



DOI 10.36074/grail-of-science.14.04.2023.053

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ І ДИФУЗІЯ ПРИ ПЛАВЛЕННІ СУБМОНОШАРОВИХ АНІЗОТРОПНИХ АДСОРБОВАНИХ ПЛІВОК

Лобурець Анатолій Тимофійович 

канд. фіз.-мат. наук, доцент, доцент кафедри хімії
Національний університет «Полтавська політехніка
імені Юрія Кондратюка», Україна

Заїка Світлана Олександрівна 

аспірантка Інституту фізики
Національна академія наук України, Україна

Анотація. *Методом молекулярної динаміки досліджено структурні зміни у гексатичній двовимірній фазі, утвореній в процесі плавлення структури $p(4 \times 1)$, що виникає при адсорбції літію на гранях (112) вольфраму та молібдену. Показано, що при $T = 160$ K у гексатичній фазі відбувається перехід першого роду внаслідок різкого збільшення кількості кінків у практично лінійних ланцюжках атомів. Це супроводжується флуктуативним виникненням і руйнуванням некогерентних структур і пов'язано з включенням у дифузійні процеси колективних механізмів дифузії та відповідає основним ідеям теорії дислокаційних механізмів фазових переходів у двовимірних системах.*

Ключові слова: *кристали, адсорбція, когерентні структури, дифузія, плавлення.*

У сучасних технологіях широко застосовують різні об'єкти нанометрових розмірів. Вони володіють такими фізико-хімічними властивостями, які можуть значно відрізнятися від властивостей зразків тієї ж речовини, але макроскопічних розмірів. Це зумовлює необхідність проведення спеціальних досліджень для вивчення можливостей керованого впливу на властивості нанооб'єктів різної природи [1, 2].

Метою нашої роботи було вивчення фазових переходів у субмоношарових адсорбованих плівках із сильно вираженою анізотропією і взаємного впливу будови та фізичних властивостей плівки та поверхневої (2D) дифузії адсорбованих атомів (адатомів).

Нанометрові розміри об'єктів і сама підкладка істотно обмежують можливості здійснення адатомами випадкових переміщень. З іншого боку, потенціальний рельєф підкладки нав'язує адатомам дозволені варіанти можливих структур, причому у деяких випадках число варіантів може виявитися

достатньо великим [3, 4]. Однією з важливих відмінностей 2D систем від тривимірних систем є значне зростання флуктуацій, які в деяких випадках будуть здійснювати сильний вплив на сценарії плавлення, що реалізуються у 2D системах. Характер еволюції структур зі зміною температури та ступеню покриття в адсорбованій плівці визначається потенціалами міжчастинкової (латеральної) взаємодії та їх взаємодії з потенціальним рельєфом підкладки. Важливим теоретичним кроком для вивчення 2D дифузії стало створення теорії фазових переходів КТННУ (Костерліца – Таулесса – Гальперіна – Нельсона – Янга) [5-6]. Вона допускає декілька сценаріїв поступового дислокаційного плавлення за участі гексатичної фази. Хоча теорія поетапного плавлення виявилася дуже корисною, але вона все ж залишилася феноменологічною. Ця теорія не враховує роль навіть тих ефектів, які пов'язані з характером латеральної взаємодії адатомів. Зараз накопичується багато експериментальних фактів, пояснити які в рамках існуючих теорій фазових переходів досить важко [6]. Різні сценарії 2D плавлення і дифузії будуть проявлятися залежно від потенціалів латеральної взаємодії адатомів. Така взаємодія може бути притягальною, відштовхувальною, проявлятися як на близьких так і на далеких відстанях і часто носить комбінований характер [7-9]. Нас цікавили не лише сценарії фазових переходів, а й поведінка окремих атомів та їх груп при зміні фазового стану адсорбованої плівки. Вирішення таких задач пов'язане із цілим рядом труднощів. Зокрема, ще не розроблено такі експериментальні методи, які дозволяли б вивчати процеси на поверхні на атомарному рівні в режимі реального часу. В цій ситуації неможливо обійтися без математичного моделювання. Нагадаємо, що 2D дифузія здійснюється не лише за рахунок переміщення окремих атомів та вакансій, а й важливу роль можуть відігравати і кооперативні механізми, такі як краудіони, брізери, солітони [8, 10].

