

**Тема:**

**Сорбционные процессы (4 часа)**

- Реальная поверхность твёрдого тела и её взаимодействие с газовыми средами. Адсорбция и десорбция.
- Поверхностные фазы в субмонослойных системах адсорбат/подложка.
- Состав поверхностных фаз. Покрытие адсорбата. Покрытие атомов подложки
- Фазовая диаграмма.

<http://mdl.lcg.tpu.ru>

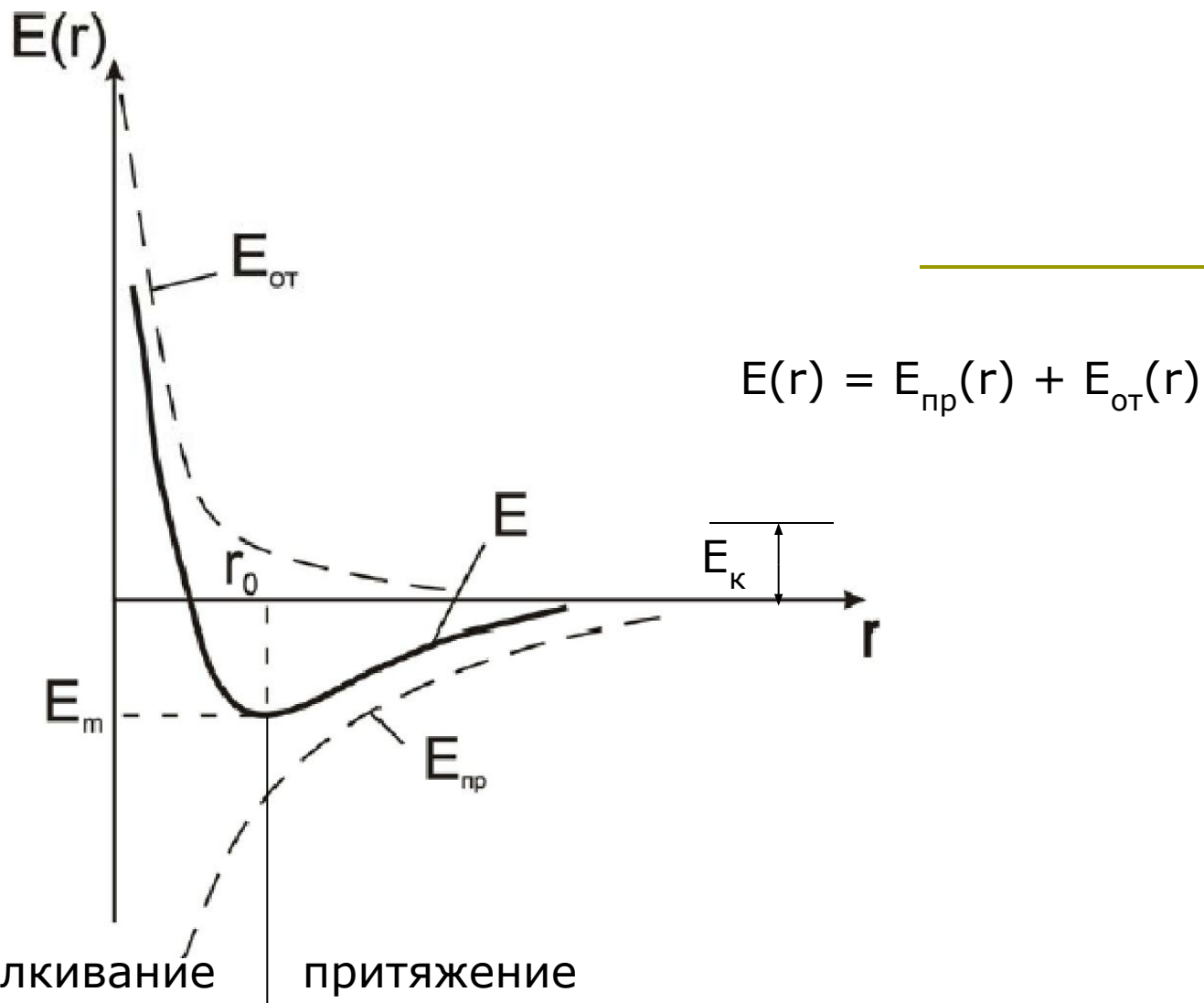


Рис.1. Зависимость энергии притяжения  $E_{пр}$  и отталкивания  $E_{от}$ , а также полной потенциальной энергии  $E$  падающих атомов (сплошная линия) от расстояния до поверхности. Здесь  $E_m$  – энергия адсорбции,  $r_0$  – расстояние минимума полной потенциальной энергии.

---

Среднее время жизни адатома может быть описано выражением:

$$\tau_a = \frac{1}{\nu_0} \exp \frac{\Delta E_m}{kT}$$

где  $\nu_0$  – частота тепловых колебаний адатома в узле кристаллической решетки ( $\nu_0 = 10^{12} \dots 10^{14}$  Гц),  $\Delta E_m$  - энергия адсорбции.

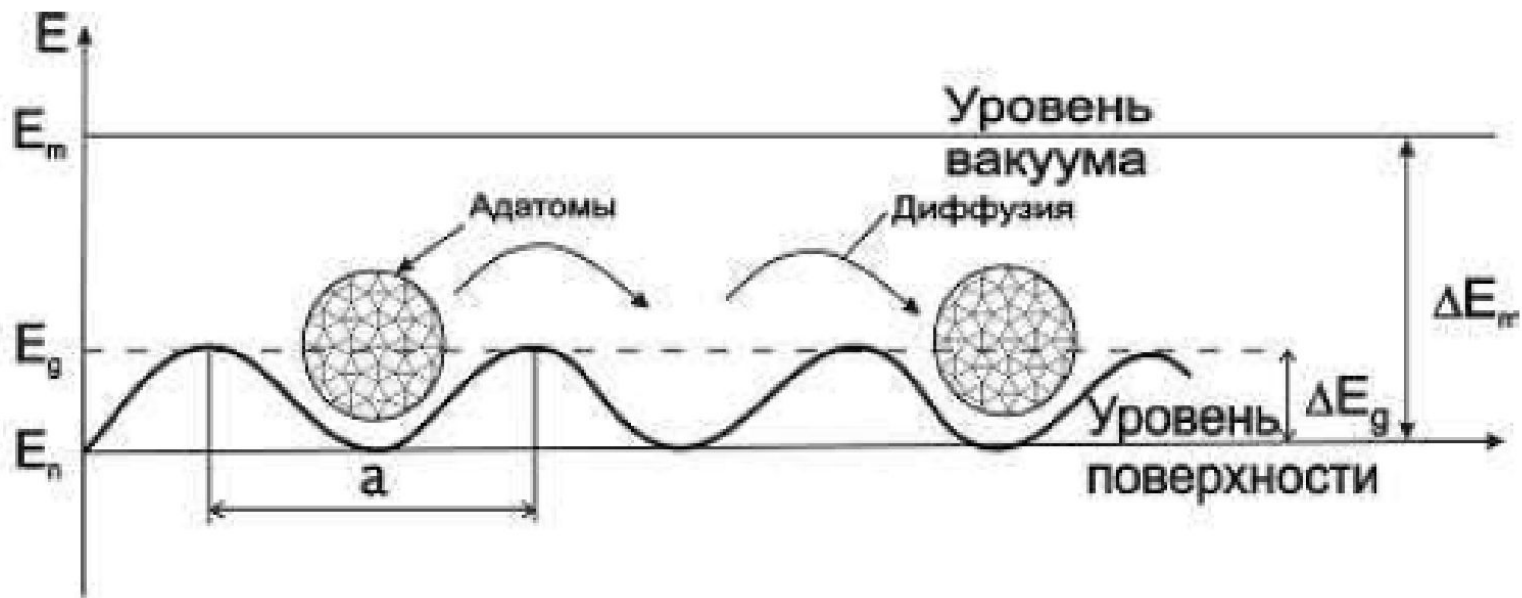


Рис.2. Потенциальный рельеф поверхности (сплошная линия) и возможные положения адатомов.

