (6.5.10)$$

Учитывая, что рассматривается случай слабого поля, произведение  $F_x \frac{\partial \dot{f}_1}{\partial v_x}$  мало, а  $\frac{\partial f_0}{\partial z} = 0$ , после перегруппировки получаем

$$\frac{e}{m} F_x \frac{\partial f_0}{\partial v_x} = v_z \frac{\partial \dot{f}_1}{\partial z} + \frac{\dot{f}_1}{\tau}. \quad (6.5.11)$$

Удобнее от производной по скорости перейти к производной по энергии  $\varepsilon$ :

$$\frac{\partial f_0}{\partial v_x} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial v_x} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = m v_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}. \quad (6.5.12)$$

Окончательно имеем следующее дифференциальное уравнение:

$$e F_x v_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = v_z \frac{\partial \dot{f}_1}{\partial z} + \frac{\dot{f}_1}{\tau}. \quad (6.5.13)$$

Умножая левую и правую части на  $\exp\left(\frac{z}{\tau v_z}\right)$ , получаем дифференциальное уравнение первого порядка:

$$eF_x v_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \cdot \tau v_z \frac{\partial}{\partial z} \left[ \exp\left(\frac{z}{\tau v_z}\right) \right] = v_z \frac{\partial}{\partial z} \left[ f_1 \exp\left(\frac{z}{\tau v_z}\right) \right]. \quad (6.5.14)$$

Вводя обозначение  $f_{11} = -eF_x v_x \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$  и интегрируя, получаем

$$f_1 = f_{11} + C \exp\left(-\frac{z}{\tau v_z}\right), \quad (6.5.15)$$

где  $C$  — константа интегрирования.

Чтобы определить постоянную интегрирования, необходимо задать граничные условия. Такое условие для случая тонких пленок предложил Фукс. Он ввел некоторый параметр  $\Phi$  — *параметр Фукса*, который связывает отклонение от равновесного распределения падающих на поверхность электронов с отклонением от равновесного распределения отходящих от нее:

$$f_1(d, -v_z) = \Phi f_1(d, +v_z). \quad (6.5.16)$$

Очевидно, что величина этого параметра может принимать значение от 0 до 1. При  $\Phi = 0$   $f_1(d, -v_z) = 0$ . Это означает, что после столкновения с поверхностью электрон забывает свою «предысторию», т. е. с какой скоростью и с какого направления он пришел. Распределение отраженных электронов не отличается от равновесного. Такое рассеяние на поверхности называют *диффузным*. Если же  $\Phi = 1$  и изменяется только направление движения по нормали к поверхности, но не величина скорости, то это *зеркальное* отражение.

Использование граничного условия позволяет определить константу  $C$ :

$$f_{11} + C \exp\left(\frac{d}{\tau v_z}\right) = \Phi \left( f_{11} + C \exp\left(-\frac{d}{\tau v_z}\right) \right), \quad (6.5.17)$$

$$C = -f_{11} \frac{1 - \Phi}{\left[ \exp\left(\frac{d}{\tau v_z}\right) - \Phi \exp\left(-\frac{d}{\tau v_z}\right) \right]}.$$

Итак,

$$f_1 = f_{11} \left\{ 1 - \frac{1 - \Phi}{1 - \Phi e^{-\frac{2d}{\tau v_z}}} e^{-\frac{z+d}{\tau v_z}} \right\}. \quad (6.5.18)$$

Как и требуется, при  $\Phi = 1$ , т. е. в случае зеркального отражения,  $f_1 = f_{11}$ . Поверхность не изменяет неравновесное распределение. Отсутствует, следовательно, и размерный эффект. Если же рассеяние диффузное —  $\Phi = 0$ , то

$$f_1 = f_{11} \left\{ 1 - e^{-\frac{z+d}{\tau v_z}} \right\}. \quad (6.5.19)$$

Имеется экспоненциальная зависимость от толщины пленки  $d$  и  $1/v_z$ .

Зная  $f_1$ , можно рассчитать плотность тока:

$$j(z) = -2e \left( \frac{m}{h} \right)^3 \iiint f_1 v_x dv_x dv_y dv_z. \quad (6.5.20)$$

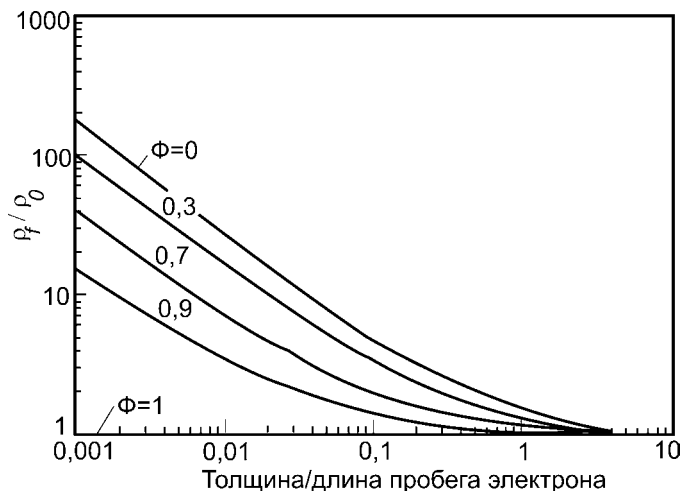
Проще всего это проделать для крайних случаев тонкой и толстой пленки, что позволяет рассчитать удельную электропроводность. Вводя величину свободного пробега электрона  $\lambda$  для случая  $d/\lambda > 1$  (толстая пленка), можно получить

$$\frac{\rho_f}{\rho_b} \approx 1 + \frac{3\lambda}{8d} (1 - \Phi), \quad (6.5.21)$$

где  $\rho_b$  — удельное сопротивление объемного материала. В случае тонкой пленки ( $d/\lambda \ll 1$ ):

$$\frac{\rho_f}{\rho_b} = \frac{4}{3} \cdot \frac{1 - \Phi}{1 + \Phi} \cdot \frac{\lambda}{d \left[ \ln \left( \frac{\lambda}{d} + 0,4228 \right) \right]}. \quad (6.5.22)$$

На рисунке 6.29 приведен ряд теоретических зависимостей  $\rho_f/\rho_b$ , полученных для различных значений  $\Phi$ . Нельзя сказать, что теория хорошо описывает экспериментальные результаты. Ранние измерения размерного эффекта электросопротивления давали лучшее согласие при предположении  $\Phi = 0$ , т. е. если считать рассеяние полностью диффузным. Однако позднее были получены результаты, свидетельствующие о частичной зеркальности ( $0 < \Phi < 1$ ). Электроны, движущиеся по различным направлениям, вряд ли одинаково будут отражаться от поверхности. Желательно учесть, что  $\Phi$  есть функция угла, под которым электрон встречается с поверхностью. В некоторых случаях предлагается считать, что  $\Phi = 1$  для электронов, падающих на поверхность под скользящими углами и  $\Phi = 0$  в остальных случаях. Для этого вводят некоторый критический угол  $\theta_c$ . Конечно, это не



**Рис. 6.29**  
Рассчитанные зависимости удельного сопротивления пленки от толщины  $d/\lambda$  при различных величинах параметра Фукса

слишком разумно. Более естественно ожидать, что  $\Phi$  — плавная функция от угла. Естественно также ожидать, что характер зависимости  $\Phi(\vartheta)$  определяется механизмами рассеяния электронов на поверхности. Среди последних главными могут быть:

- дефекты атомарного строения поверхности (разупорядочение атомов, адсорбированные частицы, ступени, вакансии и т. д.);
- рассеяние на фононах, связанных с поверхностными волнами;
- рассеяние на градиенте заряда, появляющемся вследствие наличия поверхностных состояний, а также вследствие того, что у поверхности движется больше электронов, чем в объеме материала;
- наконец, рассеяние, связанное с геометрической шероховатостью.

Теория расчета  $\Phi(\theta)$  сложна и неубедительна, поскольку распределение центров рассеяния носит случайный характер. Из того, что известно, можно остановиться на следующем. Так для рассеяния на локальных поверхностных зарядах оказалось

$$\Phi \approx 1 - \cos\theta, \quad (6.5.23)$$

т. е. при касательном падении  $\Phi(\theta) \rightarrow 1$ , несмотря на увеличение вероятности столкновения с заряженным центром. Рассеяние на колебаниях решетки изучено плохо, но можно ожидать, что  $\Phi(\theta) \rightarrow 1$  при  $\theta \rightarrow \pi/2$ . По естественным причинам особенно сложно учесть рассеяние на неровностях поверхности. Можно полагать, что если длина волны электрона значительно меньше характерного размера шероховатостей, то изменения в фазах волн чисто случайно и  $\Phi = 0$ . При падении волн под некоторым углом разность фаз уменьшается. Грубо говоря, это равносильно умножению на  $\cos^2\theta$  и  $\Phi$  возрастает с увеличением  $\theta$ .

Влияние состояния поверхности на электропроводность четко проявляется при эпитаксиальном росте, когда толщина пленки увеличивается слой

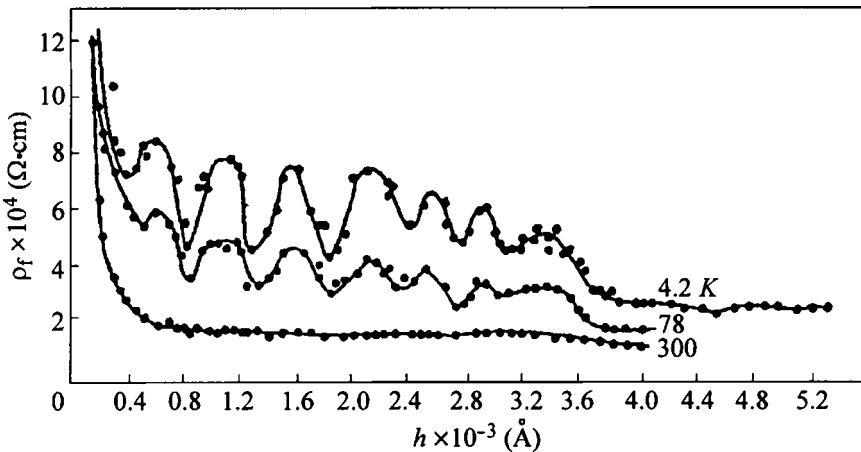


Рис. 6.30  
Зависимость удельного сопротивления пленки Вi от толщины при различных температурах [324]

за слоем. Наблюдаются небольшие осцилляции сопротивления, которые вызываются эффектами рассеяния на поверхности. После завершения роста очередного слоя появление следующей порции атомов приводит к росту островков на поверхности, увеличению шероховатости и соответствующему росту сопротивления. Завершение застройки слоя сглаживает поверхность, что приводит к уменьшению сопротивления.

Наряду с этим, если можно так выразиться, классическим размерным эффектом, связанным с влиянием на сопротивление рассеяния носителей на поверхности, возможен и квантовый размерный эффект. Он обусловлен изменением электронной структуры при толщинах, сравнимых с длиной волны электронов. В этом случае вместо сплошного спектра образуется дискретный спектр. Положение уровней зависит от толщины пленки, и это отражается на сопротивлении пленки. На рисунке 6.30 приведены экспериментальные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  от толщины пленки висмута, полученные при разных температурах. При очень низких  $T$ , при которых величина  $kT$  значительно меньше расстояния между дискретными уровнями, наблюдается ярко выраженная осцилляция  $\rho$ . При комнатной температуре она исчезает.

