

DOI 10.36074/logos-26.05.2023.045

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В АНІЗОТРОПНИХ СУБМОНОШАРОВИХ АДСОРБОВАНИХ ПЛІВКАХ

ORCID ID: 0000-0002-3114-810X

Лобурець Анатолій Тимофійович

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

ORCID ID: 0000-0001-5113-9027

Заїка Світлана Олександрівна

аспірантка Інституту фізики
Національна академія наук України

УКРАЇНА

Ми розглянемо деякі властивості стехіометричних плівок літію на сильно анізотропних гранях (112) вольфраму і молібдену. Ці метали мають практично ідентичні розміри елементарних комірок. При покриттях $\theta = 0.25$ на обох металах спостерігається утворення структури $p(4 \times 1)$. Раніше ми в реальних експериментах проводили вивчення поверхневої дифузії літію на різних гранях монокристалів цих металів. Було показано, що фазовий стан адсорбованих плівок сильно впливає на процеси поверхневої дифузії та роль колективних механізмів у таких процесах. Про це свідчили непрямі докази. На атомарному рівні ці явища ми не змогли дослідити через недостатню роздільну здатність застосованої тоді експериментальної методики та надзвичайно високу швидкість еволюції колективних утворень і вплив флуктуацій на процеси у двовимірних системах. Зараз ми здійснили спробу дослідити ці явища на атомарному рівні, застосувавши створену нами на основі молекулярної динаміки математичну модель. Субмоношарові адсорбовані плівки дуже сильно змінюють фізико-хімічні властивості поверхні. Ця обставина знаходить широке застосування на практиці, але потрібно відмітити, що сьогоденний рівень нашого розуміння процесів на поверхнях різної природи все ще залишається відносно низьким. Як відомо, термодинамічними системами є такі об'єкти, де виконуються закони термодинаміки. Вони складаються з достатньо великої кількості атомів чи молекул, до яких можна застосовувати статистичні методи, а мінімальні розміри системи вимірюються мікронами. Наночастинками є такі об'єкти, розміри яких обмежуються зверху сотнями нанометрів. На перший погляд, здається, що термодинаміку не можна застосовувати до нанооб'єктів. Але такий висновок є передчасним. Адже, як засвідчує велика кількість експериментальних фактів, такі явно термодинамічні процеси, як плавлення і кристалізація тривимірних наночастинок (фазові переходи першого роду), дійсно існують, але температури переходів сильно залежать від їхніх розмірів. У достатньо малих тривимірних кластерах рідка фаза вже не спостерігається. Такі кластери навіть можуть мати ікосаедричну будову, що не властиво кристалам. Ще складнішими виявляються властивості двовимірних (2D) адсорбційних систем [1-3]. Плавлення в таких системах теж відбувається, але перехід з ростом температури від 2D кристалів до рідкої фази є розмитим, тобто розтягнутим у широкій температурній області, де в адсорбованій плівці ще зберігається орієнтаційний порядок [4]. У досліджуваних нами системах потенціальний

рельєф підкладки є додатковим фактором, що формує структуру плівки. Як впливає із сказаного вище, обмежуватися при вивченні фазових переходів у наносистемах лише термодинамічним підходом є не завжди коректним. Доцільно використовувати різні альтернативні методи.

У цій роботі ми приділили значну увагу тому факту, що зміна фазового стану плівки супроводжується відповідними змінами рухливості адатомів. Розроблене нами програмне забезпечення для моделювання самодифузії адатомів дає можливість одержувати пряму інформацію у вигляді матриці даних про залежні від дискретного часу координати кожного адатома і значення їхніх швидкостей.

Математична модель за своїми властивостями була максимально наближеною до реальних систем Li-Mo(112) або Li-W(112) [5, 6]. В обох цих системах при стехіометричних покриттях $\theta = 0.25$ та $\theta = 0.5$ виникають ланцюжкові структури відповідно $p(4 \times 1)$ (рис. 1) та $p(2 \times 1)$, де у напрямі [111] ланцюжки віддалені один від одного відповідно на 4 і 2 сталі кристалічної ґратки, тобто плівка є сильно анізотропною. У кристалах вольфраму і молібдену ця віддаль дорівнює діаметру атомів цих металів ($a = 2.74 \text{ \AA}$). Причиною анізотропії є два типи далекої взаємодії: диполь-дипольне відштовхування та фріделевські осциляції [7, 8]. 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.