$E_n$  – уровень энергии атомов на поверхности;

$\Delta E_g = E_g - E_n$  – энергия активации диффузии адатома на поверхности;

$\Delta E_m$  – энергия адсорбции;

$E_m$  – уровень энергии в вакууме;

$a$  – расстояние между атомами на поверхности.

---

Концентрация адатомов при осаждении пропорциональна скорости осаждения (плотности потока атомов на поверхности)  $R$ :

$$n_a = R \tau_a = \frac{R}{\nu_o} \exp \frac{\Delta E_m}{kT}$$

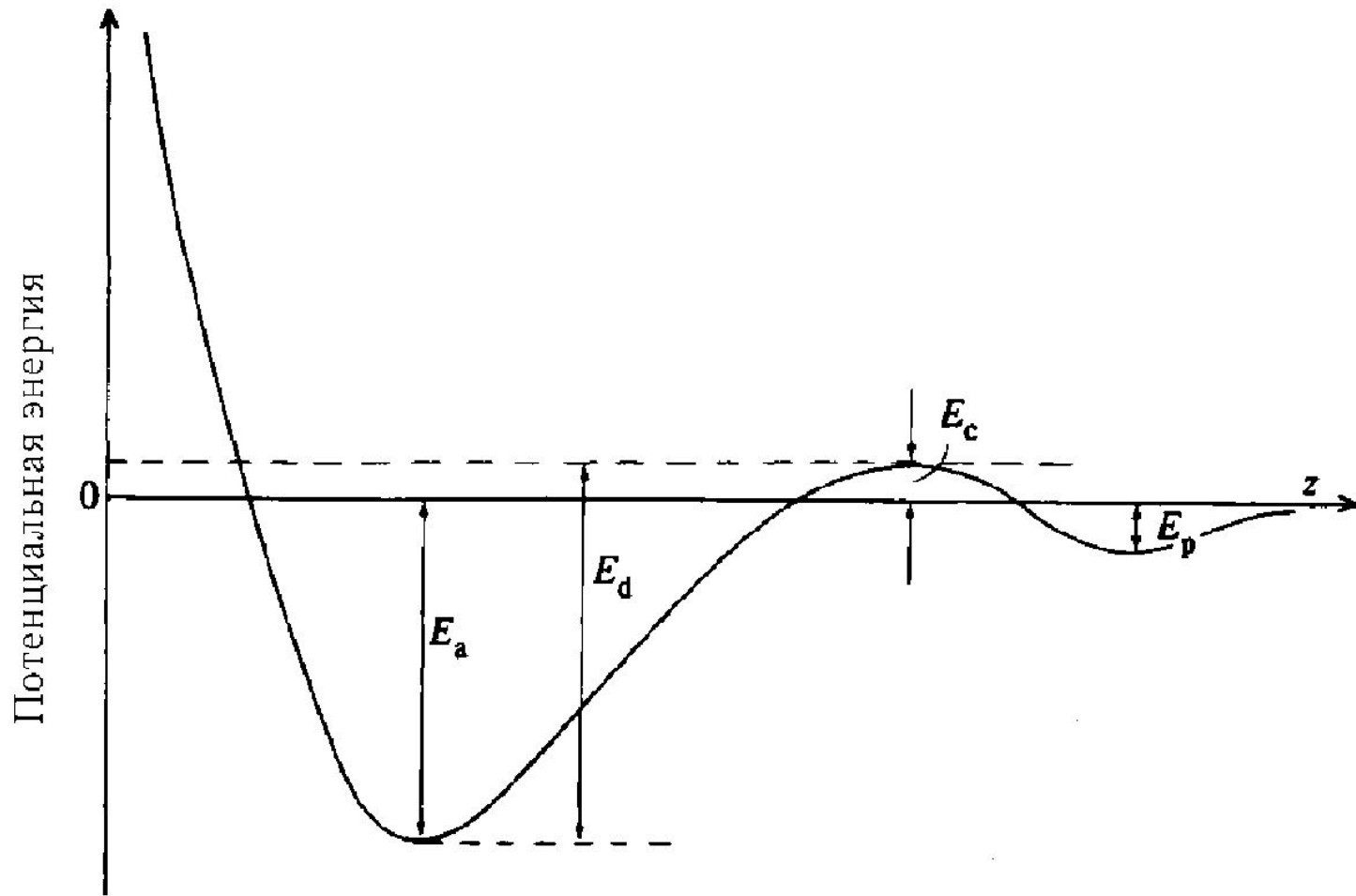


Рис. 3. Один из простейших вариантов графика потенциальной энергии для случая хемосорбции на плоской поверхности. Заметим, что в случае хемосорбции энергия десорбции  $E_d$  больше, чем энергия адсорбции  $E_a$ . Потенциальные ямы содержат дискретные уровни энергии, которые соответствуют разрешенным состояниям адатома.

## *Поверхностные фазы в субмонослойных системах адсорбат/подложка*

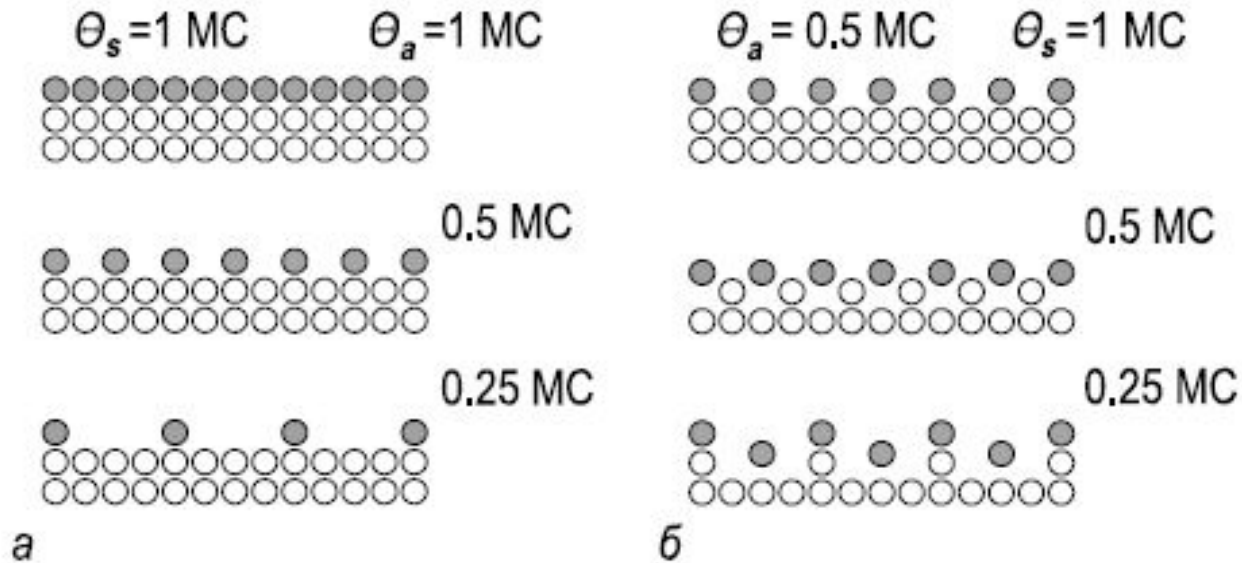
---

В зависимости от силы взаимодействия между адсорбатом и подложкой адсорбция подразделяется на

- физосорбцию (слабое взаимодействие);
- хемосорбцию (сильное взаимодействие).