# ЛИТЕРАТУРА

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Зенгуил, Э.* Физика поверхности. — М. : Мир, 1990. — 536 с.
2. *Де Бур, Я. Х.* Динамический характер адсорбции. — М. : ИИЛ, 1962. — 290 с.
3. *Рощина, Т. М.* Адсорбционные явления и поверхность // Сор. образ. журнал. — 1998. — 4 (2). — С. 89–94.
4. *Петров, Н. Н.* Диагностика поверхности с помощью ионных пучков / Н. Н. Петров, И. А. Абрян. — Л. : ЛГУ, 1977. — 160 с.
5. *Holloway, P. H.* Application of surface analysis for electronic devices // Applied Surface Analysis. — 1980. — P. 5–23.
6. *Бьюб, Р.* Фотопроводимость твердых тел. — М. : ИИЛ, 1962. — 558 с.
7. *Ребиндер, П. А.* Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения / П. А. Ребиндер, Е. Д. Щукин // УФН. — 1977. — 108 (1). — С. 3–42.
8. *Onate, J. I.* Improvement of tribological properties by ion implantation / J. I. Onate, F. Alonso, A. Garcia // Thin Solid Films. — 1998. — 317. — P. 471–476.
9. *Allen, F. G.* p layers on vacuum heated silicon / F. G. Allen, T. M. Buck, J. T. Law // J. Appl. Phys. — 1960. — 51. — P. 979.
10. *Butz, R.* Preparation of stepped tungsten single crystal surfaces / R. Butz, B. Krahl-Urban, E. Preuss, D. Bruchmann // Phys. Stat. Sol. (a). — 1975. — 27. — P. 205–212.
11. *Musket, R. G.* Preparation of atomically clean surfaces of selected elements: A review / R. G. Musket, W. McLeane, C. A. Colmenares et. al. // Application Surface Sci. — 1982. — 10. — P. 143–207.
12. *Enta, Y.* Decomposition kinetics of silicon oxide layers on silicon substrates during annealing in vacuum / Y. Enta, T. Nagai, T. Yoshida et. al. // J. Appl. Phys. — 2013. — Vol. 114. — Is. 11. — P. 114104.
13. *Дюбуа, Б. Ч.* Работа выхода твердых растворов вольфрама с молибденом и танталом / Б. Ч. Дюбуа, О. К. Кулгашев, Л. В. Горшкова // ФТТ. — 1966. — 8 (4). — С. 1105–1109.
14. *Jona, F.* LEED crystallography // J. Phys. C — Solid State Phys. — 1978. — 11. — P. 4271–4306.
15. *Ouerghi, A.* Large-area and high-quality epitaxial graphene on off-axis SiC wafers / A. Ouerghi, M. Picher, M. G. Silly et. al. // ACS Nano. — 2012. — 6. — P. 6075–6082.



16. *Oliver, R. A.* Gallium nitride surface preparation optimized using in situ scanning tunnelling microscopy / R. A. Oliver, C. Nörenberg, M. G. Martin et. al. // *Appl. Surface Sci.* — 2003. — 214. — P. 1–10.
17. *Grunze, M.* Chemical cleaning of metal surfaces in vacuum systems by exposure to reactive gases / M. Grunze, H. Ruppender, O. Elshazly // *J. Vacuum Sci. Technol. A.* — 1988. — 6 (3). — P. 1266–1275.
18. *Henzler, M.* LEED-investigation of step arrays on cleaved germanium (111) surfaces // *Surface Sci.* — 1970. — 19. — P. 159–171.
19. *Henzler, M.* The roughness of cleaved semiconductor surfaces // *Surface Sci.* — 1973. — 36. — P. 109–122.
20. *Абессонова, Л. Н.* Зависимость характеристик поверхностных состояний от степени легирования объема германия / Л. Н. Абессонова, В. Н. Добровольский, Ю. С. Жарких // *ФТТ.* — 1978. — 20. — С. 2477–2479.
21. *Мюллер, Э.* Автоионная микроскопия / Э. Мюллер, Т. Цонь. — М.: Металлургия, 1972. — 360 с.
22. *George, S. M.* Surface diffusion of hydrogen on Ni(100) studied using laser-induced thermal desorption / S. M. George, A. M. de Santolo, R. B. Hall // *Surface Sci.* — 1985. — 159 (1). — P. L425–L432.
23. *Адамс, Н. К.* Физика и химия поверхностей. — М.; Л.: ОГИЗ ГТТЛ, 1947. — 552 с.
24. *Gutman, E. M.* On the thermodynamic definition of surface stress // *J. Phys. Cond. Matter.* — 1995. — 7. — P. L663–L667.
25. *Bottomley, D. J.* Alternative to the Shuttleworth formulation of solid surface stress / D. J. Bottomley, T. Ogino // *Phys. Rev. B.* — 2001. — 63. — P. 165412 (5).
26. *Ландау, Л. Д.* Теория упругости / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — М.: Наука; ФМЛ, 1987. — 246 с.
27. *Andreussi, F.* On the wrinkling of a free surface / F. Andreussi, M. E. Gurtin // *J. Appl. Phys.* — 1977. — 48. — P. 3798–3799.
28. *Marks, L. D.* Direct Observation of Elastic and Plastic Deformations at Au(111) Surfaces / L. D. Marks, V. Heine, D. J. Smith // *Phys. Rev. Lett.* — 1984. — 52. — P. 656–658.
29. *Куммель, Ч.* Введение в физику твердого тела. — М.: Наука-ГРФМЛ, 1978. — 791 с.
30. *Wang, S. G.* Surface energy of arbitrary crystal plane of bcc and fcc metals / S. G. Wang, E. K. Tian, C. W. Lung // *J. Phys. Chem. Solids.* — 2000. — 61. — P. 1295–1300.
31. *Mackenzie, J. K.* Bonds broken at atomically flat crystal surfaces. I. Face-centred and body-centred cubic crystals / J. K. Mackenzie, A. J. W. Moore, J. F. Nickolas // *J. Phys. Chem. Solids.* — 1962. — 23. — P. 185–196.
32. *Mackenzie, J. K.* Bonds broken at atomically flat crystal surfaces. II. Crystal containing many atoms in a primitive unit cell / J. K. Mackenzie, J. F. Nickolas // *J. Phys. Chem. Solids.* — 1962. — 23. — P. 197–205.
33. *Jiang, Q.* Modelling of surface energies of elemental crystals / Q. Jiang, M. Zhao // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2004. — 16. — P. 521–530.
34. *Methfessel, M.* Calculated surface energies of the 4d transition metals: A study of bond-cutting models / M. Methfessel, D. Hennig, M. Scheffler // *Appl. Phys. A.* — 1992. — 55. — P. 442–448.
35. *Ландау, Л. Д.* О равновесной форме кристалла // Сб., посвященный 70-летию академика А. Ф. Иоффе. — М.: Изд. АН СССР, 1950. — С. 44–49.
36. *Bonzel, H. P.* 3D equilibrium crystal shapes in the new light of STM and AFM // *Physics Reports.* — 2003. — 385. — P. 1–67.
37. *Jayaprakash, C.* Thermal evolution of crystal shapes. The fcc crystal / C. Jayaprakash, W. F. Saam // *Phys. Rev. B.* — 1984. — 30. — P. 3916–3928.

38. *Lang, B.* Low energy electron diffraction studies of high index crystal surfaces of platinum / B. Lang, R. W. Joyner, G. A. Somorjai // *Surface Sci.* — 1972. — 30. — P. 440–453.
39. *Bonzel, H. P.* The three-dimensional equilibrium crystal shape of Pb: Recent results of theory and experiment / H. P. Bonzel, M. Scheffler, D. K. Yu // *Appl. Phys. A.* — 2007. — 87. — P. 391–397.
40. *Jayaprakash, C.* Simple model for crystal shapes: Step-step interactions and facet edges / C. Jayaprakash, C. Rottman, W. F. Saam // *Phys. Rev. B.* — 1984. — 30. — P. 6549–6554.
41. *Nowicki, M.* 3D equilibrium crystal shapes of Pb: The significance of step-resolved images / M. Nowicki, A. Emundts, H. P. Bonzel // *Prog. Surface Sci.* — 2003. — 74. — P. 5804–5807.
42. *Bonzel, H. P.* Absolute Values of Surface and Step Free Energies from Equilibrium Crystal Shapes / H. P. Bonzel, A. Emundts // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — 84 (25). — P. 5804–5807.
43. *Bonzel, H. P.* Absolute surface free energies of perfect low-index orientations of metals and semiconductors / H. P. Bonzel, M. Nowicki // *Phys. Rev. B.* — 2004. — 70. — P. 245430 (9).
44. *Bonzel, H. P.* Equilibrium crystal shapes: Towards absolute energies // *Prog. Surface Sci.* — 2001. — 67. — P. 45–58.
45. *Chatain, D.* Equilibrium Shape of Copper Crystals Grown on Sapphire / D. Chatain, V. Ghetta, P. Wynblatt // *Interface Phys.* — 2004. — 12. — P. 7–18.
46. *Somorjai, G. A.* Adsorbed monolayers on solid surfaces / G. A. Somorjai, M. A. van Hove // *Structure and bonding.* — 1979. — Vol. 38. — 139 p.
47. *Young, R. D.* Progress in field-emission work-function measurement of atomically perfect crystal planes / R. D. Young, E. W. Muller // *J. Appl. Phys.* — 1962. — 33. — P. 91–95.
48. *Naumovets, A. G.* Phase transitions in two dimensions // *Contemporary Physics.* — 1989. — 30 (3). — P. 187–201.
49. *Surface Explorer [Электронный ресурс].* — Режим доступа : <http://surfexp.fhberlin.mpg.de/>.
50. *Wood, El.* Vocabulary of surface crystallography // *J. Appl. Phys.* — 1964. — 35. — P. 1306–1312.
51. *Sokolov, J.* Multilayer relaxation of body-centred-cubic Fe(211) / J. Sokolov, H. D. Shih, U. Bardi et. al. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1984. — 17. — P. 371–383.
52. *Sokolov, J.* Trends in metal surface relaxation / J. Sokolov, F. Jona, P. M. Marcus // *Solid State Commun.* — 1984. — 49. — P. 307–312.
53. *Van Hove, M. A.* Surface structures of W(110) and W(100) faces by the dynamical faces LEED approach / M. A. van Hove, S. Y. Tong // *Surface Sci.* — 1976. — 54. — P. 91–100.
54. *Garza, L. M.* The surface structure of Mo(110) determined by LEED / L. M. Garza, L. J. Clarke // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1981. — 14. — P. 5391–5401.
55. *Shih, H. D.* The atomic structure of Fe(110) / H. D. Shih, F. Jona, U. Bardi // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1980. — 13. — P. 3801–3808.
56. *Debe, M. K.* Further dynamical and experimental LEED results for a clean W{001}(1×1) surface structure determination / M. K. Debe, D. A. King, F. S. Marsh // *Surface Sci.* — 1977. — 68. — P. 437–447.
57. *Marsh, F. S.* W{001}(1×1) surface structure: pseudo-relativistic LEED calculations and R-factor analysis / F. S. Marsh, M. K. Debet, D. A. King // *J. Phys. C: Solid St. Phys.* — 1980. — 13. — P. 2799–2805.
58. *Ignatiev, A.* The structure of clean Mo[001] surface / A. Ignatiev, F. Jona, H. D. Shih et. al. // *Phys. Rev. B.* — 1975. — 11. — P. 4787–4794.

