

А.Т. ЛОБУРЕЦЬ,¹ С.О. ЗАЙКА²

¹ Національний університет “Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка”,
Навчально-науковий інститут нафти і газу
(Просп. Першотравневий, 24, Полтава 36004; e-mail: anatollob@gmail.com)

² Національний університет “Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка”,
Навчально-науковий інститут інформаційних технологій і робототехніки
(Просп. Першотравневий, 24, Полтава 36004)

ПОВЕРХНЕВА ДИФУЗИЯ І ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В АДСОРБОВАНИХ ПЛІВКАХ МІДІ НА ГРАНІ (112) ВОЛЬФРАМУ

УДК 536.44 + 536.42 +
+ 544.723

Вперше у широкому температурному діапазоні виконано експериментальне дослідження парорідинної рівноваги у двовимірній (2D) адсорбованій плівці Си на грані (112)W. Визначено критичні характеристики. Встановлено область співіснування фаз. Показано, що особливості фазового переходу “рідина–газ” у 2D Си–(112)W є аналогічними переходам у тривимірних (3D) системах Rb і Cs. Обговорено причини термодинамічної подібності 2D і 3D металічних систем. Запропоновано аналітичні вирази для апроксимації експериментальних даних. Вони визначають межі існування парорідинної рівноваги та дозволяють з високою точністю здійснювати екстраполяцію в області критичної та потрійної точок. Координати точок на рідинній і газовій гілках бінодалей було визначено на основі аналізу дифузійно сформованих концентраційних профілів.

Ключові слова: метали, монокристали, поверхнева дифузія, адсорбція, парорідинна рівновага, двовимірна система, термодинамічна подібність.

1. Вступ

Важливою проблемою природничих і технічних наук залишається створення фізично точної моделі системи “рідина–газ”, яка б однаково добре працювала у всьому температурному діапазоні існування парорідинної рівноваги індивідуальних речовин чи їх сумішей. Окрім фундаментального інтересу до наукових знань про механізми виникнення явищ, характерних для металевих рідких фаз, не менш важливим є безпосереднє практичне застосування таких знань. Наприклад, легкоплавкі метали та їх сплави застосовуються у ядерній енергетиці у ролі робочого тіла при створенні реакторів на швидких нейтронах. Методи термодинаміки не дозволяють вирішувати практичні проблеми

без використання результатів відповідних експериментальних досліджень термодинамічних властивостей реальних речовин. До цього часу залишаються не визначеними критичні характеристики переважної більшості металів, за винятком лужних і ртуті [1, 2]. На заводі стоять надзвичайно високі значення критичних тисків і температур та висока реакційна здатність металів [3]. Значення критичних характеристик перехідних металів різними авторами було одержано лише теоретично на основі ідеалізованих модельних уявлень. Ця інформація часто є лише оцінною, адже результати залежать від вибору авторами моделей та гіпотез [4, 5]. Незважаючи на велику кількість публікацій, присвячених вивченню критичних явищ, повної відповіді на питання про їхню природу все ще немає [6]. Існують незаперечні експериментальні факти,

які погано вписуються у сучасну теорію [7]. Найбільш яскраво це проявляється у випадку металів або сумішей речовин [8, 9]. Важливою особливістю рідких металів та напівпровідників є те, що при випаровуванні вони стають ізоляторами. При утворенні флюїдної фази, яка набагато щільніша, ніж парова, відбувається перехід “метал–неметал” [4, 10, 11]. Очевидно, що інформація про атомне розташування та характер взаємодії в металевих флюїдах є важливою для розуміння механізмів такого переходу. Наприклад, рідка ртуть при температурах вище 1361 К існує як квазібінарна гетерогенна система у вигляді наноемульсії, утвореної рідкими фазами ртуті різної густини [10]. В результаті лінія кипіння на фазовій діаграмі “тиск–температура” розщеплюється у петлю, що властиво бінарним сумішам. Це означає, що в таких умовах може існувати деяка невизначеність координат критичної точки. У роботі [12] підкреслюється, що рівновага між фазами рідкої ртуті встановлюється досить повільно. Це може служити однією з причин відмінностей результатів, одержаних із застосуванням різних експериментальних методів.

