

Міністерство освіти і науки України

Національна академія наук України

Мала академія наук України

Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

# **Секція**

## **«Академічна й університетська наука»**

Збірник наукових праць  
за матеріалами

Всеукраїнської науково-практичної конференції  
«Сучасні рецепції світоглядно-ціннісних  
орієнтирів Григорія Сковороди»

02 грудня 2022 року

Том 2

Полтава 2022

*Лобурець А.Т.,  
Національний університет  
«Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»  
anatollob@gmail.com  
Федорус О.Г., Зайка С.О.,  
Інститут фізики НАН України*

## **ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ І МЕХАНІЗМИ ПЛАВЛЕННЯ РІЗКО АНІЗОТРОПНИХ ДВОВИМІРНИХ КРИСТАЛІВ: ТЕОРІЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТ**

Процеси фазових переходів у двовимірних системах (2D) часто принципово відрізняються від систем тривимірних (3D). Якщо в 3D системах плавлення кристалів відбувається внаслідок фазових переходів першого роду, то у 2D системах можуть реалізовуватися більш складні сценарії. Варто відмітити, що на сьогодні навіть у 3D системах ще залишається багато білих плям [1, 2]. Існуючі теорії не дають можливості передбачити термодинамічні властивості перехідних металів [3, 4]. Їх неможливо визначити експериментально через надзвичайно високі значення критичних тисків, температур та високої реакційної здатності цих металів [3]. Тому окрім реальних експериментів дуже важливими залишаються експерименти комп'ютерні. Зауважимо, що комп'ютерні моделі дають унікальну можливість «зазирнути» у світ атомів, що утворюють 2D систему, по суті, в режимі реального часу, що поки що неможливо здійснити в реальному експерименті.

Розвиток теорії фазових переходів [5] привів до розуміння того факту, що при вивченні фазових переходів у 2D системах не можна ігнорувати флуктуації. Внаслідок флуктуацій виникають дефекти структури, які, об'єднуючись, утворюють дислокації і далекий порядок у 2D кристалі буде трансформуватися у квазідалекий. Однак крім трансляційного порядку може мати місце орієнтаційний порядок. Це буде анізотропна рідина (гексатична фаза) подібно ситуації в рідких кристалах. У такій фазі існують вільні дислокації. Через це її модуль зсуву буде прямувати до нуля. Гексатична фаза зрештою з ростом температури перетворюється в ізотропну 2D рідину в результаті фазових переходів першого чи другого родів. Сказане означає, що 2D кристал буде плавитися у результаті двох неперервних фазових переходів, розділених гексатичною фазою [5].

Зараз вже зрозуміло, що характер фазових переходів у 2D системах різної природи істотно залежить від виду латеральної взаємодії частинок, що утворюють цю систему. Існують принципові відмінності фазових переходів у випадку далекодіючих взаємодій (фріделівські осциляції, диполь-дипольна взаємодія) та у системах з короткодійними потенціалами типу Ленарда-Джонса.

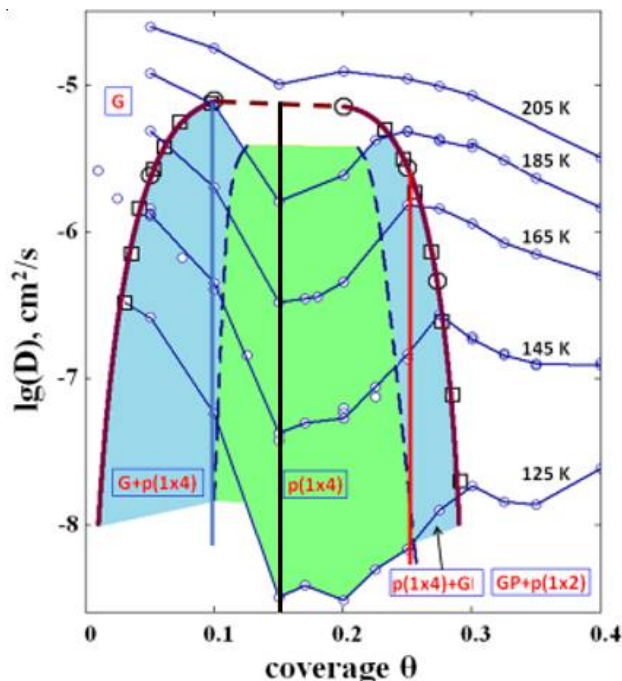
**Метою нашої роботи** є створення і верифікація комп'ютерної моделі для вивчення на атомарному рівні процесів 2D структуризації субмоношарових адсорбованих плівок, дослідження їх фазового стану залежно від кількості адатомів на одиниці площі поверхні (2D концентрація) або ступеня покриття та взаємного впливу структури плівок і процесів 2D дифузії.