59. *Clark, L. J.* LEED analysis of the surface structure of Mo(001) // *Surface Sci.* — 1980. — 91. — P. 131–152.
60. *Legg, K. O.* Low-energy electron diffraction analysis of clean Fe{001} / K. O. Legg, F. Jona, D. W. Jepsen, P. M. Marcus // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1977. — 10. — P. 937–946.
61. *Sokolov, J.* Multilayer relaxation of a clean bcc Fe{111} surface / J. Sokolov, F. Jona, P. M. Marcus // *Phys. Rev. B.* — 1986. — 33. — P. 1397–1400.
62. *Demuth, J. E.* Analysis of low-energy-electron-diffraction intensity spectra for (001), (110), and (111) nickel / J. E. Demuth, P. M. Marcus, D. W. Jepsen // *Phys. Rev. B.* — 1975. — 11. — P. 1460–1474.
63. *Martin, M. R.* Determination of the surface geometry for the aluminum (110) and (111) surfaces by comparison of low-energy-electron-diffraction calculations with experiment / M. R. Martin, G. A. Somorjai // *Phys. Rev. B.* — 1973. — 7. — P. 3607–3615.
64. *Kesmodel, L. L.* On the relaxation of the Pt(111) surface: Results of dynamical LEED calculations / L. L. Kesmodel, L. P. C. Stair, G. A. Somorjai // *Surface Sci.* — 1977. — 64. — P. 342–344.
65. *Kesmodel, L. L.* Structure determination of the platinum (111) crystal face by low-energy-electron diffraction / L. L. Kesmodel, G. A. Somorjai // *Phys. Rev. B.* — 1975. — 11. — P. 630–637.
66. *Chan, C.-M.* An analysis of the structure of the iridium (111) surface by low-energy-electron-diffraction / C.-M. Chan, S. L. Cunningham, M. A. van Hove et. al. // *Surface Sci.* — 1977. — 66. — P. 394–404.
67. *Watson, P. R.* Structure determination of the Rh(100) and Cu(111) surfaces using the reliability factor proposed for LEED by Zanazzi and Jona / P. R. Watson, F. R. Shepherd, D. C. Frost, K. A. R. Mitchell // *Surface Sci.* — 1978. — 72. — P. 562–576.
68. *Adams, D. L.* Oscillatory relaxation of the Ni(110) surface: a LEED study / D. L. Adams, L. E. Petersen, C. S. Sørensen // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1985. — 18. — P. 1753–1766.
69. *Andersen, J. N.* Oscillatory relaxation of the Al(110) surface / J. N. Andersen, H. B. Nielsen, L. Petersen, D. L. Adams // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1984. — 17. — P. 173–192.
70. *Maglietta, M.* LEED structure analysis of a Co{001} surface / M. Maglietta, E. Zanazzi // *Appl. Phys.* — 1978. — 15. — P. 409–412.
71. *Maglietta, M.* Re-examination of the structure of the clean (110) surface of Ag / M. Maglietta, E. Zanazzi, F. Jonaz et. al. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1977. — 10. — P. 3287–3292.
72. *Adams, D. L.* Oscillatory Relaxation of the Cu(110) Surface / D. L. Adams, H. B. Nielsen, J. N. Andersen et. al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1982. — 49. — P. 669–672.
73. *Copel, M.* Medium-energy ion-scattering analysis of the Cu(110) surface / M. Copel, T. Gustafsson, W. R. Graham, S. M. Yalisove // *Phys. Rev. B.* — 1986. — 33. — P. 8110–8115.
74. *Adams, D. L.* Oscillatory relaxation of the Cu(110) surface / D. L. Adams, H. B. Nielsen, J. N. Andersen // *Surface Sci.* — 1983. — 128. — P. 294–310.
75. *Lind, D. M.* Surface-structural analysis by use of spin-polarized low-energy-electron-diffraction: An investigation of the Cu(100) surface / D. M. Lind, F. B. Dunning, G. K. Walters, H. L. Davis // *Phys. Rev. B.* — 1987. — 35. — P. 9037–9044.
76. *Ismail.* Multilayer relaxation of the Cu(210) surface / Ismail, S. Chandravakar, D. M. Zehner // *Surface Sci.* — 2002. — 504. — P. L201–L207.

77. *Davis, H. L.* Multilayer relaxation in metallic surfaces as demonstrated by LEED analysis / H. L. Davis, J. R. Noonan // *Surface Sci.* — 1983. — 126. — P. 245–252.
78. *Adams, D. L.* Multilayer relaxation of the Al(210) surface / D. L. Adams, V. Jensen, X. F. Sun, J. H. Vollesen // *Phys. Rev. B.* — 1988. — 38. — P. 7913–7931.
79. *Adams, D. L.* Multilayer relaxation of the Al(331) surface / D. L. Adams, C. S. Sorensen // *Surface Sci.* — 1986. — 166. — P. 495–511.
80. *Hassold, E.* Hydrogen induced missing row reconstruction of Fe(211) / E. Hassold, U. Löffler, R. Schmieidl et. al. // *Surface Sci.* — 1995. — 326. — P. 93–100.
81. *Sokolov, J.* Multilayer relaxation of the Fe{210} surface / J. Sokolov, F. Jona, P. M. Marcus // *Phys. Rev.* — 1985. — 31. — P. 1929–1935.
82. *Kolthoff, D.* Multilayer relaxation of Pd(210) and Mo(211) / D. Kolthoff, H. Pfnür, A. G. Fedorus et. al. // *Surface Sci.* — 1999. — 439. — P. 224–234.
83. *Zhang, G.* Efficient determination of multilayer relaxation in the Pt(210) stepped and densely kinked surface / G. Zhang, M. A. van Hove, G. A. Somorjai et. al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — 67. — P. 1298–1301.
84. *Янке, Е.* Специальные функции. Формулы, графики, таблицы / Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Лёш. — М.: Наука, ГРФМЛ, 1968. — 344 с.
85. *Zolyomi, V.* Anomalous surface relaxation in hcp transition metals / V. Zolyomi, J. Kollar, L. Vitos // *Phys. Rev. B.* — 2008. — 78. — P. 195414 (5).
86. *Zólyomi, V.* Surface relaxation and stress for 5d transition metals / V. Zólyomi, L. Vitos, S. K. Kwon, J. Kollar // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2009. — 21. — P. 095007 (5).
87. *Finnis, M. W.* Theory of lattice contraction at aluminum surfaces / M. W. Finnis, V. Heine // *J. Phys. F: Met. Phys.* — 1974. — 4. — P. L37–L41.
88. *Mitchell, K. A. R.* On the bond lengths reported for chemisorption on metal surfaces // *Surface Sci.* — 1980. — 100. — P. 225–240.
89. *Somorjai, G. A.* Restructuring of metal surfaces adsorbed monolayers during chemisorption and catalytic reaction / G. A. Somorjai, M. A. van Hove // *Acta Cryst.* — 1995. — B51. — P. 502–512.
90. *Adams, D. L.* Multilayer relaxation of the Ni(311) surface: A new LEED analysis / D. L. Adams, W. T. Moore, K. A. R. Mitchell // *Surface Sci.* — 1985. — 149. — P. 407–422.
91. *Tasker, P. W.* The stability of ionic crystal surfaces // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1979. — 12. — P. 4977–4984.
92. *Woodruff, D. P.* The structure of surfaces: what do we know and what would we like to know? // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2010. — 22. — P. 084016 (15).
93. *Wang, Y. R.* Surface reconstructions of ZnO cleavage faces / Y. R. Wang, C. B. Duke // *Surface Sci.* — 1987. — 192. — P. 309–322.
94. *Vogt, J.* The structure of NaCl(100) and KCl(100) single crystal surface: a tensor low energy electron diffraction analysis / J. Vogt, H. Weiss // *Surface Sci.* — 2001. — 491. — P. 155–168.
95. *Okazawa, T.* Surface structure and lattice dynamics of KI(001) studied by high-resolution ion scattering combined with molecular dynamics simulation / T. Okazawa, T. Nishimura, Y. Kido // *Phys. Rev. B.* — 2002. — 66. — P. 125402 (10).
96. *Nishimura, T.* Surface relaxation and rumpling of RbI(001) determined by medium energy ion scattering / T. Nishimura, A. Ikeda, H. Namba, Y. Kido // *Surface Sci.* — 1998. — 411. — P. L834–L838.
97. *Ferry, D.* MgO(100) surface relaxation by symmetrized automated tensor low energy electron diffraction analysis / D. Ferry, J. Suzanne, V. Panella et. al. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* — 1998. — 16. — P. 2261–2266.

98. *Prutton, M.* A LEED study of the structure of the (100) surface of CaO / M. Prutton, J. A. Ramsey, J. A. Walker, M. R. Welton-Cook // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1979. — 12. — P. 5271–5280.
99. *Benson, G. C.* Contribution of Surface Distortion to the Surface Energy of Alkali Halide Crystals / G. C. Benson, P. Balk, P. White // *J. Chem. Phys.* — 1959. — 31. — P. 109–115.
100. *Benson, G. C.* Calculation of Surface Distortion in an Alkali Halide Crystal Bounded by a Free {100} Face / G. C. Benson, P. I. Freeman, E. Dempsey // *J. Chem. Phys.* — 1963. — 39. — P. 302–309.
101. *Sawada, S.* Theory of surface rumpling in rock-salt structured ionic crystal / S. Sawada, K. Nakamura // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1979. — 12. — P. 1183–1193.
102. *Левич, В. Г.* Введение в статистическую физику. — М.: ГИТТЛ, 1954. — 528 с.
103. *Barker, R. A.* Structural models of the reconstructed W{001} surface / R. A. Barker, P. J. Estrup, F. Jona, P. M. Marcus // *Solid State Commun.* — 1978. — 25. — P. 375–379.
104. *Felter, T. E.* Phase transition on Mo(100) and W(100) surfaces / T. E. Felter, R. A. Barker, P. J. Estrup // *Phys. Rev. Lett.* — 1977. — 38. — P. 1138–1141.
105. *Barth, J. V.* Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects / J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. J. Behm // *Phys. Rev. B.* — 1990. — 42. — P. 9307–9318.
106. *Fedak, D. G.* On the anomalous surface structures of gold / D. G. Fedak, N. A. Gjostein // *Surface Sci.* — 1967. — 8. — P. 77–97.
107. *Hammer, R.* Surface reconstruction of Au(001): High-resolution real-space and reciprocal-space inspection / R. Hammer, A. Sander, S. Förster et. al. // *Phys. Rev. B.* — 2014. — 90. — P. 035446 (13).
108. *Van Hove, M. A.* The surface reconstructions of the (100) crystal faces of iridium, platinum and gold. I. Experimental observations and possible structural models / M. A. van Hove, R. J. Koestner, P. C. Stair et. al. // *Surface Sci.* — 1981. — 103. — P. 189–217.
109. *Chen, C.-M.* Structural study of the reconstructed Ir(110)-(1×2) surface by low-energy diffraction / C.-M. Chen, M. A. van Hove, W. H. Weinberg, D. Williams // *Solid State Commun.* — 1979. — 30. — P. 47–49.
110. *Ritz, G.* Pt(100) quasihexagonal reconstruction: A comparison between scanning tunneling microscopy data and effective medium theory simulation calculations / G. Ritz, M. Schmid, P. Varga et. al. // *Phys. Rev. B.* — 1997. — 56. — P. 10518–10525.
111. *Lundgren, E.* Geometry of the Valence Transition Induced Surface Reconstruction of Sm(0001) / E. Lundgren, J. N. Andersen, R. Nyholm et. al. // *Phys. Rev. B.* — 2002. — 88. — P. 136102 (3).
112. *Uda, T.* Ground state of the Si(001) surface revisited — is seeing believing? / T. Uda, H. Shigekawa, Y. Sugawara et. al. // *Progress in Surface Science.* — 2004. — 76. — P. 147–162.
113. *Auer, P. P.* Cleaved Si(111) surfaces: geometrical and annealing behaviour / P. P. Auer, W. Mönch // *Surface Sci.* — 1979. — 80. — P. 45–55.
114. *Olshanetsky, B. Z.* Phase transitions on clean Si(110) surfaces / B. Z. Olshanetsky, A. A. Shklyev // *Surface Sci.* — 1977. — 67. — P. 581–588.
115. *Ольшанецкий, Б. З.* О фазовых переходах на поверхностях германия и кремния / Б. З. Ольшанецкий, С. М. Репинский, А. А. Шкляев // *Письма журн. экспер. теорет. физ.* — 1977. — 25 (4). — С. 195–197.