У адсорбційних системах “метал–на–металі” цікавим є випадок значних відмінностей електро-негативностей адсорбату і адсорбенту. При низьких покриттях адатоми сильно поляризуються. Це є причиною диполь-дипольного відштовхування між ними. На борозенчастих гранях (112)W лужні, лужноземельні та рідкісноземельні елементи можуть утворювати ланцюжкові структури (нанодропи). При низьких покриттях адплівка має властивості діелектрика, але з ростом ступеня покриття і виникненням некогерентних структур внаслідок взаємної деполізації адатомів починається металізація плівки [13].

Як відомо, діаметр кривої співіснування $\rho_d(T)$ у системах ван дер Ваальсівського типу (середня лінія біноділі) лінійно залежить від температури (закон прямолінійного діаметра). Ця властивість часто використовується для визначення координат критичної точки [14, 15]. Однак, існує багато випадків порушення цього закону [9]. Автори роботи [1] на прикладах Rb і Cs першими експериментально показали, що криві парорідного співіснування лужних металів мають суттєві відмінності у порівнянні з неметалами. Серединні лінії бінодалей цих металів відхиляються від закону прямолінійного діаметра. У таких системах діаметр є лінійною,

кривизна якої при наближенні до критичної точки в усьому дослідженому діапазоні температур поступово наростає у бік газової вітки. Ці ефекти було пояснено особливостями характеру латеральної взаємодії атомів у співіснуючих фазах. На основі роботи [1] автори [8] побудували математичну модель фазових переходів для електролітів. Було показано, що експериментально визначені криві співіснування “рідина–газ” лужних металів істотно відрізняються від поведінки, наприклад, найбільш широко дослідженої системи SF_6 [16]. Причиною подібності кривих співіснування “рідина–газ” металів і електролітів, що проявляється у відхиленні серединної лінії бінодалі від прямої, названо домінуючу роль далекодіючої кулонівської латеральної взаємодії [8].

Флуктуативна зміна оточення атомів супроводжується постійним руйнуванням чи утворенням нових хімічних зв'язків. Характер цих процесів змінюється зі зміною температури і густини чи ступеня покриття у 2D системах. Важливою є інформація про потенціали взаємодії та розташування атомів чи молекул у співіснуючих фазах. Вплив флуктуацій на фазові переходи в області критичної температури є принципово важливим. Незважаючи на багаторічну історію проблеми, до цих пір не існує жодної теорії, яка б послідовно описувала плавлення 2D систем з мікроскопічної точки зору [17]. Ця проблема є актуальною і у випадку 3D систем [18, 19].

Перші дослідження структури звичайних рідин розпочалися ще з появою засобів рентгеноструктурного аналізу [20, 21]. Але, незважаючи на широкі можливості сучасних методів дослідження, вивченню ближнього порядку в рідинах приділяється недостатньо уваги.

У металах зміни термодинамічних умов існування системи супроводжуються відповідними змінами в електронній структурі та взаємодії атомних і електронних підсистем. Можна стверджувати, що системне вивчення фазових рівноваг у взаємозв'язку з латеральною взаємодією частинок розпочалося з 2D систем. Здебільшого, це були системи, утворені адсорбованими атомами лужних чи лужноземельних елементів на низько-індексних гранях монокристалів тугоплавких металів [22–24]. Тоді ж з'явилися роботи, в яких було показано, що фазові переходи у 2D системах визначають форму концентраційних профілів в процесі дифу-

зії [25]. Цьому сприяла поява досить широкого набору експериментальних технічних засобів для вивчення будови поверхневих шарів монокристалів та адсорбованих на таких поверхнях атомів [26]. У випадку 3D систем ефективними є експериментальні методики, що базуються на вимірюваннях непружного розсіяння рентгенівських променів. Висока роздільна здатність при вивченні надкритичних металічних флюїдів досягається завдяки використанню синхротронного рентгенівського випромінювання [19, 27].