Ми створили математичну модель реальної адсорбційної системи, у якій в межах одного моношару реалізуються обидва типи латеральної взаємодії. Важливо підкреслити, що системи із сильною анізотропією атомної будови адсорбата (грані (112) о.ц.к. кристалів тугоплавких металів) можуть спричиняти анізотропію адсорбованої плівки. Це проявляється в утворенні довгоперіодних ланцюжкових структур (нанодротів), розташованих перпендикулярно до атомних борозенок підкладки (напрямки [110] і [111] відповідно). При конструюванні потенціалів латеральної взаємодії для математичної моделі було вибрано системи Li-W(112) та Li-Mo(112). Вони досліджувалися нами раніше з метою кількісного визначення термодинамічних характеристик адсорбованих плівок Li на різних гранях вольфраму і молібдену та залежностей роботи виходу від концентрації. Окрім цього ми скористалися результатами досліджень інших авторів [6, 7]. Окремо відмітимо, що у таких плівках у першій

половині моношару основну роль відіграє далекодіюча взаємодія, що зумовлює утворення когерентних довгоперіодних структур при відповідних температурах, а у другій половині моношару ( $\theta_{Li} > 0.5$ ) внаслідок короткодіючого відштовхування адатомів плівка стає інкогерентною.

В основу моделі було покладено метод молекулярної динаміки. По суті, це агентна імітаційна модель, у якій агентами є атоми літію. Такій підхід давав можливість у будь-який момент дискретного часу здійснювати миттєві знімки з точними координатами кожного адатома з урахуванням потенціального рел'єфу підкладки-адсорбента. Одержана інформація разом з матрицею векторів швидкостей кожного атома дозволяє розрахувати миттєві значення потенціальної і кінетичної енергій кожного адатома. Модель дає унікальну можливість здійснювати структурні та термодинамічні дослідження на атомарному рівні в режимі реального часу. Ми одержали можливість спостерігати еволюцію краудіонів, солітонів чи брізерів, вивчати структуру адсорбованої плівки з використанням дифракційних методів та мати можливість легко відрізнити 2D кристали від гексатичних фаз. Одержана інформація дала можливість розрахувати концентраційні залежності коефіцієнтів дифузії та енергії її активації.

**Одержані результати і їх верифікація.** Для верифікації створеної нами моделі адсорбційної системи ми здійснили порівняння структур, які при заданих параметрах латеральної взаємодії дає модель, з літературними даними. Виявлено, що наші результати є більш близькими до реальної моделі Li-Mo(112). Відмітимо, що для обох систем Li-W(112) та Li-Mo(112) характерним є утворення стехіометричних структур  $p(4 \times 1)$  та  $p(2 \times 1)$ , причому розміри елементарних комірок вольфраму і молібдену є майже однаковими. Вибір кількісних характеристик параметрів взаємодії був настільки вдалим, що навіть температурні області існування структур в моделі і реальні виявилися дуже близькими. На рис. 1 показано ізотерми коефіцієнтів дифузії  $\lg D(\theta)$  при різних температурах (тонкі лінії). Куполоподібна лінія є бінодаллю, яка виділяє області існування та співіснування структури  $p(4 \times 1)$ . Експериментальні точки, зображені кужечками і квадратами на правій гілці бінодалі, збігаються з екстремумами на ізотермах (на рисунку приведено не всі досліджені ізотерми).



**Рис.1.** Фазова діаграма, що відображає область існування та співіснування структури  $p(4 \times 1)$  в координатах  $\lg D(\theta)$ .

Область між крайніми вертикальними лініями відповідає індивідуальній структурі  $p(4 \times 1)$ . Вище  $T=125$  K існує гексатична фаза. Нижче – 2D кристал. Зліва від крайніх вертикальних ліній в межах бінодалі плівка є гетерогенною (фазовий перехід першого роду).