116. *Thornton, J. M. C.* Reconstructions of the GaAs (111) B surface / J. M. C. Thornton, D. A. Woolf, P. Weightman // *Appl. Surface Sci.* — 1998. — 123/124. — P. 115–119.
117. *Xue, Qi-Kun.* Structures of GaN(0001)-(2×2), -(4×4), and -(5×5) surface reconstructions / Qi-Kun Xue, Q. Z. Xue, R. Z. Bakhtizin et. al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — 82. — P. 3074–3077.
118. *Smith, A. R.* Reconstructions of the GaN(0001) surface / A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve et. al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — 79. — P. 3934–3937.
119. *Chang, C. C.* LEED studies of the (0001) face of  $\alpha$ -alumina // *J. Appl. Phys.* — 1968. — 39. — P. 5570–5573.
120. *Debe, M. K.* Space-group determination of the low-temperature  $W\{001\}(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$  surface structure by Low-Energy-Electron Diffraction / M. K. Debe, D. A. King // *Phys. Rev. Lett.* — 1977. — 39. — P. 708–711.
121. *Debe, M. K.* The clean thermally induced  $W(001)(1\times 1) \rightarrow (\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$  surface structure transition and its crystallography / M. K. Debe, D. A. King // *Surface Sci.* — 1979. — 81. — P. 193–237.
122. *Inglesfield, J. E.* Reconstructions and relaxations on metal surfaces // *Prog. Surface Sci.* — 1985. — 20. — P. 105–164.
123. *Palmberg, P. W.* Surface structure of clean Au(100) and Ag(100) surfaces / P. W. Palmberg, T. N. Rhodin // *Phys. Rev.* — 1961. — 161 (3). — P. 586–588.
124. *Пиментел, Г.* Как квантовая механика объясняет химическую связь / Г. Пиментел, Р. Спратли. — М. : Мир, 1973. — 331 с.
125. *Broden, G.* Adsorption of oxygen on potassium covered Pt(111) and Fe(110) / G. Broden, G. Pirug, H. P. Bonzel // *Chem. Phys. Lett.* — 1980. — 73. — P. 506–509.
126. *Wertheim, G. K.* Divalent surface state on metallic samarium / G. K. Wertheim, G. Creelius // *Phys. Rev. Lett.* — 1978. — 40 (12). — P. 813–816.
127. *Bertel, E.* Evidence for divalncy at the surface of Sm metal from electron-energy-loss spectroscopy / E. Bertel, G. Strasser, F. P. Netzer, J. A. Matthew // *Phys. Rev. B.* — 1982. — 25 (5). — P. 3374–3376.
128. *Бехштедт, Ф.* Поверхности и границы раздела полупроводников / Ф. Бехштедт, Р. Энлерлайн. — М. : Мир, 1990. — 488 с.
129. *Wimmer, E.* Fundamentals of the electron structure of surface / E. Wimmer, A. J. Freeman // *Handbook of surface science. Vol. 2.* Eds. K. Horn, M. Scheffler. — Elsevier, 2000. — P. 1–91.
130. *Оура, К.* Введение в физику поверхности / К. Оура, В. Г. Лифшиц, А. А. Саранин [и др.]. — М. : Наука, 2005. — 499 с.
131. *Yokoyama, T.* Anomalous flipping motions of buckled dimers on the Si(001) surface at 5 K / T. Yokoyama, K. Takayanagi // *Phys. Rev. B.* — 2000. — 61. — P. 5078–5081.
132. *Pollmann, J.* Electronic structure of semiconductor surfaces / J. Pollmann, P. Krüger // *Handbook of surface science. Vol. 2.* Eds. K. Horn, M. Scheffler. — Elsevier, 2000. — P. 93–208.
133. *Jones, G. J. R.* Structure of the laser annealed Si(111)-(1×1) surface / G. J. R. Jones, B. W. Holland // *Solid State Commun.* — 1985. — 53. — P. 45–46.
134. *Pandey, K. C.* New  $\pi$ -bonded chain model for Si(111)-(2×1) surface // *Phys. Rev. Lett.* — 1981. — 47. — P. 1913–1917.
135. *Northrup, J. E.* Reconstruction mechanism and surface-state dispersion for Si(111)-(2×1) / J. E. Northrup, M. L. Cohen // *Phys. Rev. Lett.* — 1982. — 49 (18). — P. 1349–1352 [892].
136. *Violante, C.* Geometric, electronic, and optical properties of the Si(111) 2×1 surface: Positive and negative buckling / C. Violante, A. M. Conte, F. Bechstedt, O. Pulci // *Phys. Rev. B.* — 2012. — 86. — P. 245313 (9).

137. *Binnig, G.*  $7 \times 7$  Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space / G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel // Phys. Rev. Lett. — 1983. — 50. — P. 120–123.
138. *Hamers, R. J.* Surface electronic structure Si(111)-( $7 \times 7$ ) resolved in real space / R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth // Phys. Rev. Lett. — 1986. — 56. — P. 1972–1975.
139. *Avouris, Ph.* Atom-resolved surface chemistry studied by scanning tunneling microscopy and spectroscopy / Ph. Avouris, R. Wolkow // Phys. Rev. B. — 1989. — 39 (8). — P. 5091–5100.
140. *Tromp, R. M.* Thermal adatoms on Si(001) / R. M. Tromp, M. Mankos // Phys. Rev. Lett. — 1998. — 81 (5). — P. 1050–1053.
141. *Brocks, G.* Dynamics and Nucleation of Si Ad-dimers on the Si(100) Surface / G. Brocks, P. J. Kelly // Phys. Rev. Lett. — 1996. — 76. — P. 2362–2365.
142. *Hamers, R. J.* Determination of the local electronic structure of atomic-sized defects on Si(001) by tunneling spectroscopy / R. J. Hamers, U. K. Kohler // J. Vacuum Sci. Technol. — 1989. — 7. — P. 2854.
143. *Zhang, Z.* New features of C-defects on the Si(100) surface observed by scanning tunneling microscopy / Z. Zhang, M. A. Kulakov, B. Bullemer // Surface Sci. — 1996. — 369. — P. L131–L135.
144. *Ebert, Ph.* Formation of anion vacancies by Langmuir evaporation from InP and GaAs (110) surfaces at low temperatures / Ph. Ebert, M. Heinrich, M. Simon et. al. // Phys. Rev. B. — 1995. — 51. — P. 9696–9701.
145. *Ebert, Ph.* Nano-scale properties of defects in compound semiconductor surfaces // Surface Sci. Rep. — 1999. — 33. — P. 121–303.
146. *May, J. W.* A mechanism for surface reconstruction at room temperature // Surface Sci. — 1969. — 18 (2). — P. 431–436.
147. *Kuppers, J.* Xenon adsorption as a tool for local surface structure determination at Ir(100) surfaces / J. Kuppers, H. Michel, F. Nitschke et. al. // Surface Sci. — 1979. — 89. — P. 361–369.
148. *Henzler, M.* Atomic steps on single crystals: Experimental method and properties // Appl. Phys. — 1976. — 9 (1). — P. 11–17.
149. *Becker, R. S.* Tunneling images of atomic steps on the Si(111)  $7 \times 7$  surfaces / R. S. Becker, J. A. Golovchenko, E. G. McRae, B. S. Swartentruber // Phys. Rev. Lett. — 1985. — 55 (19). — P. 2028–2031.
150. *Binnig, G.* Real-space observation of the reconstruction of Au(100) / G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Stoll // Surface Sci. — 1983. — 144. — P. 321–335.
151. *Behm, R. J.* Correlation between domain boundaries and surface steps: A scanning tunneling microscopy study on reconstructed Pt(100) / R. J. Behm, W. Hosler, E. Ritter, G. Binnig // Phys. Rev. Lett. — 1986. — 56. — P. 228–231.
152. *Chadi, D. J.* Stabilities of single-layer and bilayer steps on Si(001) surfaces // Phys. Rev. Lett. — 1987. — 59. — P. 1691–1694.
153. *Men, F. K.* Si(100) surface under an externally applied stress / F. K. Men, W. E. Packard, M. B. Webb // Phys. Rev. Lett. — 1988. — 61. — P. 2469–2471.
154. *Williams, E. D.* Thermodynamics of Surface Morphology / E. D. Williams, N. C. Bartelt // Science. — 1991. — 251. — P. 393–400.
155. *Latyshev, A. V.* Reflection electron microscopy study of structural transformations on a clean silicon surface in sublimation, phase transition and homoepitaxy / A. V. Latyshev, A. L. Aseev, A. B. Krasilnikov, S. I. Stenin // Surface Sci. — 1990. — 227. — P. 24–34.
156. *Bonzel, H. P.* A new model for the reconstructed (110)- $1 \times 2$  surfaces of Ir, Pt and Au / H. P. Bonzel, S. Ferrer // Surface Sci. — 1982. — 118 (1/2). — P. L263–L268.