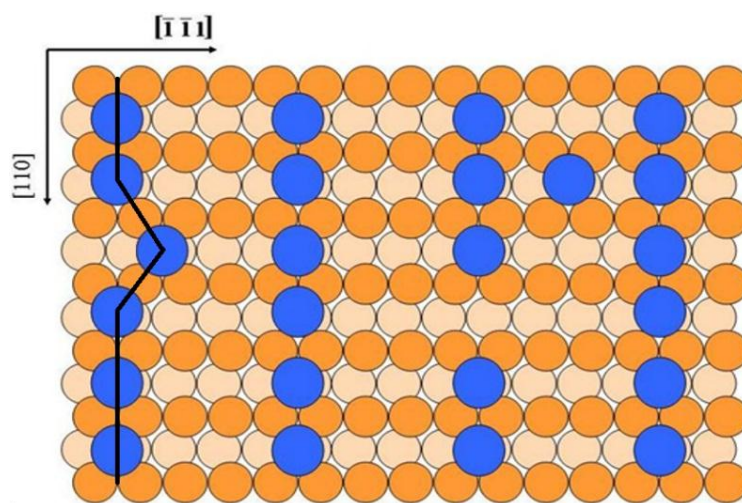


Рис. 1. Модель структури $p(4 \times 1)$ (сині диски) на грані (112) о.ц.к. кристалу. На рисунку показано всі можливі дефекти її будови: кінк, вакансія та міжланцюжковий адатом

Відмітимо, що на вибраних гранях затухання осциляцій у кристалографічному напрямі [111] відбувається досить повільно. Для конструювання потенціалів взаємодії адатомів ми використали інформацію, почерпнуту із своїх ранніх робіт (адсорбційні системи Li-W(110), Li-W(112), Li-Sr-W(112)) та робіт інших авторів. Моделювання здійснювалось з використанням 400 атомів літію. Важливою особливістю математичної моделі є наявність потенціального бар'єру між двома сусідніми ланцюжками та окремим адатомом, що перебуває посередині між цими ланцюжками. У 2D кристалі адатом може

рухатися лише вздовж ланцюжків, доки не зустрине на своєму шляху вакансію. Це створювало проблеми при проведенні досліджень в області низьких температур. При низьких температурах адатом, що опинявся затиснутим між двома ланцюжками, у яких відсутні вакансії, ніколи не міг вирватися назовні. Подібну ситуацію спостерігали автори [9] у прямому експерименті при дослідженні руху адатома міді між двома ланцюжками міді, побудованими за допомогою скануючого тунельного мікроскопу. Проблему термолізації плівки ми подолали, спочатку привівши до рівноважного стану адсорбовану плівку при високій температурі, а потім температура поступово знижувалася на 1-2 градуси у наступних експериментах.

Характер росту кількості дефектів з температурою на рис 2 засвідчує їх нелінійне зростання при наявності двох розривів, що ми пов'язуємо з фазовими переходами першого роду. Це підтверджується різкими стрибками параметра порядку при температурах 159,5 К та 160 К (Рис.3).

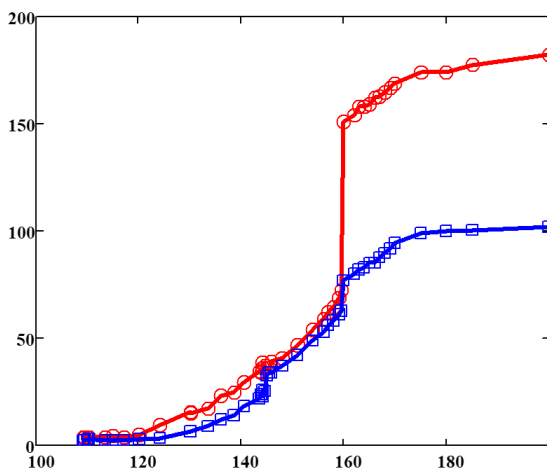


Рис. 2. Залежність від температури числа кінків (верхня лінія) та вакансій (нижня лінія)

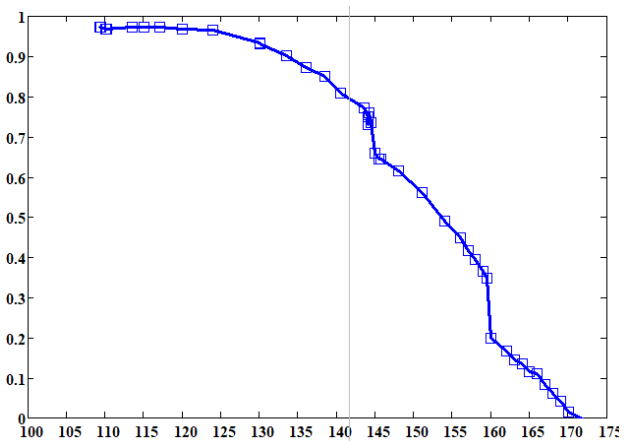


Рис. 3. Залежність від температури параметра порядку

При вищих температурах з ростом температури руйнування гексатичної фази продовжується плавно до температури близько 170 К, коли плівка переходить від гексатичного стану, до стану решіткового газу. Відмітимо, що на графіках Арреніуса при $T = 170$ К спостерігається злам, який свідчить про зміну механізмів дифузії. Тому саме цю температуру ми і прийняли за температуру фазового переходу. На залежності параметра порядку від температури чітко ця точка не фіксується. На графіках Арреніуса це температура перетину графіків, одержаних у двох температурних інтервалах: 160 – 170 К та 170 – 250К.