При вивченні 3D систем у більшості експериментальних і теоретичних робіт перевага довгий час надавалася термодинамічним підходам. Спроби пояснити експериментальні факти, одержані при дослідженні парорідинних рівноваг на молекулярному чи атомарному рівнях, можна знайти в багатьох роботах, наприклад, [9, 12, 28, 29]. Але проблема вивчення потенціалів міжчастинкової взаємодії все ще залишається актуальною навіть у випадку 2D систем [17]. Окрім того, у 2D системах “метал–на–металі” важливу роль відіграє ще й далекодійча непряма взаємодія адсорбованих частинок через електронний газ підкладки [22, 23, 30]. Зауважимо, що вивчення парорідинної рівноваги у 2D системах пов'язано зі значними проблемами експериментального характеру. Перші успішні спроби подолання цих труднощів зробили Бауер і Коласкевич [31, 32]. Вони змогли побудувати газові вітки бінодалей (лінії конденсації) та визначили відповідні термодинамічні характеристики цілого ряду адсорбційних систем “метал–на–металі”.

Метою нашої роботи є визначення області співіснування 2D газової та конденсованих фаз (система Cu–(112)W). Нами створено універсальну математичну структуру, що дозволяє з високою точністю за експериментальними даними відтворити обидві вітки бінодалі у 2D і 3D системах. Вона також дає можливість з високою точністю за наявними даними здійснити екстраполяцію у ті температурні області, де експериментальні результати з різних причин є відсутніми. Нас цікавило питання, чи можуть бути 2D і 3D металеві системи термодинамічно подібними.

До цього часу для металів експериментальні дослідження парорідинної рівноваги в широкому діапазоні температур з достатньо високою точністю виконано лише для таких лужних металів, як Rb

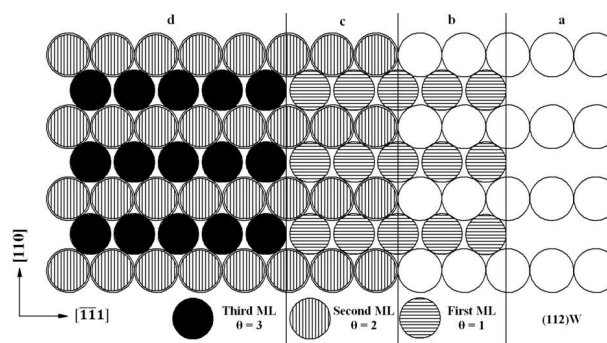


Рис. 1. Модель грані (112)W з трьома адсорбованими моношарами Cu. (a) – чиста грань, (b, c, d) – відповідно перший, другий і третій геометричні моношари Cu (ML). Фізичний моношар утворюють перші два геометричні (зона c)

та Cs [1]. Повну бінодаль на основі експериментальних даних для 2D системи “метал–на–металі” нами одержано вперше.

2. Методика експерименту

Для вивчення фазових рівноваг “рідина–газ” у 3D системах важливе значення має чистота досліджуваних речовин при температурах проведення експерименту. У випадку адсорбованих субмоношарових (2D) плівок високу чистоту можна підтримувати лише в умовах надвисокого вакууму (10^{-11} мбар). Грань (112) о.ц.к. кристалів є сильно анізотропною. Вона утворена щільно упакованими у напрямі [111] рядами атомів, які розділені борозенками у напрямі [110]. На такій поверхні дифузія є теж анізотропною ($D_{[111]} \gg D_{[110]}$) [33]. Дифузійний ріст плівок Cu на грані (112)W спочатку відбувається пошарово, тобто реалізується механізм Странського–Крастанова [34]. Модель адсорбційної системи Cu–(112)W показано на рис. 1. Фізичний моношар (зона c), який повністю закриває грань кристала, утворюється першими двома геометричними. Третій моношар, у межах якого ми проводили дослідження, на рис. 1 зображено чорними дисками. У кожному моношарі 1, 2, 3 щільно упаковані ряди атомів Cu розділені між собою рядами атомів нижчих шарів.