В качестве граничного значения принята энергия связи между адсорбатом и подложкой около 0,5 эВ на молекулу (или атом) (1эВ/молекула = 23,060 ккал/моль = 96,485 кДж /моль).

## Состав поверхностных фаз



**Рис. 4.** Схематическая иллюстрация поверхностных фаз разного состава, *а* - поверхностные фазы, имеющие одинаковое покрытие атомов подложки (1,0 MC), но различные покрытия атомов адсорбата (1,0, 0,5 и 0,25 MC); *б* — поверхностные фазы с одинаковым покрытием атомов адсорбата (0,5 MC), но с различным покрытием атомов подложки (1,0, 0,5 и 0,25 MC). Атомы адсорбата показаны серыми кружками, атомы подложки белыми кружками.



**Таблица 1.** Покрытие адсорбата для некоторых поверхностных фаз со структурой  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$

Фаза	$\Theta_a$ , МС	Фаза	$\Theta_a$ , МС
Pt(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn	1/3	Ag(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Cl	1/3
Pt(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Xe	1/3	Ag(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Cl	2/3
Ni(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -S	1/3	Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi,Sb	1
Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B,Al,Ga,In	1/3	Ge(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag	1
Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi	1/3	Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag	1
Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb	1/3	Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb	4/3

## Система обозначений Вуда:

$X(hkl)c(N \times L)R\phi^{\circ}-A$  ← Адсорбированный слой

Подложка

Центрированная ячейка

Отношения параметров  
поверхностной ячейки и  
ячейки подложки

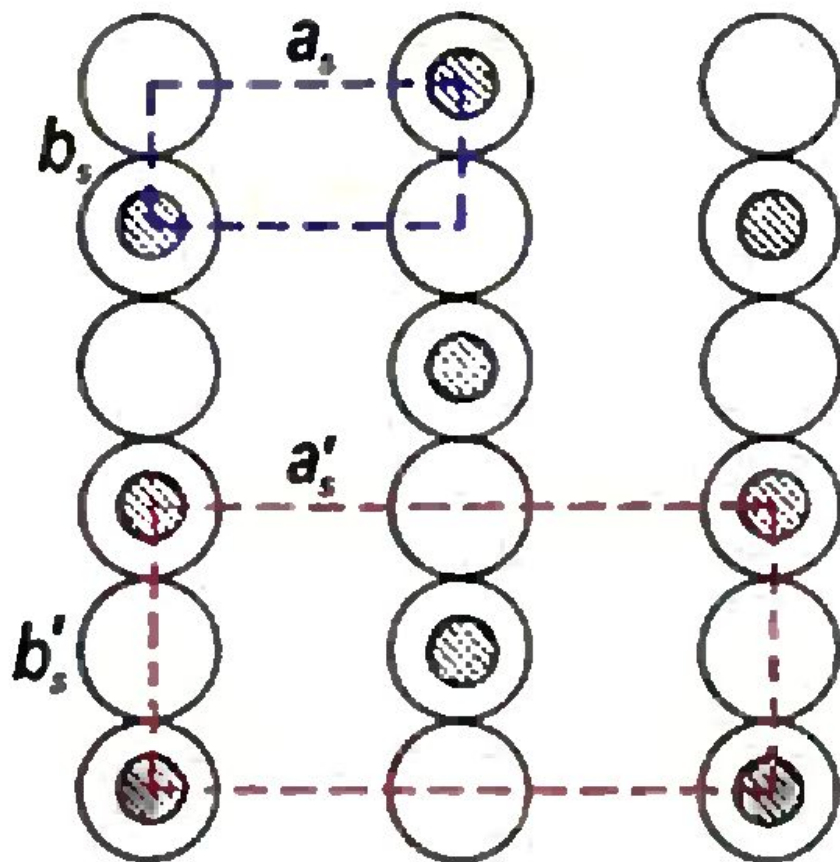
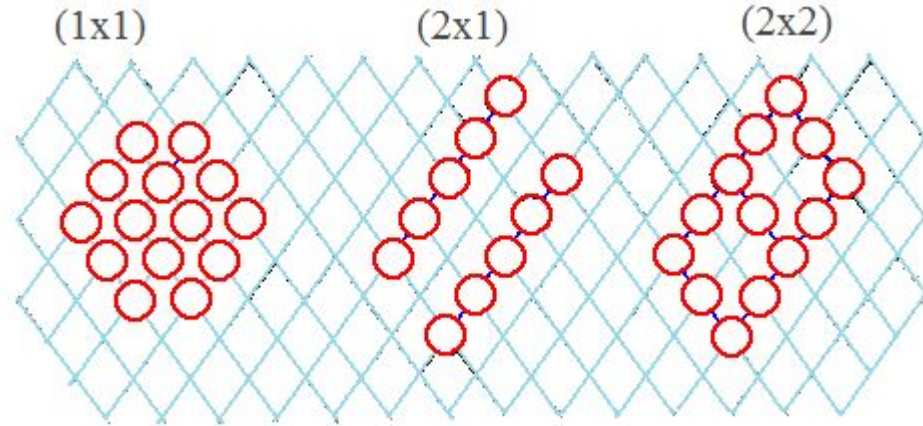
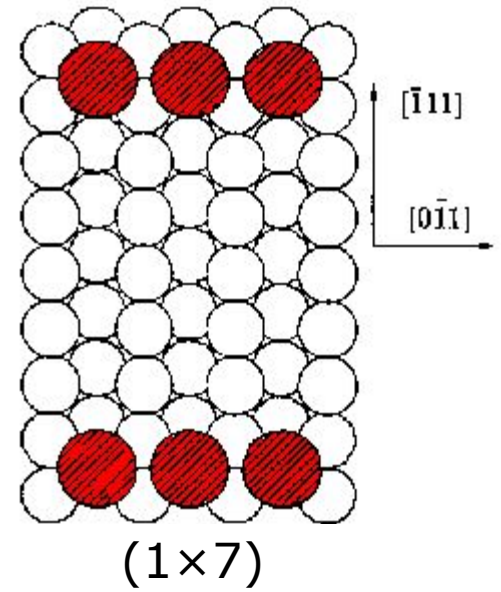


Рис.. Структура поверхностной центрированной прямоугольной решетки  $Ni(110)c(2 \times 2)-O$ , образуемой атомами кислорода, адсорбированными на поверхности никеля  $Ni(110)$ . Здесь  $a_s$  и  $b_s$  — основные векторы поверхностной решетки  $Ni$ ;  $a'_s = 2a_s$  и  $b'_s = 2b_s$  — основные векторы поверхностной решетки, образуемой атомами кислорода.