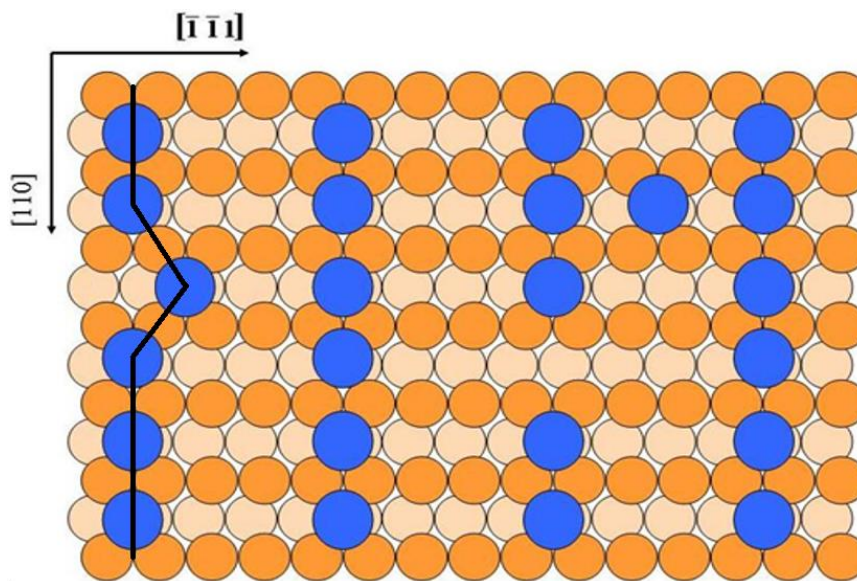


Рис. 1. Модель структури $p(4 \times 1)$ на грані (112) о.ц.к. кристалу (сині диски). На рисунку показано всі можливі дефекти її будови: кінк, вакансія та міжланцюжковий адатом

Скориставшись методом молекулярної динаміки, ми створили математичну модель, яка за своїми властивостями була максимально наближеною до реальних системи Li-Mo(112) або Li-W(112). В обох цих системах при відповідних температурах виникають ланцюжкові структури $p(4 \times 1)$ (рис. 1) та $p(2 \times 1)$, де у напрямі [111] ланцюжки віддалені один від одного відповідно на 4 і 2 постійні кристалічної ґратки a , тобто плівка є сильно анізотропною. У кристалах вольфраму і молібдену ця віддаль дорівнює діаметру атомів двох металів ($a = 2.74 \text{ \AA}$). Причиною анізотропії є два типи далекої взаємодії: диполь-дипольне відштовхування та фріделевські осциляції [7, 8, 11]. Диполі утворюються внаслідок сильної поляризації атомів літію при адсорбції. Фріделевські осциляції виникають внаслідок інтерференції електронів з імпульсами, близькими до ферміївського, що розсіюються на адсорбованих атомах.

Це призводить до осциляції електронної густини і викликає осциляції енергії латеральної взаємодії адатомів. Відмітимо, що на вибраних гранях затухання осциляцій у кристалографічному напрямі [111] відбувається досить повільно [8]. Для конструювання потенціалів взаємодії адатомів ми використали інформацію, почерпнуту із своїх ранніх робіт (адсорбційні системи Li-W(110), Li-W(112), Sr-Mo(112)) та робіт інших авторів [11-13]. Моделювання здійснювалось з використанням 400 атомів літію.

Відмітимо, що реальні поверхні кристалів завжди містять певну кількість дефектів, що залежить від якості використаних монокристалів та техніки виготовлення відповідних граней для проведення досліджень. Від цих вад будуть повністю вільними поверхні в комп'ютерних моделях. Окрім того, математичні моделі дають прекрасну можливість відслідковувати динаміку дифузійних процесів на атомарному рівні та здійснювати дослідження характеру фазових переходів у субмоношарових адсорбованих плівках.