157. *Binnig, G.* (111) facets as the origin of reconstructed Au(110) surfaces / G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel // *Surface Sci.* — 1983. — 131 (1). — P. L379–L384.
158. *Zheng, Gai.* Faceting and nanoscale faceting of Ge(hhl) surfaces around (113) / Gai Zheng, R. G. Zhao, Li Xiaowei, W. S. Yang // *Phys. Rev. B.* — 1998. — 58. — P. 4572–4578.
159. *Tromp, R. M.* Si(001) dimer structure observed with scanning tunneling microscopy / R. M. Tromp, R. J. Hamers, J. E. Demuth // *Phys. Rev. Lett.* — 1985. — 55 (12). — P. 1303–1306.
160. *Olshanetsky, B. Z.* LEED studies of vicinal surfaces of silicon / B. Z. Olshanetsky, A. A. Shklyaev // *Surface Sci.* — 1979. — 82. — P. 445–452.
161. *Madey, T. E.* Faceting induced by ultrathin metal films: structure, electronic properties and reactivity / T. E. Madey, C.-H. Nien, K. Pelhos et. al. // *Surface Sci.* — 1999. — 438. — P. 191–206.
162. *Falkenberg, G.* Adsorbate-induced faceting of high-index semiconductor surfaces: antimony adsorbed on Ge(103) / G. Falkenberg, R. L. Johnson // *Appl. Surface Sci.* — 1999. — 142 (1–4). — P. 81–87.
163. *Cottam, M. G.* Introduction to Surface and Superlattice Excitations / M. G. Cottam, D. R. Tilley. — Cambridge University Press, 1989. — 329 p.
164. *Prigogine, I.* Low-Energy Electron Diffraction / I. Prigogine, S. A. Rice, G. A. Somorjai, H. H. Farrell // *Adv. Chem. Phys.* — 1971. — 20. — P. 215.
165. *Нестеренко, Б. А.* Физические свойства атомарно-чистой поверхности полупроводников / Б. А. Нестеренко, О. В. Снитко. — Киев : Наукова Думка, 1983. — 264 с.
166. *Chae, K. H.* Medium-energy ion-scattering study of the temperature dependence of the structure of Cu(111) / K. H. Chae, H. C. Lu, T. Gustafsson // *Phys. Rev. B.* — 1996. — 54. — P. 14082–14086.
167. *Šlězák, T.* Phonons at the Fe(110) Surface / T. Šlězák, J. Łażewski, S. Stankov et. al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — 99. — P. 066103 (4).
168. *Narasimhan, Sh.* Ab initio calculations on the anomalous thermal behavior of fcc (110) surfaces // *Appl. Surface Sci.* — 2001. — 182. — P. 293–296.
169. *Градштейн, И. С.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений / И. С. Градштейн, И. М. Рыжик. — М. : ГИФМЛ, 1963.
170. *Прудников, А. П.* Интегралы и ряды / А. П. Прудников, Ю. А. Брычков, О. И. Маричев. — М. : Наука ; ФМЛ, 1984.
171. *Нестеренко, Б. А.* Особенности атомных колебаний и термическое расширение чистых и адсорбированных Al и Au граней (100) и (110) кремния / Б. А. Нестеренко, А. Д. Бородкин // *ФТТ.* — 1973. — 15 (9). — С. 2602–2608.
172. *Statoris, P.* Temperature dependent sign reversal of the surface contraction of Ag(111) / P. Statoris, H. C. Lu, T. Gustafsson // *Phys. Rev. Lett.* — 1994. — 72. — P. 3574–3577.
173. *Cao, Y.* Anomalous Thermal Expansion of Ni(001) / Y. Cao, E. Conrad // *Phys. Rev. Lett.* — 1990. — 65. — P. 2808–2811.
174. *Frenken, J. W. M.* Evidence for anomalous thermal expansion at a crystal surface / J. W. M. Frenken, F. Huussen, J. F. van der Veen // *Phys. Rev. Lett.* — 1987. — 58. — P. 401–404.
175. *Ансельм, А. И.* Введение в теорию полупроводников. — М. ; Л. : ГИФМЛ, 1962. — 418 с.
176. *Cao, Y.* Approach to thermal roughening of Ni(110): A study by high-resolution Low-Energy Electron Diffraction / Y. Cao, E. H. Conrad // *Phys. Rev. Lett.* — 1990. — 64. — P. 447–450.



177. *Pluis, B.* Surface-induced melting and freezing. I. Medium-energy ion scattering investigation of the melting of Pb{hkl} crystal faces / B. Pluis, A. W. Denier, van der Veen // *Surface Sci.* — 1990. — 239. — P. 265–281.
178. *Hoss, A.* Experimental observation of blocked melting on the Au(111) surface / A. Hoss, U. Romahn, M. Nold et. al. // *Europhys. Lett.* — 1992. — 20. — P. 125–130.
179. *Mikheev, L. V.* Structure of surface layers and thin films of a dense simple liquid: weak-ordering region / L. V. Mikheev, A. A. Chernov // *ЖЭТФ.* — 1987. — 92 (5). — С. 1732.
180. *Bonzel, H. P.* Observation of a change in the surface electron structure of Pt(100) induced by reconstruction / H. P. Bonzel, C. R. Helms, S. R. Kelemen // *Phys. Rev. Lett.* — 1975. — 35 (18). — P. 1237–1240.
181. *Nuber, A.* Influence of reconstruction on the surface state of Au(110) / A. Nuber, M. Higashiguchi, F. Forster et. al. // *Phys. Rev. B.* — 2008. — 78. — P. 195412 (7).
182. *Bäuerle, F.* Correlation of electronic surface properties and surface structure on cleaved silicon surfaces / F. Bäuerle, W. Mönch, M. Henzler // *J. Appl. Phys.* — 1972. — 43. — P. 3917–3919.
183. *Martins, B. V. C.* Conductivity of Si(111)-(7×7): The role of a single atomic step / B. V. C. Martins, M. Smeu, L. Livadaru et. al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2014. — 112. — P. 246802 (5).
184. *Erbudak, M.* Relationship between atomic structure and electronic properties of (111) surfaces of silicon / M. Erbudak, T. E. Fischer // *Phys. Rev. Lett.* — 1972. — 29. — P. 732–735.
185. *Владимиров, Г. Г.* Физическая электроника. Эмиссия и взаимодействие частиц с твердым телом. — СПб.: Лань, 2013. — 368 с.
186. *Нестеренко, Б. А.* Фазовые переходы на свободных гранях и межфазных границах в полупроводниках / Б. А. Нестеренко, В. Г. Ляпин. — Киев: Наукова Думка, 1990. — 152 с.
187. *Векилов, Ю. Х.* Электронная структура непреходных металлов / Ю. Х. Векилов, В. Д. Вернер, М. Б. Самсонова // *УФН.* — 1987. — 151 (2). — С. 341–376.
188. *Беннет, А.* Некоторые электронные свойства поверхности твердого тела // Новое в исследовании поверхности твердого тела. — М.: Мир, 1977. — Вып. 1. — С. 211–234.
189. *Гримли, Т.* Волновая механика поверхностной связи в хемосорбции // Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. — М.: Мир, 1965. — С. 380–414.
190. *Коулсон, Ч.* Валентность. — М.: Мир, 1965. — 426 с.
191. *Shockley, W.* On the surface states associated with a periodic potential // *Phys. Rev.* — 1939. — 56 (4). — P. 317–323.
192. *Коутецкий, Я.* Квантовая химия поверхности кристалла // Кинетика и катализ. — 1961. — 2 (3). — С. 319–339.
193. *Дэвисон, С.* Поверхностные (таммовские) состояния / С. Дэвисон, Дж. Левин. — М.: Мир, 1973.
194. *Lundqvist, S.* Electrons of metal surface // *Surface Science. Vol. 1 (Lecture, Trieste).* — 1974. — P. 331–392.
195. *Echenique, P. M.* The existence and detection of Rydberg states at surface / P. M. Echenique, J. V. Pendry // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1978. — 11. — P. 2065–2075.
196. *McRae, E. G.* Electronic surface resonances of crystals // *Rev. Modern Phys.* — 1979. — 51. — P. 541–568.

197. *Machado, M.* Electron lifetimes in image-potential states at metal-dielectric interfaces / M. Machado, E. V. Chulkov, V. M. Silkin et. al. // *Prog. Surface Sci.* — 2003. — 74. — P. 219–237.
198. *Clark, A.* The chemisorptive bond // *Physical Chemistry.* — 1974. — Vol. 32.
199. *Джонс, Г.* Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах. — М. : Мир, 1968. — 264 с.
200. *Ivanov, I.* The ideal (111), (110) and (100) surfaces of Si, Ge and GaAs; A comparison of their electronic structure / I. Ivanov, A. Mazur, J. Pollmann // *Surface Sci.* — 1980. — 92. — P. 365–384.
201. *Зайцев-Зотов, С. В.* Размерные эффекты в квазиодномерных проводниках с волной зарядовой плотности // *УФН.* — 2004. — 174. — С. 585–608.
202. *Sato, M.* Neutron inelastic scattering and X-ray structural study of the charge-density-wave state in  $K_{0.3}MoO_3$  / M. Sato, H. Fujishita, S. Sato, S. Hoshino // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1985. — 18. — P. 2603–2614.
203. *Plummer, E. W.* Surface states on tungsten / E. W. Plummer, J. W. Gadzuk // *Phys. Rev. Lett.* — 1970. — 25 (21). — P. 1493–1495.
204. *Hüfner, S.* Photoelectron spectroscopy. Principles and application. — Springer, 1996.
205. *Шукин, А. М.* Взаимодействие фотонов и электронов с твердым телом. — СПбГУ, ВВМ, 2008. — 293 с.
206. *Kevan, S. D.* Evidence for a new broadening mechanism in angle-resolved photoemission from Cu(111) // *Phys. Rev. Lett.* — 1983. — 50. — P. 526–529.
207. *Northrup, J. E.* Many-body calculation of the surface-state energies for Si(111)  $2 \times 1$  / J. E. Northrup, M. S. Hybertsen, St. G. Louie // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — 66. — P. 500–503.
208. *Feuerbacher, B.* Photoemission from surface states on tungsten / B. Feuerbacher, B. Fitton // *Phys. Rev. Lett.* — 1972. — 29. — P. 786–789.
209. *Giesen, K.* Binding energy of image-potential states: Dependence on crystal structure and material / K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel et. al. // *Phys. Rev. B.* — 1987. — 35. — P. 971–974.
210. *Wertheim, G. K.* Surface-atom core-level shifts of W(111) / G. K. Wertheim, P. H. Citrin // *Phys. Rev. B.* — 1988. — 38. — P. 7820–7823.
211. *Hohenberg, P.* Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* — 1964. — 136. — P. B864–B871.
212. *Кон, В.* Общая теория функционала плотности / В. Кон, П. Вашишта // Теория неоднородного электронного газа. — М. : Мир, 1987. — С. 86–150.
213. *Марч, Н.* Проблема многих тел в квантовой механике / Н. Марч, У. Янг, С. Сампантхар. — М. : Мир, 1969. — 496 с.
214. *Jones, W.* Density functional theory and the Weizsacker method / W. Jones, W. H. Young // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1971. — 4. — P. 1322–1330.
215. *Jones, R. O.* The density functional formalism, its applications and prospects / R. O. Jones, O. Gunnarsson // *Rev. Mod. Phys.* — 1989. — 61. — P. 689–746.
216. *Perdew, J. P.* Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. B.* — 1992. — 46. — P. 6671–6687.
217. *Becke, A. D.* Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics // *J. Chem. Phys.* — 2014. — 140. — P. 18A301 (18).
218. *Smith, J. R.* Self-consistent many-electron theory of electron work functions and surface potential characteristics for selected metals // *Phys. Rev.* — 1969. — 181. — P. 522–529.
219. *Lang, N. D.* Theory of metal surfaces: charge density and surface energy / N. D. Lang, W. Kohn // *Phys. Rev. B.* — 1970. — 1. — P. 4555–4568.