Основним джерелом інформації для побудови фазової діаграми Cu служили розподіли адсорбованих атомів (рис. 2). Їх було одержано у 2D плівках в умовах динамічної рівноваги за наявності сильних концентраційних залежностей коефіцієн-

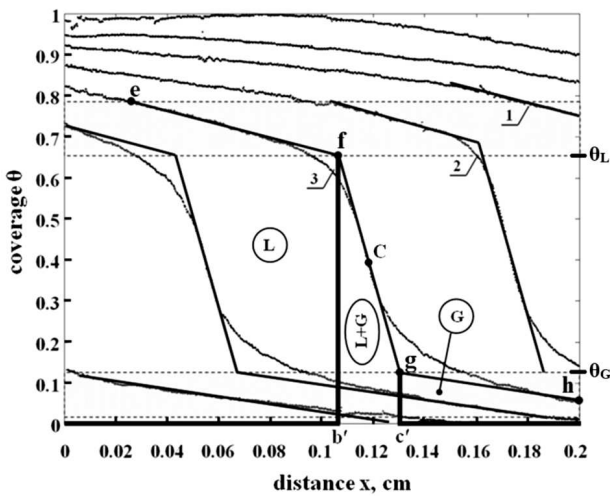


Рис. 2. Зміщення з часом краю адсорбованої плівки Cu, одержані у третьому геометричному моношарі (зона d, рис. 1) при $T = 890$ К, несуть інформацію про фазовий стан адсорбованої плівки. L – 2D рідина, G – 2D газ, L + G – область гетерогенності. $\theta = 0$ відповідає повністю забудованому фізичному моношарові

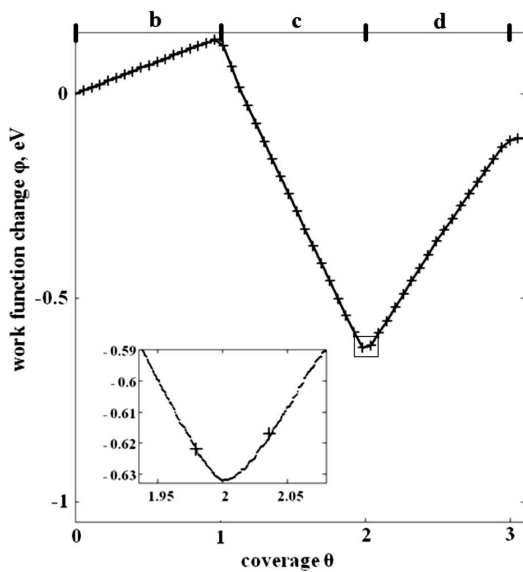


Рис. 3. Залежність роботи виходу від ступеня покриття Cu в перших трьох геометричних моношарах. На вставці в координатах $(\theta; \phi(\theta))$ показано експериментальні локальні значення роботи виходу $\phi(x)$ вздовж клина

тив дифузії D і теплоти адсорбції q від ступеню покриття θ .

Ступінь покриття θ – це відношення числа адсорбованих атомів Cu n_{Cu} до числа адсорбційних

центрів на поверхні адсорбенту: $\theta = \frac{n_{Cu}}{n_W}$. У кожному повністю забудованому геометричному моношарі всі центри зайняті, тому $\theta = 1$. Ступінь покриття визначається за зміною локальних значень роботи виходу грані в процесі дифузії Cu та її десорбції з газової фази при заданій температурі. Вимірювання здійснювалися після охолодження кристала до стандартної температури.

Для дослідження системи Cu-(112)W ми застосували створений нами сканувальний контактнопотенціальний (діодний) мікроскоп [35]. Точність вимірювання ступеня покриття в геометричних моношарах була не гірше 0,1%. На рис. 3 показано експериментально одержаний калібрувальний графік, що відображає зміну роботи виходу підкладки $\phi(\theta)$ при напиленні Cu строго відкаліброваними порціями. Робота виходу вимірювалася при кімнатній температурі після нагрівання кожної нової порції Cu до 800 К. Сканування грані (112) монокрystalа W здійснювалося у напрямку [111]. Дискретність сканування становила 3,3 мкм. Графік залежності $\phi(\theta)$ в межах перших трьох геометричних моношарів Cu складається з відрізків прямих ліній. На вставці рис. 3 показано утворену експериментальними точками область, де відбувається перехід від другого геометричного моношару до третього з утворенням різкого мінімуму. Ці результати нами одержано в експерименті з використанням клиноподібного початкового розподілу із середнім покриттям $\theta_{Cu} = 2$. Клино орієнтовано у напрямі [111]. Експериментальні результати, наведені на рис. 2 та вставці рис. 3, свідчать про те, що впливи дефектів грані W майже не проявляються на розподілах $\theta(x)$ через екранування їхніх потенціалів фізичним моношаром Cu.

