

4.7. Структура адсорбированных слоев

Взаимодействие проявляется в атомной структуре пленок.

В равновесном состоянии  Имеют упорядоченную структуру

При высоких температурах  Подвижность большая, время жизни в адцентре мало  Слой становится неупорядоченным

Но - имеется ненулевая компонента взаимодействия с подложкой  Частицы проводят большую часть время в некоторых состояниях  Некоторая форма упорядочения

Равновесное состояние может достигаться отжигом системы при температуре

Не следует идеализировать ситуацию  Идеально упорядоченных систем нет
Не во всех случаях достигается равновесное состояние

Упорядочение может потребовать перестройки атомной решетки и системы связей, реакции, образования новой фазы  Не только большие затраты энергии, но и большое время

Зависит от

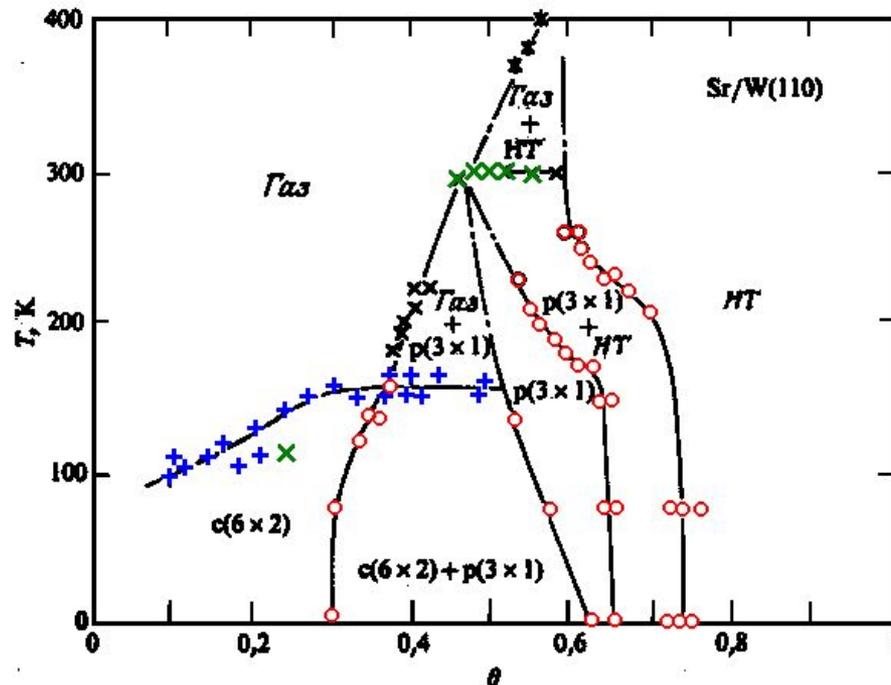
Большое разнообразие кристаллического строения адпленок

Зависит от



- Температуры
- Типа подложки и сорта адатомов
- Концентрации адсорбата

Фазовая диаграмма



Графическое изображение состояния вещества в зависимости от значений параметров, определяющих это состояние, в данном случае от температуры и концентрации

При малых концентрациях расстояние между соседними атомами велико ($>20...30 \text{ \AA}$), взаимодействие не существенно

Адатоны располагаются случайным образом, образуют решеточный газ

Атомы находятся в поле,
создаваемом решеткой подложки

Отличие решеточного газа
от обычного двумерного газа



Атомы находятся в поле,
создаваемом решеткой подложки



Атомы большую часть времени проводят в адсорбционных центрах

При увеличении концентрации
расстояние между частицами
уменьшается.



Энергия взаимодействия возрастает,
становится важным фактором,

Образующаяся структуры зависит от сил, действующих со стороны соседей

Превалируют силы притяжения

Атомам энергетически выгодно
объединиться в кластеры (островки)



Конденсация адсорбата



Как двумерная, так и трехмерная

Если $E_{A-S} \gg E_{\text{взаим}}$, то на фоне разреженного решеточного газа происходит разрастание двумерных кристаллитов вплоть до образования сплошного монослоя

Структура островков вследствие влияния подложки может отличаться от структуры массивного адсорбата.

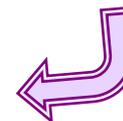
Выгоднее образование трехмерных кристаллитов.

Энергия взаимодействия больше, чем энергия связи с подложкой



Выгоднее образование трехмерных кристаллитов.