220. Appelbaum, J. A. Variational calculation of the image potential near a metal surface / J. A. Appelbaum, D. R. Hamann // Phys. Rev. B. — 1972. — 6. — P. 1122–1130.
221. Альтшулер, А. М. Об определении электронного спектра поверхности / А. М. Альтшулер, С. Н. Безрядин, Ю. Х. Векилов [и др.] // Докл. АН СССР. — 1980. — 254 (2). — С. 336–338.
222. Партенский, М. Б. Самосогласованная электронная теория металлической поверхности // УФН. — 1979. — 128 (1). — С. 69–106.
223. Bennett, A. J. Self-consistent-field model of bimetallic interfaces. I. Dipole effects / A. J. Bennett, C. B. Duke // Phys. Rev. — 1967. — 160. — P. 541–553.
224. Лэнг, Н. Применение метода функционала плотности к изучению электронной структуры металлических поверхностей и систем типа металл-адсорбат // Теория неоднородного электронного газа. — М.: Мир, 1987. — С. 318–395.
225. Lang, N. D. Theory of metal surfaces: work function / N. D. Lang, W. Kohn // Phys. Rev. B. — 1971. — 3. — P. 1215–1223.
226. Bennett, A. J. Influence of the lattice potential on the electronic structure of metallic interfaces dipole effects / A. J. Bennett, C. B. Duke // Phys. Rev. — 1969. — 188. — P. 1060–1068.
227. Posternak, M. Self-consistent electronic structure of surfaces: surface states and surface resonances on W(001) / M. Posternak, H. Krakauer, A. J. Freeman, D. D. Koelling // Phys. Rev. B. — 1980. — 21. — P. 5601–5612.
228. Gay, J. G. Self-consistent calculation of work function, charge densities, and local density of states for Cu(100) / J. G. Gay, J. R. Smith, F. J. Arlinghaus // Phys. Rev. Lett. — 1977. — 38. — P. 561–564.
229. Ефимовский, С. Е. Взаимодействие заряда с поверхностью металла в статистическом методе функционала плотности / С. Е. Ефимовский, Г. Г. Владимиров. — Л., 1987. — 33 с. — Препринт 1103 ФТИ АН СССР им. А. Ф. Иоффе.
230. Lang, N. D. Theory of metal surfaces: Induced surface charge and image potential / N. D. Lang, W. Kohn // Phys. Rev. B. — 1973. — 7. — P. 3541–3550.
231. Митцев, М. А. Термическая стабильность пленок атомов металлов, адсорбированных на тугоплавких металлах : дисс. д-ра физ.-мат. наук / ФТИ РАН. — М., 1996. — 243 с.
232. Брунауер, С. Теория Ленгмюра и Брунауера, Эмметта и Теллера (БЭТ) / С. Брунауер, Л. Коупленд, Д. Кантро // Межфазовая граница газ — твердое тело. — М.: Мир, 1970. — С. 77–97.
233. Каплан, И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. — М.: Наука ; ГРФМЛ, 1982. — 312 с.
234. Горбачев, Ю. Е. Модели потенциалов взаимодействия газовых частиц с поверхностью / Ю. Е. Горбачев, В. М. Стрельчменя, В. А. Федотов // Поверхность. — 1991. — 2. — С. 5–19.
235. Хофман, Р. Строение твердых тел и поверхностей (Взгляд химика-теоретика). — М.: Мир, 1990. — 215 с.
236. Jacobi, K. UV photoemission from physisorbed atoms and molecules: electronic binding energies of valence levels in mono- and multilayers / K. Jacobi, H. H. Rotermund // Surface Sci. — 1982. — 116. — P. 435–455.
237. Gurney, R. W. Theory of electrical double layers in adsorbed films // Phys. Rev. — 1935. — 47 (6). — P. 479–482.
238. Newns, D. M. Self-consistent model of hydrogen chemisorptions // Phys. Rev. — 1969. — 178. — P. 1123–1135.
239. Гомер, Р. Некоторые вопросы теории хемосорбции // Новое в исследовании поверхности твердого тела. — М.: Мир, 1977. — Вып. 1. — С. 189–210.

240. *Anderson, P. W.* Localized magnetic states in metals // *Phys. Rev.* — 1961. — 124. — P. 41–53.
241. *Корн, Г.* Справочник по математике / Г. Корн, Т. Корн. — М. : Наука ; ГРФМЛ, 1978. — 794 с.
242. *Nordlander, P.* Energy shifts and broadening of atomic levels near metal surfaces / P. Nordlander, J. C. Tully // *Phys. Rev. B.* — 1990. — 42. — P. 5564–5578.
243. *Lang, N. D.* Interaction between closed-shell systems and metal surfaces // *Phys. Rev. Lett.* — 1981. — 46. — P. 842–845.
244. *Lang, N. D.* Chemical trends in atomic adsorption on simple metals / N. D. Lang, A. R. Williams // *Phys. Rev. Lett.* — 1976. — 37 (4). — P. 212–215.
245. *Grimley, T. B.* Chemisorption of some small molecules on transition metals // *Molecular Processes on Solid Surfaces.* — N. Y., 1969. — P. 299–316.
246. *Over, H.* Crystallographic study of interaction between adspecies on metal surfaces // *Prog. Surface Sci.* — 1998. — 58. — P. 249–376.
247. *Plummer, E. W.* Photoelectron spectra of transition-metal carbonyl complexes: comparison with the spectra of adsorbed CO / E. W. Plummer, W. R. Salaneck, J. S. Miller // *Phys. Rev. B.* — 1978. — 18 (4). — P. 1673–1701.
248. *Rhodin, T. N.* Some atomistic considerations of surface bonding on metals / T. N. Rhodin, P. W. Palmberg, E. W. Plummer // *The structure and chemistry of solid surfaces* / ed. G. Somorjai. — N. Y. ; London ; Sydney ; Toronto, 1963. — P. 22-1–22-28.
249. *Cyrot-Lackman, F.* Adsorption of transition metal atoms on a transition metal substrate // *J. Vacuum Sci. Technol.* — 1972. — 9. — P. 1045.
250. *Smith, J.* Universal binding-energy relation in chemisorptions / J. Smith, J. Ferrante, J. H. Rose // *Phys. Rev. B.* — 1982. — 25. — P. 1419–1422.
251. *Кроуэлл, А.* Силы взаимодействия между молекулами газа и поверхностью твердого тела // *Межфазовая граница газ — твердое тело.* — М. : Мир, 1970. — С. 150–171.
252. *Gordy, W.* Electronegativities of the elements / W. Gordy, W. J. O. Thomas // *J. Chem. Phys.* — 1955. — 24. — P. 439–444.
253. *Sanchez-Paisal, Y.* Zr-metal adhesion on graphenic nanostructures / Y. Sanchez-Paisal, D. Sanchez-Portal et. al. // *Appl. Phys. Lett.* — 2008. — 93. — P. 053101 (3).
254. *Knor, Zl.* A refined model of the metal surface and its interaction with gases in the field ion microscope / Zl. Knor, E. W. Muller // *Surface Sci.* — 1968. — 10. — P. 21–31.
255. *Plummer, E. W.* Atomic binding of transition metals on clean single-crystal tungsten surfaces / E. W. Plummer, T. N. Rhodin // *J. Chem. Phys.* — 1968. — 49. — P. 3479–3496.
256. *Ehrlich, G.* Atomic view of surface self-diffusion tungsten on tungsten / G. Ehrlich, Hudda // *J. Chem. Phys.* — 1966. — 44. — P. 1039–1049.
257. *Aurault, G.* Surface self-diffusion at cryogenic temperatures: Rh on Rh / G. Aurault, G. Ehrlich // *J. Chem. Phys.* — 1972. — 57. — P. 1788–1789.
258. *Fink, H.-W.* Lattice steps and adatom binding on W(211) / H.-W. Fink, G. Ehrlich // *Surface Sci.* — 1964. — 143. — P. 125–144.
259. *Wang, Z.* Estimating pre-exponential factors for desorption from semiconductors: consequences for a priori process modeling / Z. Wang, E. G. Seebauer // *Appl. Surface Sci.* — 2001. — 181. — P. 111–120.
260. *Жданов, В. П.* Модель решеточного газа для описания хемосорбции на поверхности металлов / В. П. Жданов, К. И. Замаев // *УФН.* — 1986. — 149 (4). — С. 635–670.
261. *Жданов, В. П.* Элементарные физико-химические процессы на поверхности. — Новосибирск : Наука, 1988. — 319 с.

262. *Topping, J.* On the mutual potential energy of a plane network of doublets // Proc. Royal Soc. Lond. A. — 1927. — 114. — P. 67–72.
263. *Grimley, T. B.* The indirect interaction between atom and molecules adsorbed on metals // Proc. Phys. Soc. — 1967. — 90, part 3, N 569. — P. 751–764.
264. *Grimley, T. B.* The electron density in a metal near a chemisorbed atom or molecule // Proc. Phys. Soc. — 1967. — 92, part 3, N 577. — P. 776–782.
265. *Knorr, N.* Long-range adsorbate interactions mediated by a two-dimensional electron gas / N. Knorr, H. Brune, M. Epple et. al. // Phys. Rev. B. — 2002. — 65. — P. 115420 (5).
266. *Tsong, T. T.* Field-Ion Microscope observations of indirect interaction between adatoms on metal surfaces // Phys. Rev. Lett. — 1973. — 31 (19). — P. 1207–1210.
267. *Han, P.* Electronic substrate-mediated interactions / P. Han, P. S. Weiss // Surface Sci. Rep. — 2002. — 67. — P. 19–81.
268. *Большов, Л. А.* Субмонослойные пленки на поверхности металлов / Л. А. Большов, А. П. Напартович, А. Г. Наумовец, А. Г. Федорус // УФН. — 1977. — 122 (1). — С. 125–158.
269. *Люксютов, И. Ф.* Двумерные кристаллы / И. Ф. Люксютов, А. Г. Наумовец, В. Л. Покровский. — Киев : Наукова Думка, 1988. — 217 с.
270. *Ведула, Ю. С.* Адсорбция лантана на грани (112) кристалла вольфрама / Ю. С. Ведула, В. К. Медведев, А. Г. Наумовец, А. И. Якивчук // Украин. физич. журн. — 1977. — 22. — С. 1826–1834.
271. *Медведев, В. К.* Адсорбция бария на грани (112) вольфрама / В. К. Медведев, Т. П. Смерека // ФТТ. — 1973. — 15 (3). — С. 724–732.
272. *Канап, О. В.* Фазовые переходы в субмонослойных пленках стронция, адсорбированных на грани (011) вольфрама / О. В. Канап, А. Г. Наумовец, А. Г. Федорус // ЖЭТФ. — 1974. — 67. — С. 1818–1826.
273. *Lang, V.* Low energy electron diffraction studies of chemisorbed gases on stepped surfaces of platinum / V. Lang, R. W. Joyner, G. A. Somorjai // Surface Sci. — 1972. — 30 (2). — P. 454–474.
274. *Владимиров, Г. Г.* Эмиссионные и адсорбционные свойства «нестандартных» систем // Ученые записки ЛГУ, сер. физич. — 1976. — Вып. 19. — С. 60–99.
275. *Fedorus, A. G.* On the effect of order-disorder phase transition in adsorbed films on work function / A. G. Fedorus, A. G. Naumovets // Surface Sci. — 1980. — 93 (1). — P. L98–L100.
276. *Наумовец, А. Г.* Переходы порядок–беспорядок в моноатомных адсорбированных пленках натрия / А. Г. Наумовец, А. Г. Федорус // ЖЭТФ. — 1969. — 10 (1). — С. 11–13.
277. *Holsher, A. A.* Atomic processes in chemisorptions by metals / A. A. Holsher, W. M. H. Sachtler // Molecular Processes on Solid Surfaces. — N. Y., 1969. — P. 317–349.
278. *Гаврилюк, В. М.* Адсорбция атомов бария и молекул окиси бария на вольфраме // Украинский физ. журн. — 1959. — 4 (6). — С. 734–749.
279. *Гаврилюк, В. М.* Взаимодействие электроотрицательных атомов и молекул, адсорбированных на поверхности металла // Кинетика и катализ. — 1961. — 2 (4). — С. 497–506.
280. *Клименко, Е. В.* Об электронном состоянии адсорбированных атомов цезия, лития и бария на грани (110) вольфрама / Е. В. Клименко, А. Г. Наумовец // ФТТ. — 1971. — 13 (1). — С. 33–40.
281. *Gerlach, R. L.* Binding and charge transfer associated with alkali metal adsorption on single crystal nickel surfaces / R. L. Gerlach, T. N. Rhodin // Surface Sci. — 1970. — 19 (2). — P. 403–426.