Лінійність залежностей $\phi(\theta)$ є ознакою наявності в геометричних моношарах Cu фазових переходів першого роду [34]. Це означає, що з ростом ступеня покриття на фоні 2D газу збільшуються розміри острівців конденсованої фази.

Коефіцієнти дифузії на межі другого і третього геометричних моношарів мають високі значення. У зоні d вони швидко спадають з ростом покриття (рис. 4). Енергія активації дифузії при цьому є мінімальною ($E^{dif} = 0,3$ eV), але стрімко збільшується з ростом покриття до 0,93 eV [34]. Теплота десорбції E^{des} у першій половині цього моношару зростає від 2,41 eV до 3,33 eV, а в другій залишається майже незмінною (рис. 5).

Визначення теплоти адсорбції здійснювалося методом дискретної ізотермічної десорбції. При обчисленні швидкості десорбції вважалося, що в межах коротких інтервалів часу вона залишалась незмінною (визначалося середнє значення).

Для визначення ступенів покриття рівноважних рідкої і газової θ_L і θ_G фаз ми на кожному з експериментально одержаних концентраційних профілів $\text{Cu } \theta_{\text{Cu}}(x)$ виділили три концентраційні зони: ef , fg і gh (рис. 2). У їхніх межах градієнти покриття θ_{Cu} залишаються незмінними з часом. Ступені покриття θ_L і θ_G визначаються координатами точок f і g на рис. 2. Незмінність з часом кутів нахилу відрізків ef , fg і gh свідчить про встановлення у системі динамічної рівноваги. При цьому швидкість зміщення з часом точок f , C , g залишається незмінною.

Внаслідок швидкої дифузії при $\theta \geq \theta_L$ та інтенсивної десорбції Cu при низьких покриттях $\theta \leq \theta_G$ з часом на поверхні підкладки утворюється велика ділянка газової фази G з малим градієнтом концентрації (зона gh на рис. 2). Зона ef , що відповідає конденсованій фазі L , відділена від зони gh гетерогенною зоною $L + G$ з високим градієнтом концентрації. Десорбція контролюється дифузією Cu в області гетерогенного стану адсорбованої плівки, тобто швидкістю надходження речовини в зону інтенсивної десорбції $\theta \leq \theta_G$. В результаті десорбції з газової фази (десорбційний потік J_{des}) і дифузії в зону десорбції із конденсованої фази $\theta \geq \theta_L$ (дифузійний потік J_{dif}) процес стає стаціонарним ($J_{\text{des}} = J_{\text{dif}}$). Величина десорбційного потоку визначається площею поверхні, яку займає 2D газова фаза в умовах динамічної рівноваги. Концентраційні розподіли в такому режимі зберігають свою форму після кожного нагрівання кристала. При температурах, вищих критичної, плівка стає гомогенною і десорбція відбувається рівномірно з усієї поверхні кристала. Відмітимо, що концентраційна область співіснування фаз $L + G$ на концентраційних розподілах має макроскопічні розміри (рис. 2). При температурі 890 К вона досягає близько 0,025 см. Зона 2D газової фази розтягнута приблизно на 0,16 см.

Зміни з часом координати x центра C зони $L + G$ при різних температурах графічно представлено на рис. 6. Всі експериментальні точки добре лягають на прямі лінії. Швидкість R зміщення концентраційного фронту (області співіснування

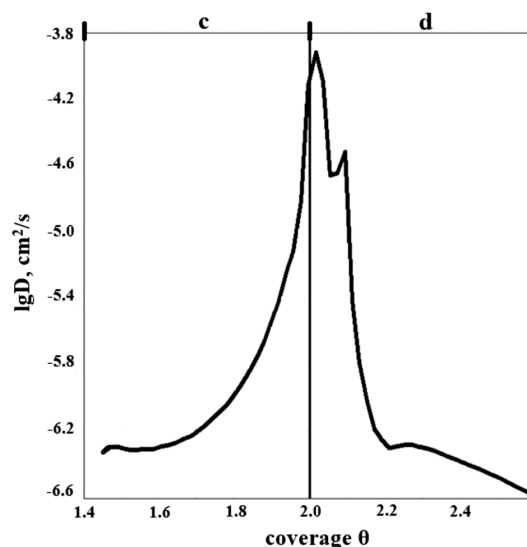


Рис. 4. Залежність коефіцієнтів дифузії від θ_{Cu} на межі другого і третього геометричних моношарів при $T = 857$ К