При низьких температурах ($T < 100 \text{ K}$) на бездефектній поверхні зі стехіометричним покриттям $\theta_{\text{Li}} = 0.25$ (25% від моношару) ланцюжки структури $p(4 \times 1)$ не містять розривів (одновимірних вакансій), але з ростом температури виникають локальні збудження (брізери), які зрештою призводять до розривів ланцюжків і вивільнення у міжланцюжковий простір окремих адатомів. Ще одним типом дефектів є утворення кінків у ланцюжках (рис. 1). У кристалічній фазі кількість міжланцюжкових атомів і вакансій є приблизно однаковою. Перехід від кристалічної до гексатичної фази у стехіометричній 2D субмоношаровій плівці важко виявити за допомогою Фур'є-аналізу. Цьому перешкоджає сильний вплив підкладки – адсорбента. У гексатичній фазі завдяки жорсткому потенціальному рельєфу довго зберігається трансляційна симетрія. Це питання потребує окремого розгляду.

Різку зміну стану адсорбованої плівки при зміні температур в інтервалі значень від 159,5 K до 160 K показано на рис. 2 а, б. Вона є наслідком стрибкоподібного росту кількості дефектів у плівці, тобто супроводжується ростом ентропії. Це проявляється у різкому збільшенні вільних, не зв'язаних з ланцюжками, адатомів, виникненні нових розривів ланцюжків та утворенні у

ланцюжках і їхніх фрагментах кінків (рис. 3). Наслідком швидкого росту кількості таких дефектів буде стрибкоподібна зміна ентропії. Функція $S = S(T)$ у дуже вузькому інтервалі температур (не більше 0,5 K) терпить розрив. Це є свідченням того, що у гексатичній 2D плівці літію відбувається фазовий перехід першого роду. Далі з ростом температури руйнування гексатичної фази продовжується плавно до температур близько 170 K і плівка поступово приходить до стану решіткового газу (рис. 2 в, г). Відмітимо, що в розглянутому нами температурному діапазоні енергія активації поверхневої дифузії досягає мінімального значення, а на графіку Арреніуса при $T = 160$ K спостерігається злом, що свідчить про різку зміну механізму дифузії.

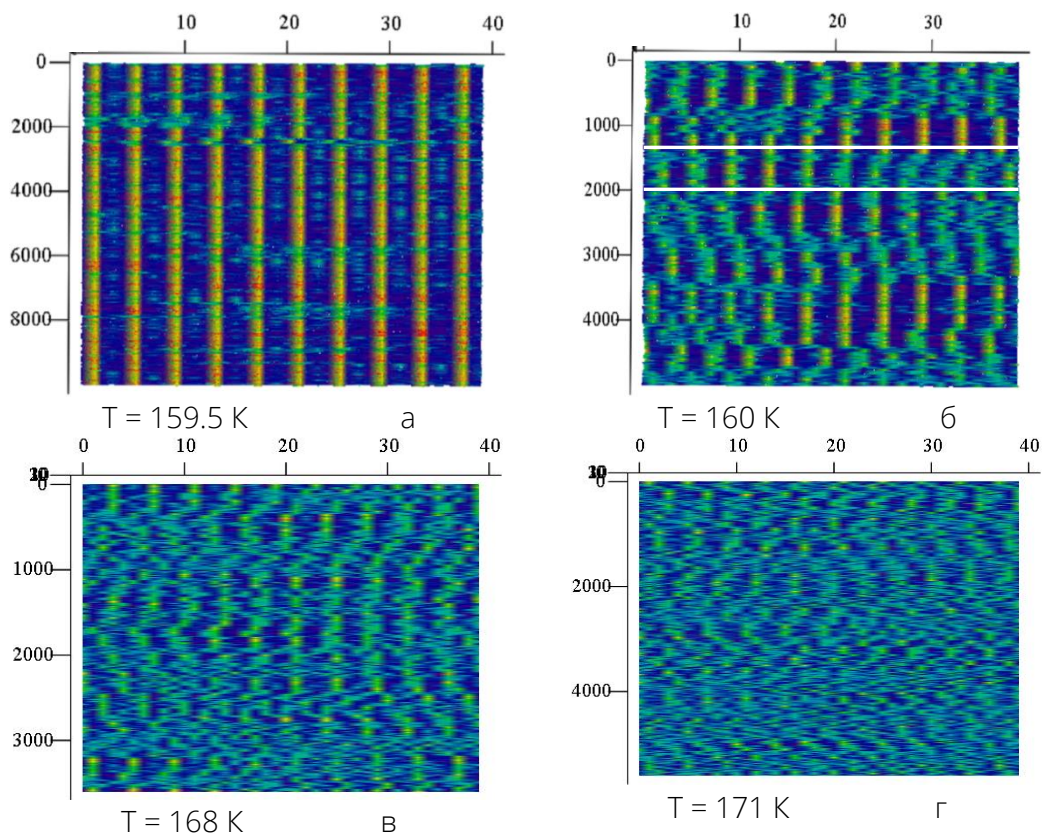
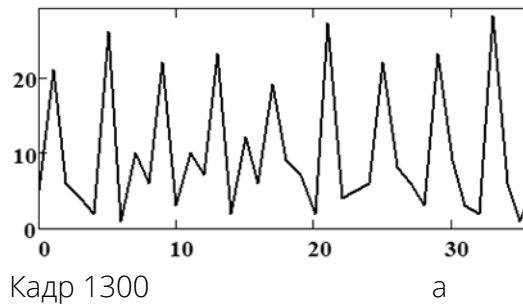