282. *Lang, N. D.* Theory of work-function changes induced by alkali adsorption // *Phys. Rev. B.* — 1971. — 4 (12). — P. 4234–4245.
283. *Lang, N. D.* Theory of work-function changes induced by submonolayer alkali adsorption // *Solid State Commun.* — 1971. — 9 (13). — P. 1015–1019.
284. *Sidorzki, Z.* The transition from the non-metallic to the metallic state in adsorbed layers of alkali metals // *Acta Phys. Polon.* — 1972. — A42. — P. 437.
285. *Valone, S. M.* A coverage study of the self-diffusion and chemical diffusion constants for disordered overlayers of Xe on W(110) / S. M. Valone, J. D. Doll // *Surface Sci.* — 1984. — 139. — P. 478–490.
286. *Gesley, M. A.* Nature of diffusion coefficients and their relation to field emission noise / M. A. Gesley, L. W. Swanson // *Surface Sci.* — 1985. — 159. — P. 496–508.
287. *Pedersen, M. Ø.* Diffusion of N Adatoms on the Fe(100) Surface / M. Ø. Pedersen, L. Österlund, J. J. Mortensen et. al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — 84. — P. 4898–4901.
288. *Wrigley, J. D.* Lattice walks by long jumps / J. D. Wrigley, M. E. Twigg, G. Ehrlich // *J. Chem. Phys.* — 1990. — 93. — P. 2885–2902.
289. *Senft, D. C.* Atomic jump lengths in surface diffusion: experiment and theory // *Appl. Surface. Sci.* — 1996. — 94/95. — P. 231–237.
290. *Antczak, G.* Long jumps in one-dimensional surface self-diffusion: Rebound transitions // *Phys. Rev. B.* — 2006. — 73. — P. 033406 (4).
291. *Tsong, T. T.* Mechanism of surface diffusion // *Prog. Surface Sci.* — 2001. — 67. — P. 235–248.
292. *Ayrault, G.* Surface self-diffusion on an fcc crystal: An atomic view / G. Ayrault, G. Ehrlich // *J. Chem. Phys.* — 1974. — 60. — P. 281–294.
293. *Reuter, D.* Anisotropic diffusion of 3d metals on W(110): Competition between crystalline structure and surface steps / D. Reuter, G. Gerth, J. Kirschner // *Phys. Rev. B.* — 1998. — 57. — P. 2520–2529.
294. *Xu-Dong, Xiao.* Anisotropic Surface Diffusion of CO on Ni(110) / Xiao Xu-Dong, X. B. Zhu, W. Baum, Y. R. Shen // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — 66. — P. 2352–2355.
295. *Bayat, B.* Directional dependence of the surface diffusion of potassium on tungsten (112) / B. Bayat, H.-W. Wassmuth // *Surface Sci.* — 1983. — 133. — P. 1–8.
296. *Naumovets, A. G.* Diffusion of Lithium and Strontium on Mo(112) / A. G. Naumovets, M. V. Paliy, Yu. S. Vedula // *Prog. Surface Sci.* — 1995. — 48. — P. 59–70.
297. *Tsong, T. T.* Energetics of surface atomic processes and effects on growth of ultrathin films and nanoislands // *Prog. Surface Sci.* — 2003. — 74. — P. 69–80.
298. *DiFoggio.* Tunneling of hydrogen in surface diffusion on the tungsten (110) plane / DiFoggio, R. Gomer // *Phys. Rev. Lett.* — 1980. — 44. — P. 1258–1260.
299. *Stolt, K.* Surface diffusion of individual atoms and dimers: Re on W(211) / K. Stolt, W. R. Graham, G. Ehrlich // *J. Chem. Phys.* — 1976. — 65. — P. 3206–3222.
300. *Kellogg, G. L.* Atomic view of cluster diffusion on metal surfaces // *Prog. Surface Sci.* — 1996. — 53. — P. 217–223.
301. *Linderoth, T. R.* Novel Mechanism for Diffusion of One-Dimensional Clusters: Pt/Pt(110)-(1×2) / T. R. Linderoth, S. Horch, L. Petersen et. al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — 82. — P. 1494–1497.
302. *Scheuman, P. G.* Diffusion of impurities along surface // *Surface Sci.* — 1967. — 6. — P. 293–296.

303. *Владимиров, Г. Г.* Концентрационная зависимость энергии миграции Ti по W / Г. Г. Владимиров, И. Л. Сокольская // ФТТ. — 1970. — 12. — С. 1423–1428.
304. *Ehrlich, G.* Atomic view of surface self-diffusion tungsten on tungsten / G. Ehrlich, F. G. Hudda // J. Chem. Phys. — 1966. — 44. — P. 1039–1049.
305. *Suliga, E.* Diffusion of Ag on clean Ge(111) with different step densities / E. Suliga, M. Henzler // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1983. — 16. — P. 1543–1554.
306. *Gomer, R.* Mobility and adsorption of hydrogen on tungsten / R. Gomer, R. Wortman, R. Landy // J. Chem. Phys. — 1957. — 26. — P. 1147–1164.
307. *Bowker, M.* Adsorbate diffusion on single crystal surfaces. I. The influence of lateral interactions / M. Bowker, D. A. King // Surface Sci. — 1978. — 71. — P. 583–598.
308. *Bowker, M.* Adsorbate diffusion on single crystal surfaces. II. Extension to next nearest neighbor interactions / M. Bowker, D. A. King // Surface Sci. — 1978. — 72. — P. 208–212.
309. *Сокольская, И. Л.* Применение автоэмиссионного микроскопа для изучения поверхностной диффузии и самодиффузии // Поверхностная диффузия и растекание. — М.: Наука, 1969. — С. 108–148.
310. *Ведула, Ю. С.* Проявление фазовых состояний субмонослойной пленки в поверхностной диффузии бария на грани (011) молибдена / Ю. С. Ведула, А. Т. Лобурец, А. Г. Наумовец // Письма ЖЭТФ. — 1978. — 28 (4). — С. 258–261.
311. *Ведула, Ю. С.* Поверхностная диффузия и взаимодействие адсорбированных атомов бария на грани (011) молибдена / Ю. С. Ведула, А. Т. Лобурец, А. Г. Наумовец // ЖЭТФ. — 1979. — 77 (2). — С. 773–782.
312. *Люксютов, И. Ф.* О диффузии в двумерных кристаллах / И. Ф. Люксютов, В. Л. Покровский // ЖЭТФ. — 1981. — 78 (1). — С. 269–295.
313. *Boszo, F.* Interaction of nitrogen with iron surfaces. I. Fe(100) and Fe (111) / F. Boszo, G. Ertl, M. Grunze, Weiss // J. Catalysis. — 1977. — 49. — P. 18–41.
314. *Balooch, M.* Molecular beam study of the apparent activation barrier associated with adsorption and desorption of hydrogen on copper / M. Balooch, M. J. Cardillo, D. R. Miller, R. E. Stickney // Surface Sci. — 1974. — 46. — P. 358–392.
315. *Butler, D. A.* Precursor dynamics in dissociative hydrogen adsorption on W(100) / D. A. Butler, B. E. Hayden, J. D. Jones // Chem. Phys. Lett. — 1994. — 217 (4). — P. 423–429.
316. *Петрова, Н. В.* Моделирование адсорбции простых газов на поверхности переходных металлов / Н. В. Петрова, И. Н. Яковкин, Ю. Г. Птушинский // Физ. низк. температ. — 2005. — 31. — С. 1–23.
317. *Harris, J.* H<sub>2</sub> dissociation at metal surfaces / J. Harris, S. Andersson // Phys. Rev. Lett. — 1985. — 55. — P. 1583–1586.
318. *Campbell, C. T.* A molecular beam study of the catalytic oxidation of CO on a Pt(111) surface / C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner // J. Chem. Phys. — 1980. — 73. — P. 5862–5873.
319. *Chon, H.* Hall effect studies of carbon monoxide oxidation over doped zinc oxide catalysts / H. Chon, D. Prater // Disc. Faraday Soc. — 1966. — 41. — P. 380–393.
320. *Boudart, M.* Activation of hydrogen at 78°K on paramagnetic centers of magnesium oxide / M. Boudart, A. Delboulle, E. G. Derouane et. al. // J. Amer. Chem. Soc. — 1972. — 94. — P. 6622–6630.
321. *Somorjai, G.* Surface science and surface technologies: An introduction // Chem. Rev. — 1996. — 96. — P. 1223–1235.
322. *Vannice, M. A.* The catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>/CO mixtures over the group VIII metals. V. The catalytic behavior of silica-supported metals // J. Catalysis. — 1977. — 50. — P. 228–236.