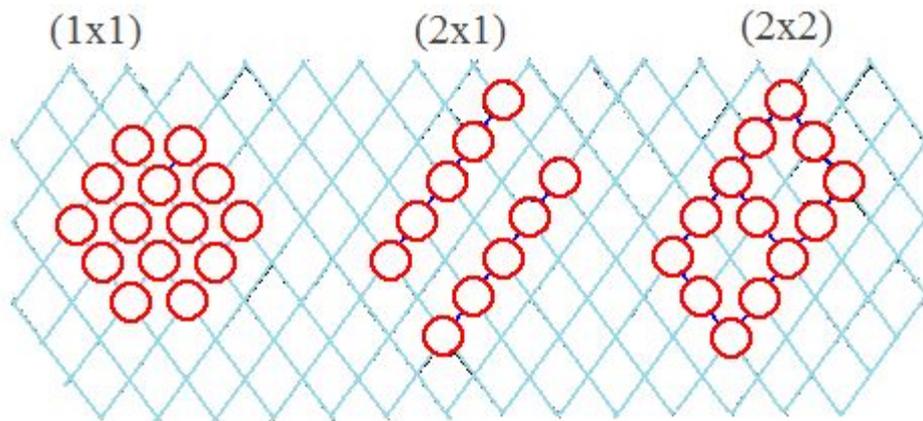
Например, при адсорбции на щелочно-галогидных кристаллах



Отталкивательное взаимодействие

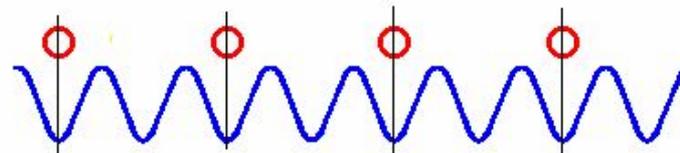
Значительно большее разнообразие структур

Начиная с $\theta \sim 0,1 - 0,2$ - упорядоченное расположение адатомов



Глубина потенциального рельефа \gg энергии латерального взаимодействия

Глубина потенциального рельефа \gg энергии латерального взаимодействия



Расположение адатомов задается структурой подложки



Адатымы занимают равноценные положения

Отношение периодов решетки пленки и подложки выражается целым числом:

$$m = a_{ad} / a_s$$



Согласованная структура

Увеличение концентрации адсорбата приводит к уплотнению слоя

Наряду со структурой, имеющей соотношение постоянных решеток m , возникает новая, имеющая другое, но опять-таки целое значение $m^{(2)} < m$

Два варианта



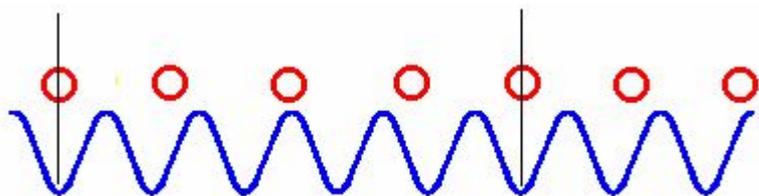
Сосуществуют две фазы. Новая структура занимает все большую часть поверхности.

Происходит в максимальной степени перемешивание ячеек

Теория указывают на большую вероятность второго варианта

Энергия взаимодействия равна или превышает энергию связи адчастиц с поверхностью твердого тела.

Энергия взаимодействия равна или превышает энергию связи адчастиц с поверхностью твердого тела.



Нониусная структура

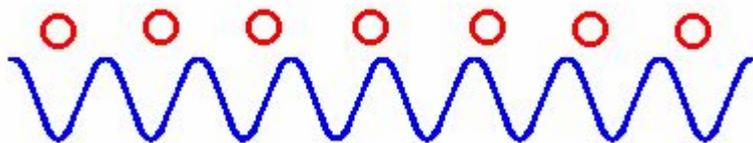


В равноценных местах каждый n - адатом.

Отношение постоянных решетки выражается дробным, но рациональным числом.

Энергия взаимодействия \gg энергии связи адчастиц с поверхностью

Главный фактор - латеральное взаимодействие.
подложка оказывает лишь слабое возмущающее



a_{ad}/a_s может иметь любое, в том числе и иррациональное значение

Несогласованные или несоизмеримые структуры



На структуру адслоев большое влияние оказывают дефекты

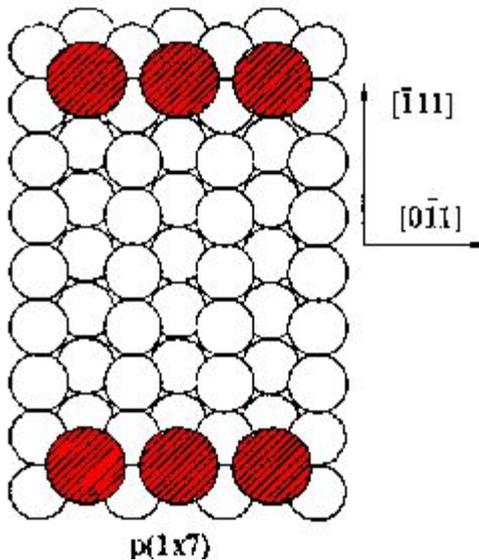
На структуру адслоев большое влияние оказывают дефекты



Особенно наличие ступеней

Щелочные и щелочноземельные атомы на гранях (211) вольфрама и молибдена

Li / W (211)



Поперек бороздок - цепочки



Непрямое взаимодействие

При увеличении концентрации



Одномерное сжатие структуры, уменьшение расстояния между цепочками

При адсорбции $Va - (2 \times 6)$, у которой цепочки имеют зигзагообразный вид