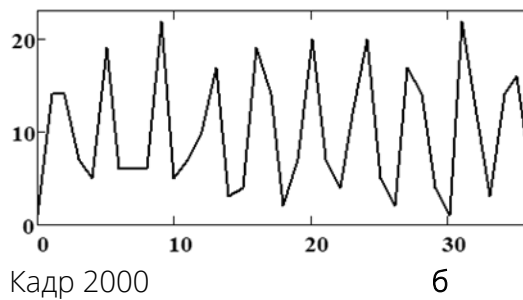
Рис. 2. На рис. 2 (а, б, в, г) показано узагальнені діаграми зміни з часом (вертикальна вісь) середніх значень кількостей адатомів у напрямі $[110]$ (на кожному зафіксованому у пам'яті комп'ютера кадрі). Для двох окремих кадрів, взятих з рис. 2 (б) і відмічених там білими лініями, діаграми показані на рис. 3

З рис. 3 випливає, що при температурах вище 160 K у гексатичній фазі адсорбована плівка флукутаивно може ставати частково некогерентною (нижній графік на рис. 3). Про це свідчить одинадцятий ланцюжок (кадр 2000), а на кадрові 1300 ланцюжків лише 10, що відповідає стехіометричній структурі $p(4 \times 1)$. Зайвий ланцюжок утворюють «вільні» атоми літію, які в такий спосіб тимчасово мінімізують енергію плівки, доки нові сильні флукутації його не зруйнують некогерентну структуру. Катастрофічне руйнування ланцюжків при $T = 160$ K можна пояснити нелінійними ефектами при поширенні у плівці повздовжньої акустичної моди.



Кадр 1300

а



Кадр 2000

б

Рис. 3. Діаграми, що відображають заповнення ланцюжків адатомами при $T = 160$ K, взяті з рис. 2 (б). Використані кадри зображено білими лініями. По горизонталі відкладено число елементарних комірок у напрямі [111]

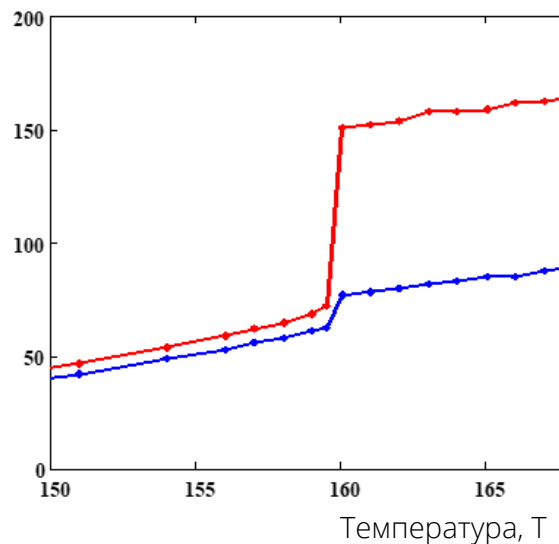


Рис. 4. Залежність від температури кількості вакансій (нижня лінія) та кінків (верхня лінія)