Li / W (211)



## Реконструкция

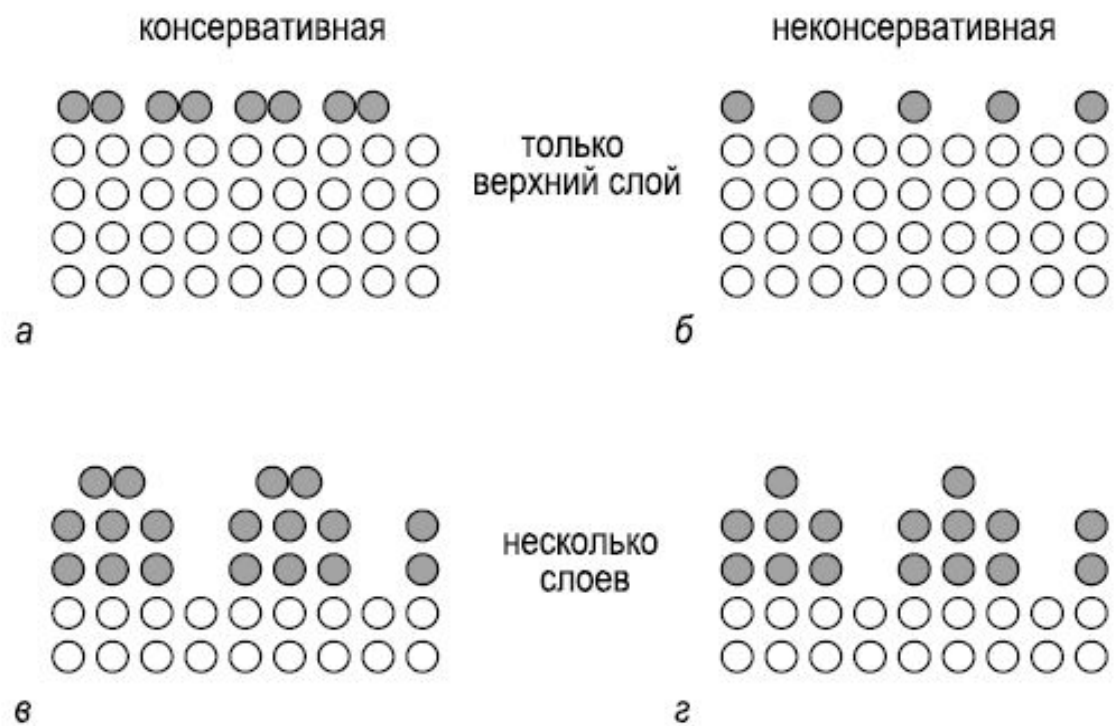


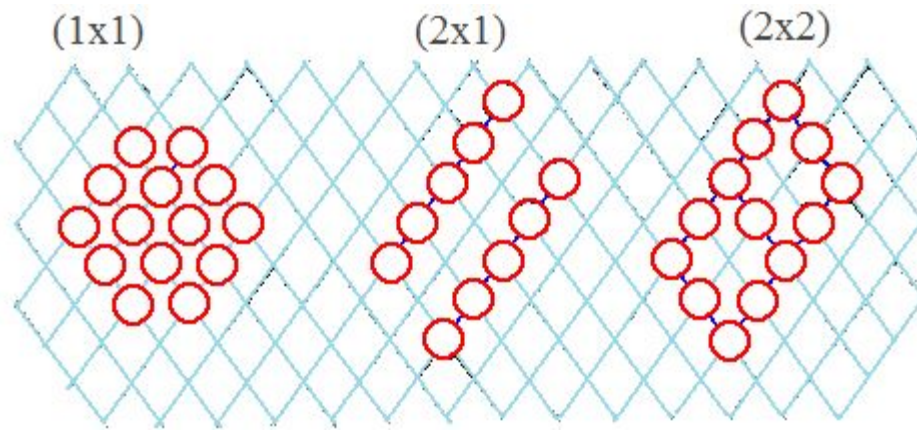
рис. 5

**Таблица 2.** Покрyтия атомов адсорбата и подложки для некоторых поверхностных фаз

Фаза	$\theta_a,$ MC	$\theta_s,$ MC	Фаза	$\theta_a,$ MC	$\theta_s,$ MC
Al(100) $c(2 \times 2)$ -Li	1/4	3/4	Cu(111) $2 \times 2$ -Li	3/4	3/4
Pt(100) $2 \times 2$ -Sn	1/4	3/4	Pt(111) $2 \times 2$ -Sn	1/4	3/4
Cu(100) $3 \times 3$ -Li	5/9	4/9	Si(100)( $2 \times 3$ )-Na	1/3	1/3
Ni(100) $c(6 \times 2)$ -Na	1/6	2/3	Ge(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag	1	1
Au(110) $c(2 \times 2)$ -K	1/2	1/2	Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag	1	1
Cu(110) $4 \times 1$ -Bi	3/4	3/4	Si(111)( $3 \times 1$ )-Li,Na	1/3	4/3
Al(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Li,K	1/3	2/3	Si(111)( $6 \times 1$ )-Ag	1/3	4/3

## Закономерности формирования комбинации «адсорбированный слой — подложка»:

1. Они стремятся образовать поверхностную структуру с наиболее плотной упаковкой атомов. Т. е. они растут так, что образуется наименьшая элементарная ячейка, допустимая размерами каждого адатома, а также взаимодействиями адатом-адатом и адатом-подложка.
2. Они склонны образовывать упорядоченные структуры с той же вращательной симметрией, какой обладает и подложка.
3. Они имеют тенденцию образовывать упорядоченные структуры, размеры элементарной ячейки которых довольно просто связаны с размером элементарной ячейки подложки. Так, обычно наблюдается структура (1 x 1), (2 x 2), c(2 x 2) или (3 x 3)-R30°.



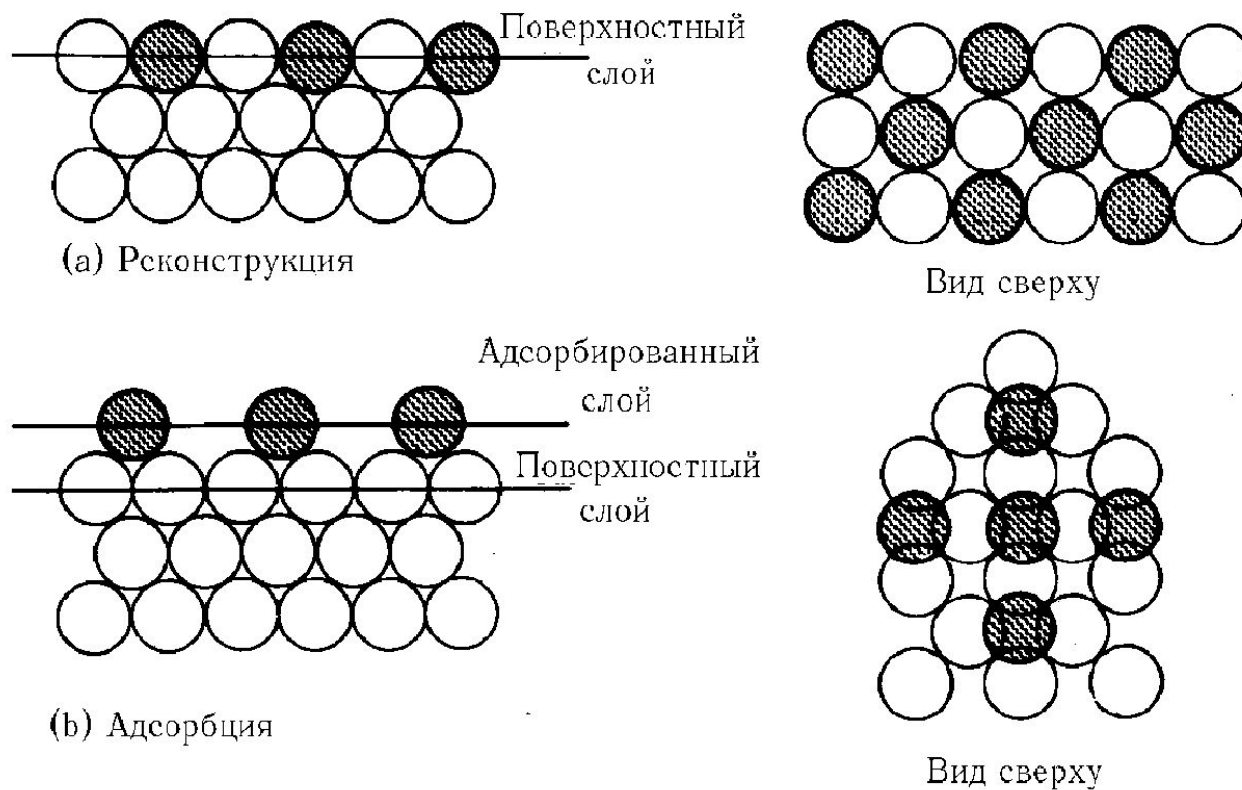


Рис. 6. Два возможных варианта структуры поверхности  $\text{Ni}(100)c(2 \times 2)\text{-O}$ . Атомы (или ионы) кислорода — пустые кружки, атомы (или ионы) никеля — заштрихованные кружки. (a) Поверхность реконструирована. (б) Классический адсорбированный слой без какой-либо реконструкции.