Узагальнені діаграми зміни з часом (вертикальна вісь) середніх значень кількостей адатомів у напрямі [110] (на кожному зафіксованому у пам'яті комп'ютера кадрі) при двох різних температурах показано на рис. 4 і 5.

При зміні температури лише на 0,5 К ланцюжки або окремі їхні ділянки руйнуються і знову відтворюються, змінюючи свої координати, що видно на рис. 5. Два окремі кадри, взяті з цього рисунку, які помічено білими лініями, демонструють різну кількість ланцюжків. Це може бути ознакою утворення солітона. На кадрові 2000 кількість ланцюжків дорівнює 11, а не 10, як це видно на кадрові 1300. Отже, тут плівка тимчасово стає некогерентною.

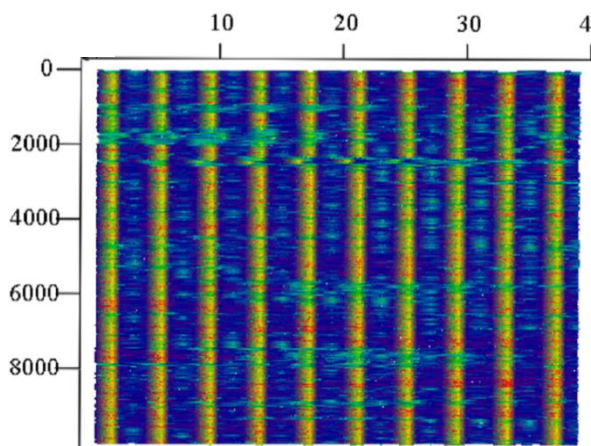


Рис. 4. Координати ланцюжків літію при $T = 159.5$ К з часом не змінюються

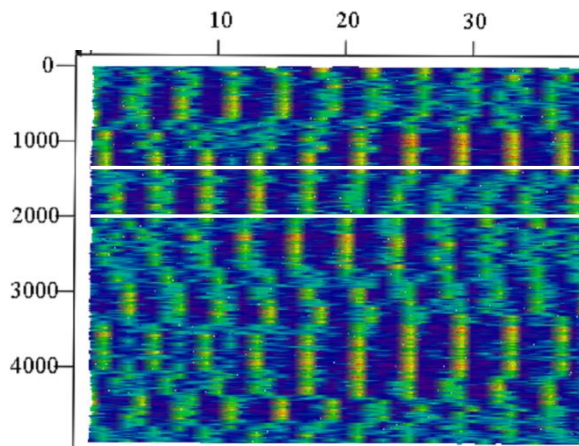


Рис. 5. На кадрах 1300 та 2000 при $T = 160$ К спостерігається різна кількість ланцюжків

Висновки. Показано, що у сильно анізотропній ланцюжковій структурі $p(4 \times 1)$, утворення якої має місце на гранях (112) вольфраму і молібдену при стехіометричному покритті $\theta_{Li} = 0.25$, у процесі її температурної деградації спостерігаються два фазові переходи першого роду. Перший пов'язаний з плавленням кристалічної фази і переходом плівки до гексатичного стану. Причиною другого переходу першого роду є катастрофічне руйнування ланцюжків адатомів при $T = 160$ К у гексатичній фазі (різке зростання кількості кінків і ріст числа вакансій).

Список використаних джерел:

- [1] Naumovets, A.G. (2016). *Adsorption of Alkali and Other Electropositive Metals*. Wandelt, K. (ed.) *Surface and Interface Science* (p. 157-205). Wiley Blackwell.
- [2] Andryushechkin, B. V. (2015). *Halogen Adsorption on Metals*. Wandelt, K. (ed.) *Surface and Interface Science* (p. 207–254). Wiley Blackwell.
- [3] Ryzhov, V.N., Tareyeva, E.E., Fomin, Yu.D. & Tsiok, E.N. (2017). Berezinskii – Kosterlitz – Thouless transition and two-dimensional melting. *Physics-Uspеkhi*, (9), 921-951.
- [4] Nelson, D.R. & Halperin, B.I. (1979). Dislocation-mediated melting in two dimensions. *Phys Rev. B.*, (19), 2457–2484.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [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] 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.
- [10] Браун, О.М. & Кившарь, Ю.С. (2008). *Модель Френкеля-Конторовой. Концепции, методы, приложения*. М.: ФИЗМАТЛИТ.