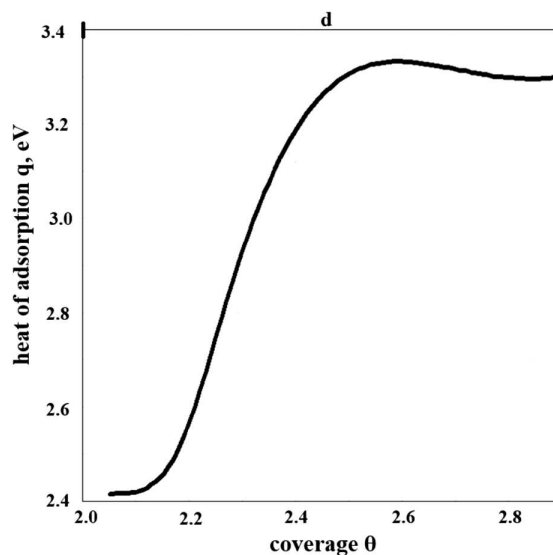


Рис. 5. Теплота адсорбції в першій половині третього моношару зростає майже на 1 еВ. Залежність $q(\theta)$ одержано методом ізотермічної десорбції

ння фаз $L + G$) визначається тангенсами кутів нахилу цих ліній. Залежність логарифмів швидкостей від оберненої температури показано на вставці. Як видно, процес є активованим і рівняння Арреніуса дає значення $E = 2,66$ еВ. Рівномірний рух зони гетерогенності підтримується завдяки тому, що через неї перетікає речовина в зону

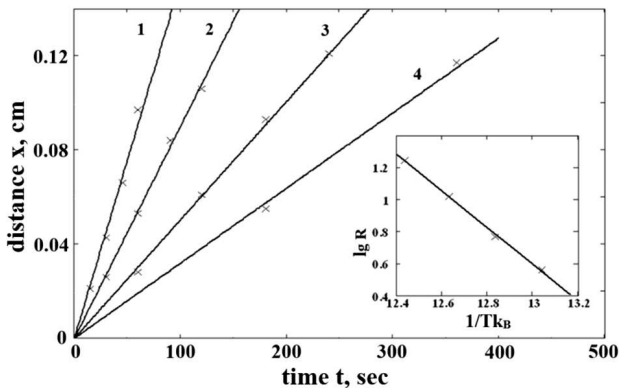


Рис. 6. Залежності зміщення концентраційних фронтів Cu від часу, одержані при різних температурах: 1 – $T = 933$ К; 2 – $T = 919$ К; 3 – $T = 904$ К; 4 – $T = 890$ К. На вставці показано графік Арреніуса

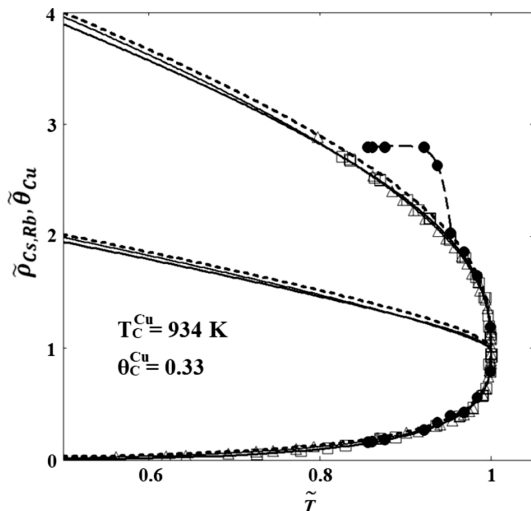


Рис. 7. В приведених координатах представлено розраховані нами лінії парорідинної рівноваги Cs (суцільна тонка лінія), Rb (товста суцільна лінія) та Cu на грані (112)W (пунктирна лінія). Для побудови бінодалей Cs і Rb за експериментальними результатами [1] (трикутники і квадрати відповідно) застосовано формули (1) і (2). Визначені нами значення критичних параметрів Cu вказано на рисунку. Наші експериментальні точки показано чорними дисками