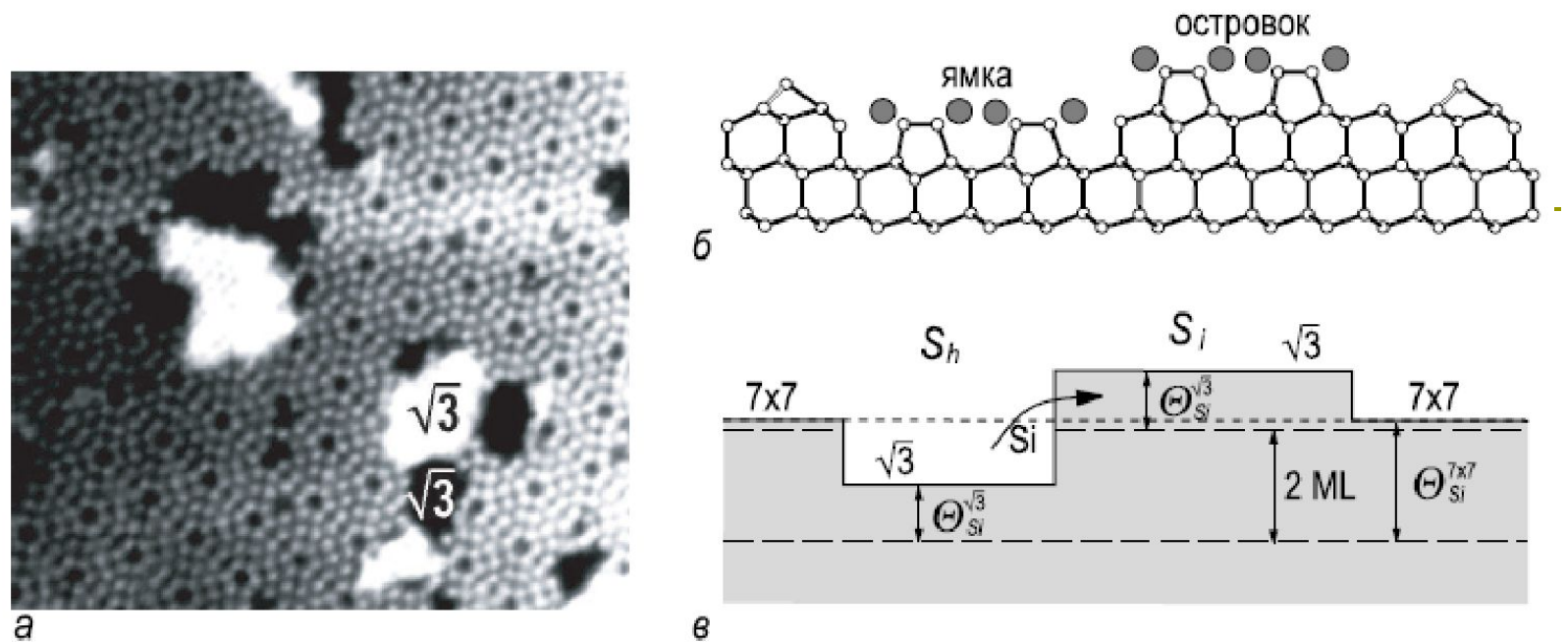


Рис. 7. *а* — СТМ изображение пар «ямка-островок» доменов поверхностной фазы  $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ , формирующихся на поверхности  $\text{Si}(111)7\times 7$ . «Ямки» фазы  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$  выглядят как темные области, «островки»  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$  как светлые области. *б* - Схематическая диаграмма структуры пары «ямка-островок». Атомы Ag показаны серыми кружками, атомы Si белыми кружками. *в* - Схематическая диаграмма, иллюстрирующая массоперенос Si при формировании пары «ямка-островок»



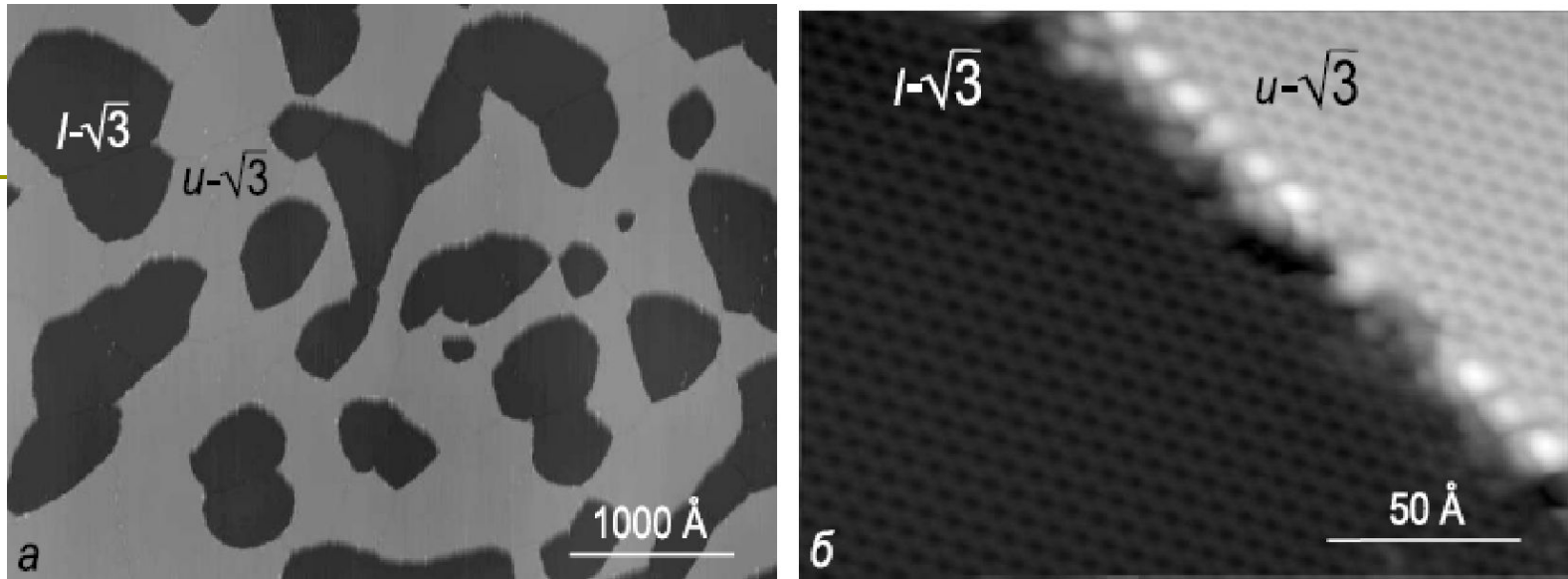
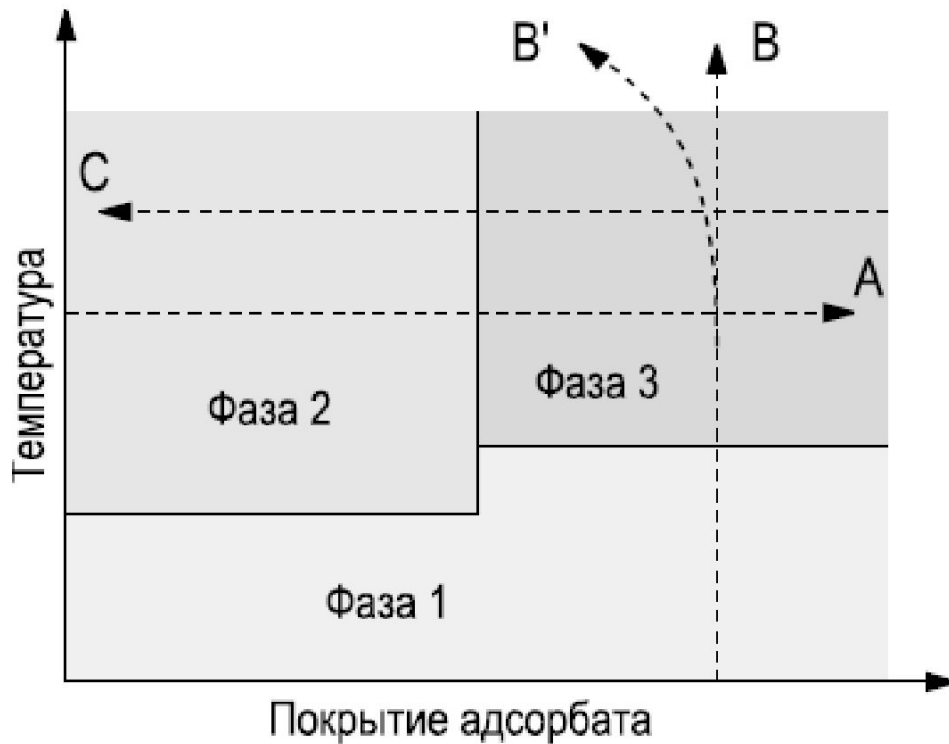