**Обговорення результатів.** Для визначення координат точок фазових переходів ми використали наявність зломів на графіках Арреніуса при температурах фазових переходів. Причиною злому є зміна механізмів дифузії при досягненні температури фазового переходу. Це явище ми використали як одне з джерел інформації про координати точок, що належать бінодалі. Відповідні точки на бінодалі D показано кружками. Третім джерелом інформації про фазові переходи в субмоношаровій плівці було застосування Фур'є – аналізу, що дозволяє отримати цінну додаткову інформацію у випадках реалізації фазових переходів першого чи другого роду тоді, коли це важко зробити візуально за миттєвими знімками поблизу точок фазових переходів. Для виявлення гексатичної фази ми застосовували той факт, що у кристалах атоми практично ніколи не змінюють своїх сусідів. Гексатична фаза має властивості рідини, в якій існує орієнтаційний порядок. У нашому випадку – у двох взаємно перпендикулярних напрямках.

**Висновки.** Математична модель дає прекрасну можливість внести суттєві уточнення в результати натурних експериментів із застосуванням дифракційних методів, які проводилися на поверхнях реальних кристалів, що неминуче містять певну кількість лінійних дефектів. Ми виконали свої експерименти на ідеальних поверхнях, тобто таких, де немає ніяких дефектів. Так була розширена область досліджень у бік низьких покриттів – менше 5% моношару та підтверджено незвичайну термічну стійкість гексатичної структури  $p(2 \times 1)$ . Тут математична модель дає результати, близькі до натурних експериментів, але наша модель повністю виключає вплив дефектів підкладки. Окрім того, ми вже спостерігали на атомарному рівні виникнення солітонів і брізерів. В майбутньому ми плануємо зосередити свою увагу на вивченні властивостей некогерентних плівок літію на (112) молібдену. Бінодаль за значеннями коефіцієнтів дифузії нами була одержана вперше.

#### Література:

1. Loburets A.T. Surface diffusion and phase transition in adsorbed copper films on (112) tungsten phase. / Zayika S.O., Loburets A.T. // *Ukr. J. Phys.* 2022. Vol. 67, No. 8. P. 619 – 627. ISSN 2071 – 0186. <https://doi.org/10.15407/ujpe67.8.619>
2. Hensel F. Empirical Regularities in the Behaviour of the Critical Constants of Fluid Alkali Metals / F. Hensel, G.F. Hohl, D. Schaumlöffel, W.C. Pilgrim // *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* – 2000. – Vol. 214, № 6. – P. 823–831.
3. Schmon A. Density Determination of Liquid Metals by Means of Container less Techniques: PhD thesis ... doctor of technical sciences / A. Schmon. – Gratz, 2016. – 137 p.
4. Alexander L.K. The thermodynamics and transport properties of transition metals in critical point / A.L. Khomkin, A.S. Shumikhin // *High Temperatures - High Pressures.* – 2017. – Vol. 46, № 4/5. – P. 367–380.
5. Lyuksyutov I.F., Naumovets A.G., Pokrovsky V.L. Two-dimensional crystals. – Boston: Academic Press, 1992. – 423 p.
6. Браун О.М. Взаимодействие между частицами, адсорбированными на поверхности металлов / О.М. Браун, В.К. Медведев // *УФН.* – 1989. – Vol. 157, № 4. – С. 631–666.
7. Naumovets A. G. Surface diffusion of adsorbates / A. G. Naumovets, Yu. S. Vedula // *Surf. Sci. Rep.* – 1985. – Vol. 4, № 7/8. – P. 365–434.
8. Loburets A. T. Processes of self-organization in the zone of surface diffusion of metal adsorbates on metals [Текст] / A. T. Loburets, M. V. Paliy, N. B. Senenko, Yu. S. Vedula, A. G. Naumovets // *Functional Materials.* – 1999. – Vol. 6, № 2. – P. 194–201.
9. Ведула Ю. С. Поверхностная диффузия и взаимодействие адсорбированных частиц электроположительных элементов на тугоплавких металлах [Текст] / Ю. С. Ведула, А. Т. Лобуреца, И. Ф. Люксютов, А. Г. Наумовец, В. В. Поплавский // *Кинетика и катализ.* – 1990. – Т. 31, № 2. – С. 315–336.