десорбції. Процес визначається енергією активації дифузії у газовій фазі та енергією десорбції з цієї фази. Ці параметри нами було визначено раніше [34, 36]. Вважаючи, що $E = E_G^{dif} + E_G^{des}$, знаходимо $E = 0,3 + 2,41 = 2,71$ еВ. Розходження становить лише 1,9%.

Для апроксимації експериментальних даних, що відображають залежність густин співіснуючих фаз від температури, ми використали спеціально розроблені нами аналітичні вирази (1) і (2). Вони за експериментальними результатами добре відтворюють обидві вітки бінодалі. Це дозволяє здійснювати екстраполяцію експериментальних даних до потрійної і критичної точок включно. Значення критичної температури є результатом екстраполяції

$$\theta_L = \frac{\theta_{BL}}{2} + \left(\theta_{CL} - \frac{\theta_{BL}}{2} \right) \frac{T}{T_C} + \frac{\theta_{BL}}{2} \times \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)^{\beta_L + \left(1 - \frac{T}{T_C} \right) D_L}, \quad (1)$$

$$\theta_G = \frac{\theta_{BG}}{2} + \left(\theta_{CG} - \frac{\theta_{BG}}{2} \right) \frac{T}{T_C} - \frac{\theta_{BG}}{2} \times \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)^{\beta_G + \left(1 - \frac{T}{T_C} \right) D_G}. \quad (2)$$

У приведених залежностях використано лише такі стандартні індивідуальні термодинамічні характеристики речовин, як критична температура T_C , критичне покриття θ_C (критична густина ρ_C), покриття (густина) Бойля, відповідно θ_V і ρ_V , та критичний індекс β . Новим є параметр D , який дорівнює нулю для рідкої фази (L). Для газової фази (G) D є близьким до нуля у випадку інертних газів. Він залежить від геометрії молекул та характеру взаємодії молекул чи атомів.

Всі названі вище параметри розглядаються як підгоночні. У якості критерію оцінки результатів апроксимації використано суму найменших квадратів величин відхилення апроксимуючої лінії від експериментальних точок. Застосовано алгоритм покрокового регресивного аналізу.

Результати апроксимації експериментальних даних, запозичених нами з роботи [1] для Rb і Cs, свідчать про високу ефективність запропонованого методу. На відміну від фундаментальних рівнянь стану, наші рівняння є універсальними і не містять великої кількості підгоночних коефіцієнтів [16], позбавлених фізичного змісту.

3. Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 7 у приведених координатах $\tilde{\theta}_{Cu} = \theta/\theta_C$, $\tilde{\rho}_{Cs,Rb} = \rho/\rho_C$, $\tilde{T} = T/T_C$ показано бінодалі трьох

термодинамічних систем. Це досліджена нами 2D адсорбційна система Cu–W(112) та дві 3D–Cs і Rb [1]. Як видно з рисунка, газові і рідинні вітки всіх трьох систем розташувалися дуже близько одна від одної, тобто всі три розглянуті системи є термодинамічно подібними.

При $T < 875,5$ К ($\bar{T} \approx 0,94$) ступінь покриття у конденсованій фазі стає рівним одиниці (плівка відтворює структуру підкладки). Це супроводжується різким зменшенням коефіцієнтів дифузії, а еволюція ділянки концентраційного розподілу $\theta(x)$, що відповідає області співіснування 2D кристалічної і газової фаз, слідує дифузійному закону.

В усьому діапазоні приведених температур середні лінії $(\rho_L + \rho_G)/2$ демонструють плавне зростання кривизни з ростом температури, тобто порушується закон прямолінійного діаметра [1, 7, 8].