Рис. 8. *а* - Крупномасштабное СТМ изображение поверхности  $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ , представляющую собой двухуровневую систему с разностью высот в один двойной слой  $\text{Si}(111)$ . Более яркие участки соответствуют  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$  верхнего уровня ( $u-\sqrt{3}$ ), а темные области соответствуют  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$  нижнего уровня ( $l-\sqrt{3}$ ). *б* - СТМ изображение высокого разрешения, показывающее, что на верхнем и нижнем уровнях наблюдается одна и та же структура  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$

## Фазовая диаграмма



**Рис. 9.** Схематическая фазовая диаграмма. Различные траектории соответствуют: А - осаждению адсорбата при фиксированной температуре; В' и В - изохронному отжигу адсорбата, осажденного при пониженных температурах, (с и без десорбции адсорбата, соответственно); С - изотермической десорбции адсорбата

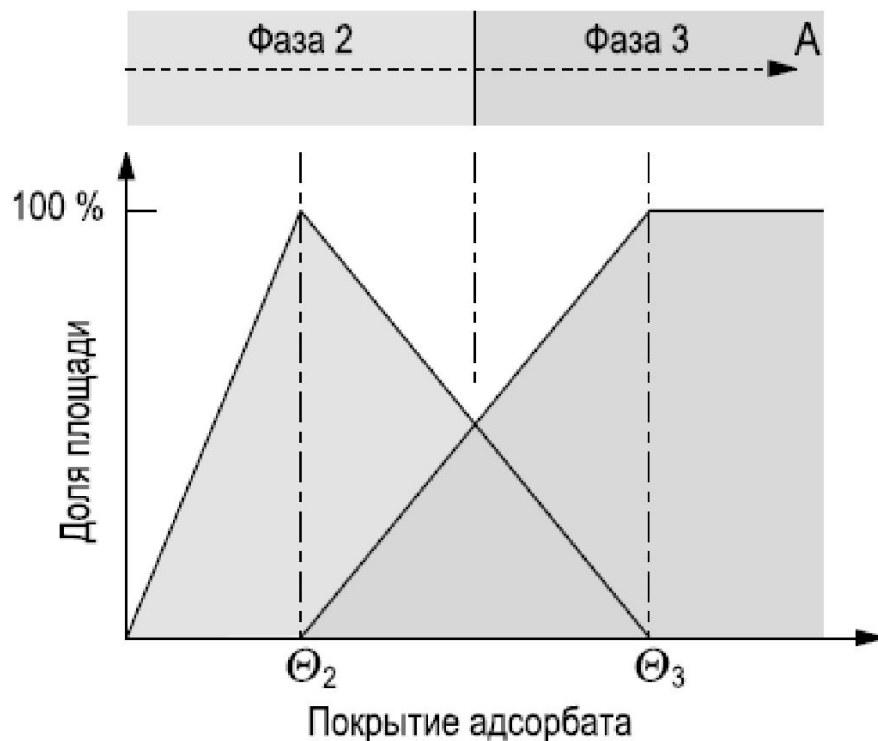


Рис. 10. Схематическая иллюстрация траектории А на рис. 6, показанная более детально. Стехиометрические покрытия адсорбата для Фазы 2 и Фазы 3 помечены как  $\Theta_2$  и  $\Theta_3$ , соответственно. При увеличении покрытия адсорбата от  $\Theta_2$  до  $\Theta_3$  доля поверхности, занятой Фазой 2, уменьшается, а занятая Фазой 3 соответственно увеличивается. Граница на фазовой диаграмме соответствует покрытию адсорбата, когда обе фазы занимают примерно равные доли площади (то есть примерно по 50 %)