Висновки. Показано, що у сильно анізотропній ланцюжковій структурі $p(4 \times 1)$, яка утворюється на гранях (112) вольфраму і молібдену при стехіометричному покритті $\theta_L = 0.25$, у процесі температурної деградації відбувається фазовий перехід першого роду. Це проявляється у катастрофічному руйнуванні ланцюжків адатомів при $T = 160$ K (утворення кінків і невелике зростання числа вакансій). Окрім того, цей процес супроводжується хаотичним утворенням і руйнуванням некогерентних структур. Причиною цих явищ ми вважаємо нелінійні ефекти при поширенні повздовжньої акустичної моди. Внаслідок сильного росту кількості адатомів, що не належать ланцюжкам та їхнім фрагментам, енергія адсорбованої плівки може мінімізуватися шляхом утворення краудіонів та солітонних структур. При збільшенні числа адатомів до 2000 в окремих експериментах ми спостерігали утворення доменної стінки і серенє значення ступеня покриття, що помітно перевищує $\theta_L = 0.25$. при цьому основна частина плівки була заповнена стехіометричною структурою $p(4 \times 1)$, яка містила велику кількість вакансій. Ми вважаємо, що одержані результати відповідають основним ідеям теорії КТНУ про дислокаційні механізми плавлення 2D структур.

Список використаних джерел:

- [1] Yan, L. & Liljeroth, P. (2019). Engineered electronic states in atomically precise artificial lattices and graphene nanoribbons. *Advances in Physics: X*, (4), 904-932.
- [2] Hudak, B. M., Song, J., Sims, H., Troparevsky, M. C., Humble, T. S., Pantelides, S. T., Snijders, P. C. & Lupini, A. R. (2018). Directed Atom-by-Atom Assembly of Dopants in Silicon. *ACS Nano*, (12), 5873–5879.
- [3] Naumovets, A.G. (2016) *Adsorption of Alkali and Other Electropositive Metals*. Wandelt, K. (ed.) *Surface and Interface Science*, (p. 157-205). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [4] Andryushechkin, B. V. (2015). *Halogen Adsorption on Metals*. Wandelt, K. (ed.) *Surface and Interface Science*, (p. 207–254). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [5] Nelson, D.R. & Halperin, B.I. (1979). Dislocation-mediated melting in two dimensions. *Phys Rev. B.*, (19), 2457–2484.
- [6] Ryzhov, V.N., Tareyeva, E.E., Fomin, Yu.D. & Tsiok, E.N. (2017). Berezinskii – Kosterlitz – Thouless transition and two-dimensional melting. *Physics-Uspekhi*, (9), 921-951.
- [7] Браун, О.М. & Медведев, В.К. (1989). Взаимодействие между частицами, адсорбированными на поверхности металлов. *УФН*, (4), 631–666.
- [8] Люксютов, И.Ф., Наумовец, А.Г. & Покровский, В.Л. (1988). *Двумерные кристаллы*. Киев: Наукова думка.
- [9] Loburets, A.T. & Zayika, S.O. (2022). Surface diffusion and phase transition in adsorbed copper films on (112) tungsten phase. *Ukr. J. Phys.*, (8), 619–627.
- [10] Браун, О.М. & Кившарь, Ю.С. (2008). *Модель Френкеля-Конторовой. Концепции, методы, приложения*. М.: ФИЗМАТЛИТ.
- [11] Negulyaev, N. N., Stepanyuk, V. S., Niebergall, L., Bruno, P., Hergert, W., Repp, J. & Meyer, G. (2008). Direct Evidence for the Effect of Quantum Confinement of Surface-State Electrons on Atomic Diffusion. *Phys. Rev. Let.*, (101), 226601-1-226601-4.
- [12] Fedorus, A. G., Lyuksyutov, I. F., Kolthoff, D., Koval, V., Naumovets, A. G., & Pfnür, H. (1999). Orientational phase transitions in a lithium overlayer on Mo(112). *Europhysics Letters*, (4), 442-448.
- [13] Fedorus, A., Godzik, G., Koval, V., Naumovets, A. & Pfnür, H. (2000). Phase transitions in two-dimensional anisotropic chain systems: submonolayers of Sr adsorbed on Mo(112). *Surface Science*, (1-3), 229-242.