323. *Forty, A. J.* The structure and chemistry of crystal surfaces // *Contemp. Phys.* — 1983. — 24 (3). — P. 271–299.
324. *Goodman, D. W.* Chemical modification of chemisorptive and catalytic properties of nickel // *Appl. Surface Sci.* — 1984. — 19. — P. 1–13.
325. *Чопра, К. Л.* Электрические явления в тонких пленках. — М. : Мир, 1972. — 435 с.
326. *Ramirez, R.* Epitaxy and superlattice growth / R. Ramirez, A. Rahman, I. K. Schuller // *Phys. Rev. B.* — 1984. — 30. — P. 6208–6210.
327. *Hellwig, O.* Growth of fcc (111) on bcc (110): new type of epitaxial transition observed for Pd on Cr / O. Hellwig, K. Theis-Bröhl, G. Wilhelmi et. al. // *Surface Sci.* — 1998. — 398. — P. 379–385.
328. *Bauer, E.* Growth of thin films // *J. Phys. Condens. Matter.* — 1999. — 11. — P. 9365–9385.
329. *Brune, H.* Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation // *Surface Sci. Reports.* — 1998. — 31. — P. 121–229.
330. *Krupski, A.* Pb on Mo(110) studied by scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. B.* — 2009. — 80. — P. 035424 (5).
331. *Ya-Qiong, Xu.* Formation mechanism of adatom islands on fcc (111) substrates / Xu Ya-Qiong, B-G. Liu, E. G. Wang, D-S. Wang // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2001. — 34. — P. 1137–1142.
332. *Pakarinen, O. H.* High-resolution scanning force microscopy of gold nanoclusters on the KBr(001) surface / O. H. Pakarinen, C. Barth, A. S. Foster et. al. // *Phys. Rev. B.* — 2006. — 73. — P. 235428 (10).
333. *Kalff, M.* How sensitive is epitaxial growth to adsorbates? / M. Kalff, G. Comsa, Th. Michely // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — 81. — P. 1255–1258.
334. *Pfennigstorf, O.* Conduction mechanism in ultrathin metallic films / O. Pfennigstorf, A. Petkova, H. L. Guenter, M. Henzler // *Phys. Rev. B.* — 2002. — 65. — P. 045412 (8).
335. *Zhigal'skii, G. P.* The physical properties of thin metal films / G. P. Zhigal'skii, B. K. Jones. — 2003. — 232 p.
336. *Borzjak, P. G.* Neue Erscheinungen in sehr dunnen Metallschichten / P. G. Borzjak, O. G. Sarbej, R. D. Fedorowitsch // *Phys. Stat. Sol.* — 1985. — 8. — P. 55.
337. *Van Lith, J.* A hydrogen sensor based on tunneling between palladium clusters / J. van Lith, A. Lassesson, S. A. Brown et. al. // *Appl. Phys. Lett.* — 2007. — 91. — P. 181910 (3).
338. *Pfennigstorf, O.* Conductivity of ultrathin Pb films during growth on Si(111) at low temperatures / O. Pfennigstorf, A. Petkova, Z. Kallassy, M. Henzler // *Europhys. J. B.* — 2002. — 30. — P. 111–115.
339. *Грин, Р. Ф.* Перенос и рассеяние у поверхности кристалла // *Поверхностные свойства твердых тел.* — М. : Мир, 1972. — С. 104–154.
340. *Eckertova, L.* Physics of thin films. — Springer US, 2012. — 254 p.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Зенгуил, Э.* Физика поверхности. — М. : Мир, 1990. — 536 с.
2. *Русанов, А. И.* Лекции по термодинамике поверхности. — СПб. : Лань, 2013.
3. *Оура, К.* Введение в физику поверхности / К. Оура, В. Г. Лифшиц, А. А. Саранин [и др.]. — М. : Наука, 2005.
4. *Бехштедт, Ф.* Поверхности и границы раздела полупроводников / Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн. — М. : Мир, 1990. — 484 с.
5. Новое в исследовании поверхности твердого тела : сб. / под ред. Т. Джайдевайя, Р. Ванселова. — М. : Мир, 1977. — Вып. 1.



6. Теория неоднородного электронного газа / под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. — М. : Мир, 1987.
7. Теория хемосорбции : сб. / под ред. Дж. Смита. — М. : Мир, 1983.
8. Русина, Г. Г. Фононы на поверхностях металлов и в адсорбционных структурах / Г. Г. Русина, Е. В. Чулков // Успехи химии. — 2013. — 82. — С. 483–510.
9. Нестеренко, Б. А. Физические свойства атомарно-чистой поверхности полупроводников / Б. А. Нестеренко, О. В. Снитко. — Киев : Наукова Думка, 1983. — 264 с.
10. Нестеренко, Б. А. Фазовые переходы на свободных гранях и межфазных границах в полупроводниках / Б. А. Нестеренко, В. Г. Ляпин. — Киев : Наукова Думка, 1990. — 152 с.
11. Васильев, М. А. Структура и динамика поверхностей переходных металлов. — Киев : Наукова Думка, 1988. — 248 с.
12. Де Бур, Я. Динамический характер адсорбции. — М. : ИИЛ, 1962. — 290 с.
13. Межфазовая граница газ — твердое тело : сб. / под ред. Э. Флада. — М. : Мир, 1970. — 434 с.
14. Коулсон, Ч. Валентность. — М. : Мир, 1965. — 426 с.
15. Хофман, Р. Строение твердых тел и поверхность. — М. : Мир, 1990. — 215 с.
16. Politano, A. Vibrational spectroscopy and theory of alkali metal adsorption and co-adsorption on single-crystal surfaces / A. Politano, G. Chiarello, G. Benedek et. al. // Surface Sci. Rep. — 2013. — 68. — P. 305.
17. Чопра, К. Л. Электрические явления в тонких пленках. — М. : Мир, 1972.
18. Комник, Ю. Ф. Физика металлических пленок. — М. : Атомиздат, 1979.
19. Технология тонких пленок : в 2-х т. / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. — М. : Советское радио, 1979.
20. Поверхностные свойства твердых тел / под ред. М. Грина. — М. : Мир, 1972. — 432 с.
21. Tianchao, Niu. From two-dimensional materials to heterostructures / Niu Tianchao, Li Ang // Prog. Surface Sci. — 2015. — 90. — P. 21–45.
22. Einax, M. Cluster growth on surfaces: Densities, size distributions, and morphologies / M. Einax, W. Dieterich, P. Maass // Rev. Mod. Phys. — 2013. — 85. — P. 921.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие</b> .....	5
<i>Глава первая</i>	
<b>Введение</b> .....	7
1.1. Значение исследований поверхности .....	7
1.2. Методы получения чистой поверхности .....	14
1.2.1. Прогрев при высоких температурах .....	15
1.2.2. Химические методы очистки .....	17
1.2.3. Ионная бомбардировка .....	18
1.2.4. Раскалывание в сверхвысоком вакууме .....	20
1.2.5. Некоторые специфические методы .....	21
<i>Глава вторая</i>	
<b>Поверхностная энергия и равновесная форма кристаллов</b> .....	23
2.1. Термодинамика поверхности .....	23
2.2. Анизотропия поверхностной энергии .....	27
<i>Глава третья</i>	
<b>Атомная структура чистых поверхностей</b> .....	36
3.1. Двумерная кристаллическая решетка .....	38
3.2. Обозначения поверхностей монокристаллов и атомных структур .....	45
3.3. Изменение межплоскостных расстояний у поверхности .....	49
3.4. Релаксация неполярных поверхностей ионных кристаллов .....	58
3.5. Реконструкция поверхности .....	62
3.5.1. Реконструкция на поверхности тугоплавких металлов .....	65
3.5.2. Платина, золото (001) .....	68
3.6. Реконструкция на поверхности полупроводников .....	74
3.6.1. Кремний (100) .....	76
3.6.2. Кремний (111) .....	78
3.7. Дефекты на поверхности .....	84
3.7.1. Нульмерные дефекты .....	84
3.7.2. Одномерные дефекты. Ступени .....	89
3.8. Фасетирование поверхности .....	92
3.9. Колебания поверхностных атомов .....	96
3.9.1. Волны на поверхности .....	96

3.9.2. Среднеквадратичное смещение атомов .....	102
3.9.3. Влияние ангармонизма сил .....	105
3.9.4. Плавление .....	109
3.10. Структура поверхности и ее физические свойства .....	111

#### *Глава четвертая*

<b>Электронные свойства поверхности твердого тела .....</b>	<b>117</b>
4.1. Модельные представления потенциала на поверхности .....	117
4.2. Поверхностные состояния. Метод ЛКАО .....	121
4.3. Поверхностные состояния Шокли .....	126
4.4. Поверхностные состояния. Приближение почти свободных электронов .....	128
4.5. Поверхностные состояния, связанные с силами зеркального изображения .....	136
4.6. О возможности изменения ширины запрещенной зоны на поверхности .....	139
4.7. Поверхностная (проектированная) зона Бриллюэна .....	142
4.8. Экспериментальное исследование электронной структуры поверхности .....	151
4.9. Изменение потенциала и распределение электронной плотности у поверхности .....	158
4.9.1. Желе-модель металла .....	158
4.9.2. Метод функционала плотности .....	160
4.9.2.1. Электронный газ с почти постоянной плотностью .....	162
4.9.2.2. Плавно меняющаяся электронная плотность .....	163
4.9.3. Способы реализации метода функционала плотности .....	166
4.9.3.1. Расширенный метод Томаса — Ферми .....	166
4.9.3.2. Усовершенствованный метод Хартри .....	168
4.9.3.3. Вариационный метод .....	169
4.9.4. Электронная плотность и потенциал у поверхности .....	169
4.9.5. Работа выхода .....	173
4.9.6. Поверхностная энергия .....	175
4.9.7. Учет атомной структуры поверхности .....	177
4.9.8. Взаимодействие заряда с поверхностью .....	179
4.9.9. Влияние внешнего электрического поля .....	182

#### *Глава пятая*

<b>Адсорбция .....</b>	<b>184</b>
5.1. Общие сведения .....	184
5.2. Кинетика адсорбции. Теория Ленгмюра .....	189
5.3. Полимолекулярная адсорбция .....	192
5.4. Физическая и химическая адсорбция .....	196
5.4.1. Силы, приводящие к физической адсорбции .....	198
5.4.2. Химическая связь .....	203
5.4.2.1. Метод молекулярных орбиталей .....	204
5.4.2.2. Метод валентных связей .....	211
5.4.2.3. Заселенность перекрывания .....	213
5.5. Электронное состояние адатома .....	217
5.5.1. Физическая адсорбция .....	217
5.5.2. Химическая адсорбция .....	218

5.6. Энергия связи адатомов с поверхностью .....	229
5.6.1. Особенности химической связи с твердым телом .....	230
5.6.2. «Поверхностное соединение» .....	231
5.6.3. Влияние электронной структуры .....	233
5.6.4. Полуэмпирическая модель Хигучи .....	236
5.6.5. Расположение адчастицы на поверхности .....	240
5.6.6. О модели попарного взаимодействия .....	245
5.6.7. Значение предэкспоненциального множителя .....	247
5.7. Латеральное взаимодействие адатомов .....	248
5.8. Структура адсорбированных слоев .....	254
5.9. Изменение работы выхода .....	261
5.9.1. Дипольная модель .....	263
5.9.2. Модель однородного фона Лэнга .....	268
5.9.3. Оптимальная концентрация адсорбата .....	270
5.10. Поверхностная диффузия .....	271
5.10.1. Диффузия одиночных частиц .....	272
5.10.2. Анизотропия поверхностной диффузии .....	275
5.10.3. Туннельный механизм поверхностной диффузии .....	279
5.10.4. Диффузия кластеров .....	279
5.10.5. Химическая диффузия .....	280
5.10.5.1. Анизотропия химической диффузии .....	284
5.10.5.2. Концентрационная зависимость ПД .....	285
5.11. Химические реакции на поверхности. Катализ .....	289

### *Глава шестая*

<b>Тонкие пленки на поверхности твердого тела .....</b>	<b>299</b>
6.1. Механизмы роста пленок .....	299
6.2. Эпитаксия .....	304
6.3. Зародыши и их образование .....	308
6.4. Электропроводность диспергированных пленок .....	316
6.5. Электропроводность тонких сплошных пленок .....	319
<b>Литература .....</b>	<b>328</b>

*Георгий Георгиевич ВЛАДИМИРОВ*

**ФИЗИКА ПОВЕРХНОСТИ  
ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

*Учебное пособие*

Зав. редакцией  
физико-математической литературы *Н. Р. Крамор*  
Ответственный редактор *Н. В. Черезова*  
Технический редактор *А. В. Андреев*  
Подготовка иллюстраций *А. П. Маркова*  
Выпускающие *Т. С. Симонова, О. В. Шилкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10  
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
[lan@lanbook.ru](mailto:lan@lanbook.ru); [www.lanbook.com](http://www.lanbook.com)  
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А.  
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 12.10.15.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 28,60. Тираж 300 экз.

Заказ № .

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в ПАО «Т8 Издательские Технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.