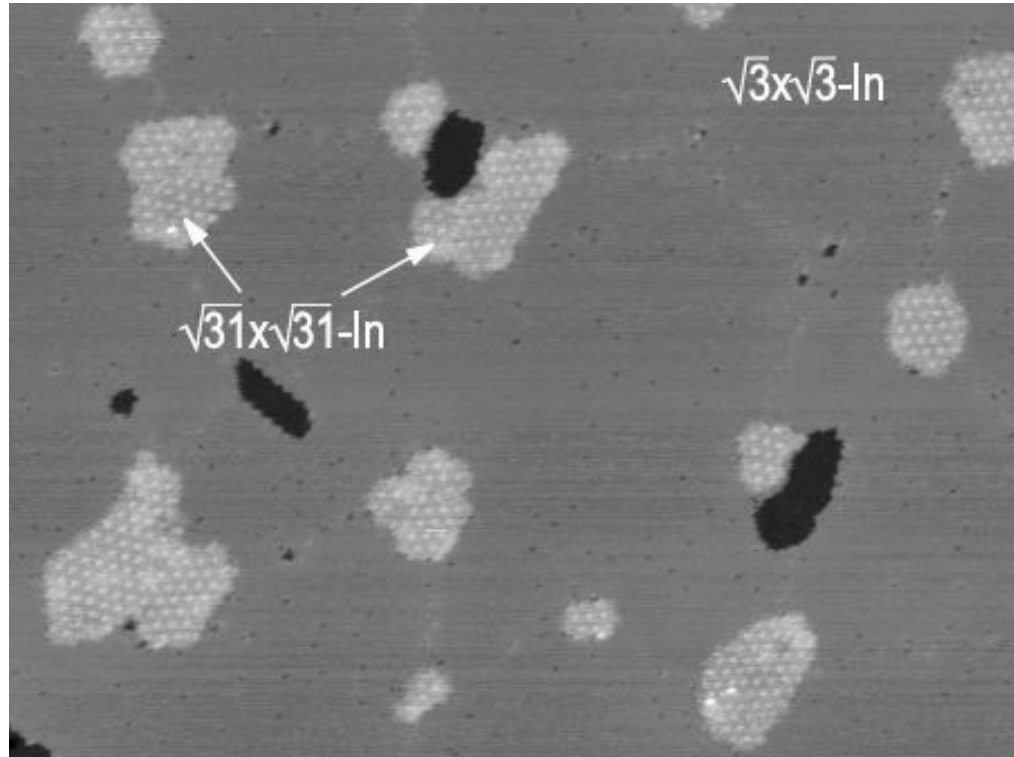
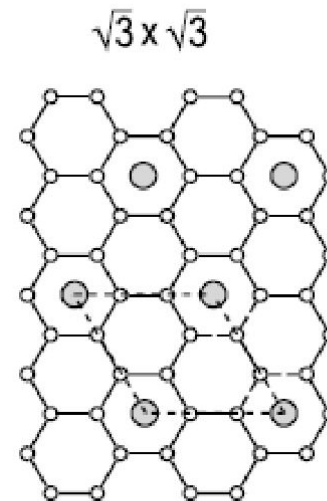
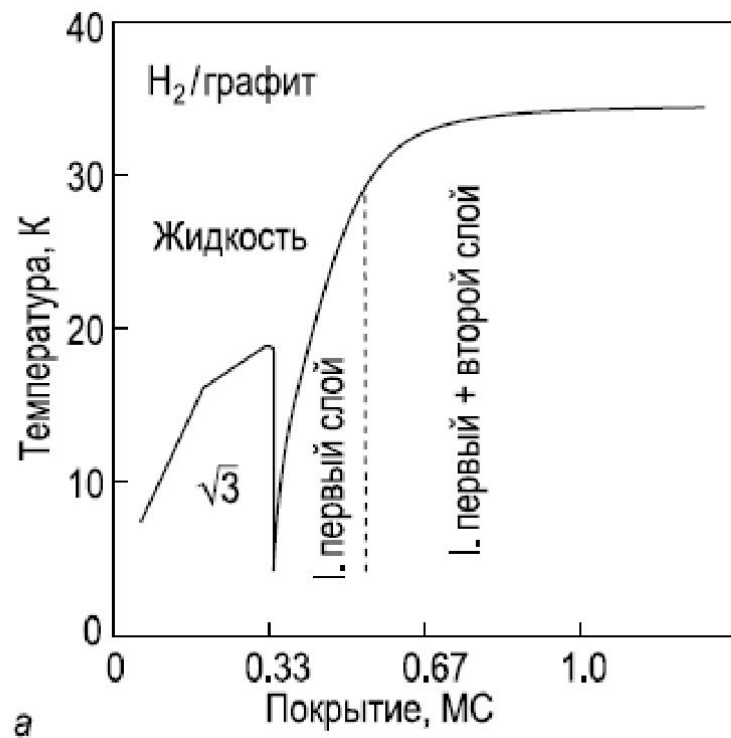
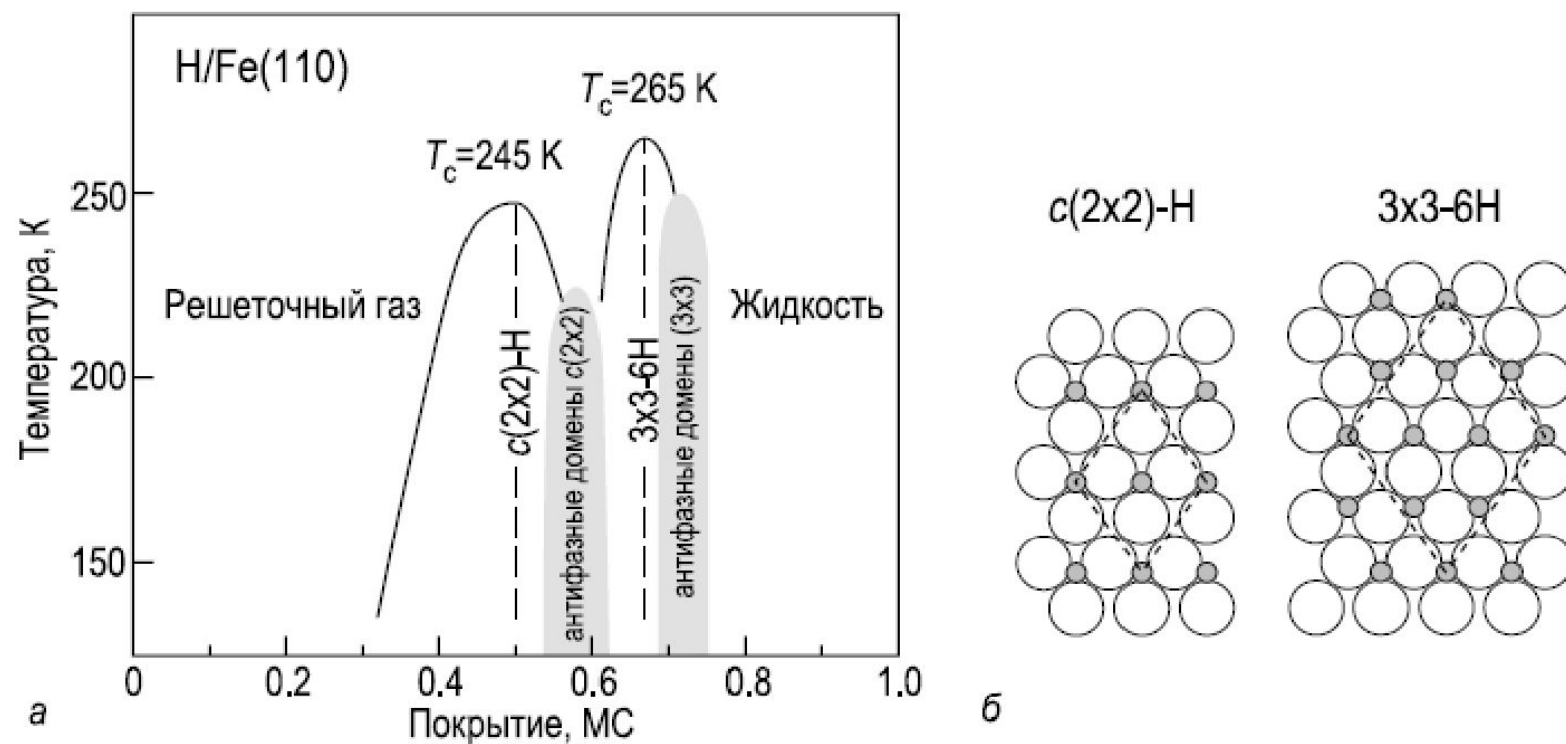


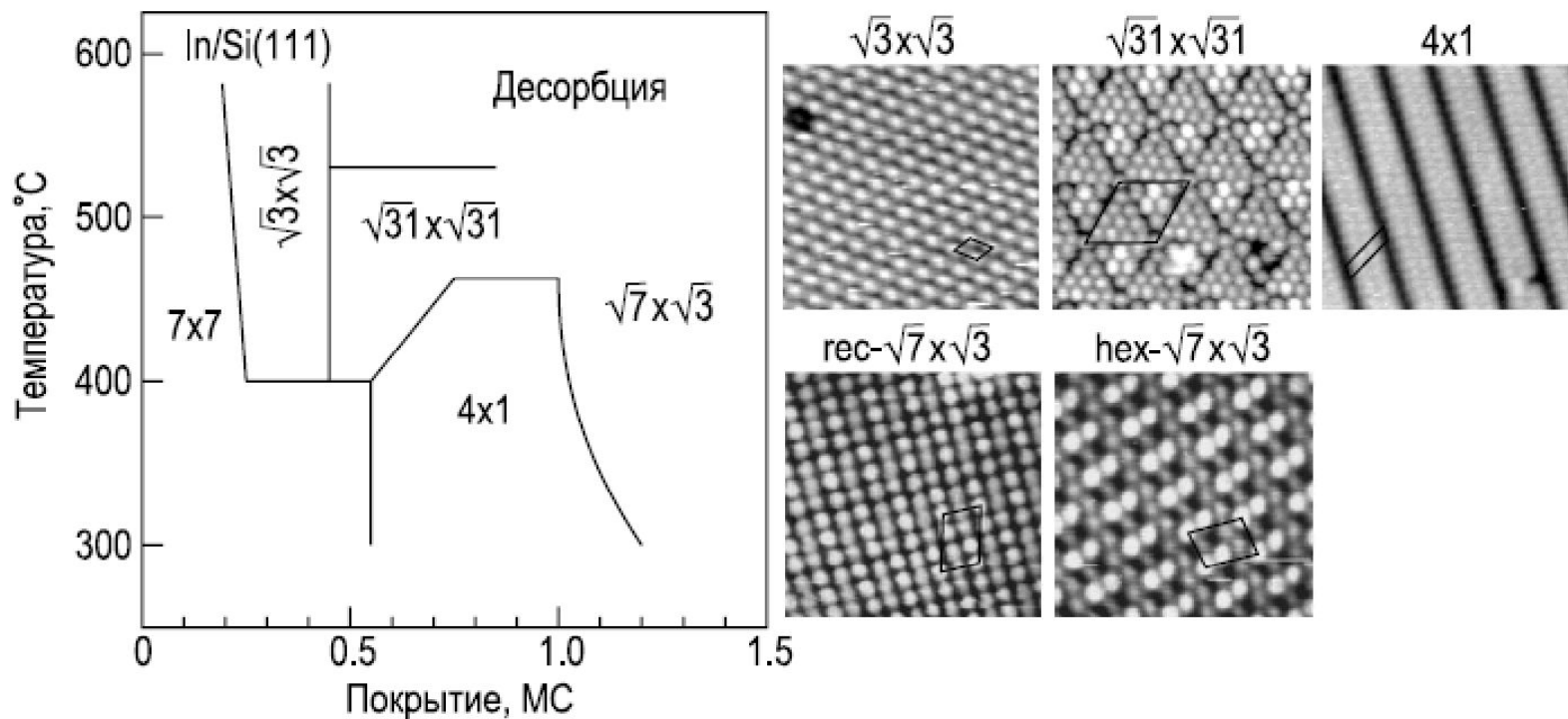
Рис. **11.** STM изображение, показывающее сосуществование двух фаз:  $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3} - \text{In}$  (видна как однородно серая поверхность) и  $\text{Si}(111)\sqrt{31} \times \sqrt{31} - \text{In}$  (видна как яркие и темные области, соответствующие «ямкам» и «островкам»).



**Рис. 12.** а - Фазовая диаграмма для молекул  $\text{H}_2$ , физосорбированных на поверхности (0001) графита. б - Модель соразмерной фазы



**Рис. 13.** а - Фазовая диаграмма для атомов Н, хемосорбированных на поверхности Fe(110). б - Схематическая диаграмма, иллюстрирующая структурные модели формирующихся фаз



**Рис. 14.** Фазовая диаграмма системы In/Si(111) и СТМ изображения высокого разрешения поверхностных фаз In/Si(111). Элементарные ячейки обведены на СТМ изображениях сплошной линией.

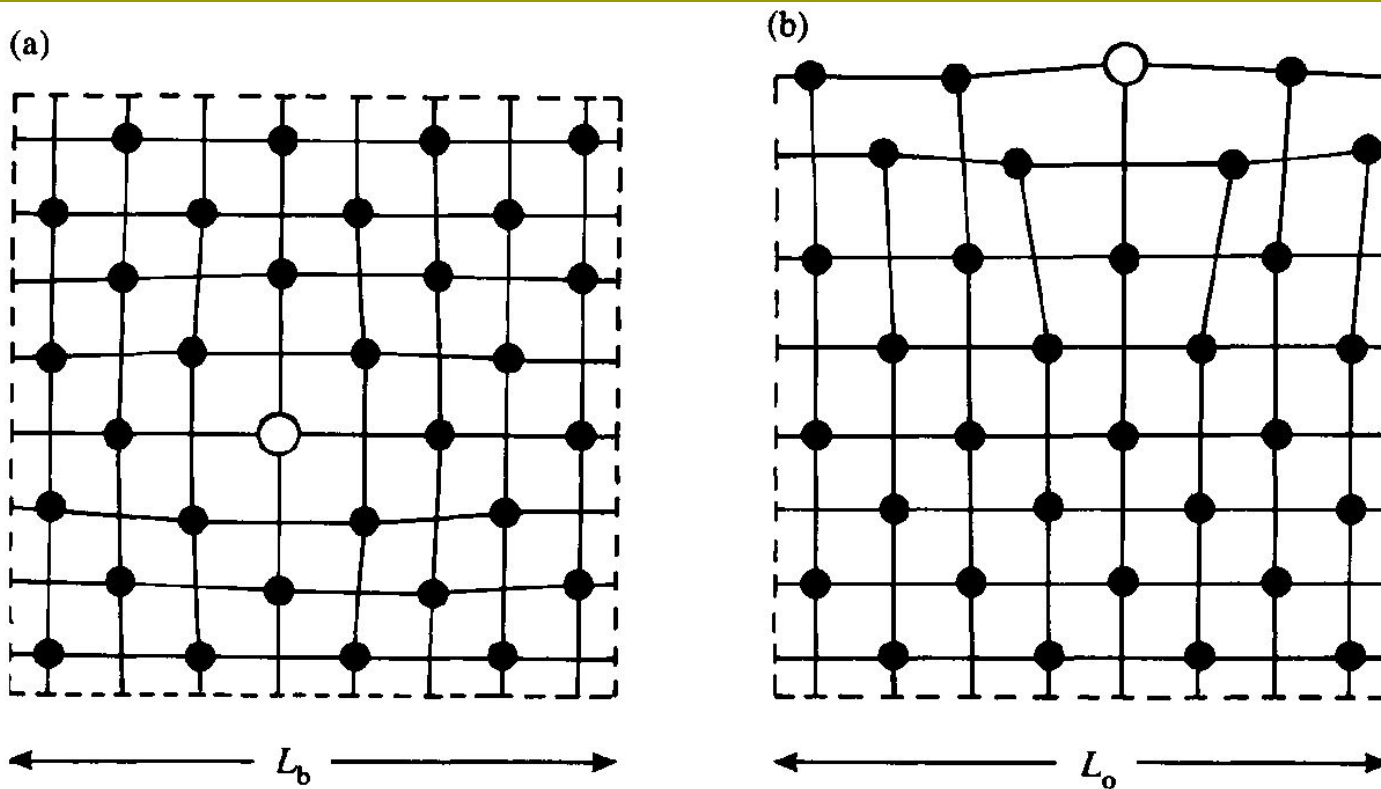


Рис. 15. Картины атомной релаксации, возникающей вокруг атома, растворенного (а) в объеме и (б) на поверхности матрицы растворяющих атомов.