Причину відмінностей фазових переходів “рідина–газ” у випадку лужних металів у порівнянні з інертними газами автори [4, 5, 8] пояснюють існуванням у парах металів далекодіючої кулонівської взаємодії внаслідок холодної іонізації атомів під впливом високих тисків в області критичної точки. У випадку адсорбції металів на металах питання часткової іонізації атомів при адсорбції та металізації адсорбованих субмоносарових плівок вивчено набагато глибше [13, 22, 23, 30].

У рідинах відсутній далекий порядок. Але зі зміною термодинамічних умов відбувається і зміна числа найближчих сусідів у координаційних сферах. У них виникають багаточастинкові кореляції різної природи, які взаємодіють між собою. З ростом температури утворюються флуктуючі динамічні надструктури [37]. Для рідин поняття структури стає багатовимірним. Воно включає інформацію про координати і взаємодію окремого атома зі своїми сусідами у різних координаційних сферах та закономірності взаємоузгоджених (кооперативних) рухів частинок.

В результаті накладання процесів дифузії і десорбції, інтенсивність яких сильно залежить від ступеня покриття, у плівці Cu спостерігається динамічна самоорганізація дифузійної зони. Це призводить до утворення окремих ділянок, що відповідають різним фазовим станам плівки. Фактично такий процес можна розглядати як прояв 2D реактивної дифузії. Результатом реакції адсорбату з підкладкою є утворення 2D фаз з певною стехіоме-

трією і структурою ближнього порядку у рідинній фазі [38].

Експериментальне вивчення кооперативних ефектів, які яскраво проявляються у динамічних властивостях адсорбованих плівок, до цього часу залишається достатньо складною задачею в плані технічної реалізації. Основна проблема полягає у складнощах реєстрації таких багаточастинкових ефектів, як рух краудіонів, коливання нелінійної локалізованої моди, рекомбінація міжвузловинних атомів і вакансій. Це зумовлено величезними швидкостями перебігу процесів, що робить їхнє вивчення у натурних експериментах практично неможливим [39].

Утворення в області високих покриттів низькоградієнтних ділянок на дифузійно сформованих концентраційних профілях (самоорганізація плівки) можна пояснити виникненням у 2D адсорбованій плівці солітонів [25, 35, 37, 39]. За умови, коли адатоми можуть формувати неспівмірні з підкладкою доменні стінки (топологічні солітони), коефіцієнти дифузії зростають завдяки великій рухливості солітонів. У гетерогенних системах ефективність колективних механізмів сильно пригнічується границями співіснуючих фаз [37, 39]. У плівці Cu це зона з високим градієнтом концентрації, де відбувається протікання газової фази через дисперговану конденсовану.

4. Висновки

Фазові ефекти у поверхневій дифузії Cu на (112)W є дуже сильними. Кінетика росту 2D фаз визначається залежними від ступеня покриття швидкостями поверхневої дифузії та десорбції. Це проявляється в динамічній самоорганізації дифузійної зони. Найбільша площа поверхні у зоні дифузії буде належати фазам, які при даній температурі забезпечують найефективніший транспорт адсорбованих атомів. Такий ефект є результатом реалізації колективних механізмів дифузії у конденсованій фазі.

Вперше у широкому температурному діапазоні виконано експериментальне дослідження парорідинної рівноваги у 2D адсорбованій плівці. В основу експериментальної частини роботи покладено аналіз концентраційних профілів Cu на грані (112)W. Такі розподіли утворилися за наявності динамічної рівноваги в адсорбційній системі при сильних відмінностях коефіцієнтів дифузії та теплот адсорбції у співіснуючих фазах. У даній ад-

сорбційній системі “метал–на–металі” ми одержали пряме підтвердження визначаючої ролі кооперативних ефектів у поверхневій дифузії.

Експериментально визначено критичні характеристики (критичну температуру і критичне покриття) в адсорбованій плівці. В широкому температурному діапазоні встановлено область співіснування конденсованої і газової фаз.

Показано, що термодинамічні особливості фазового переходу “рідина–газ” у 2D системі Cu–(112)W є аналогічними виявленим авторами [1,8] у 3D системах лужних металів (Rb і Cs). Спостерігається значне відхилення середньої лінії бінодалі від правила прямолінійного діаметра. В усіх трьох системах у приведених координатах монотонне наростання кривизни з ростом температури є практично ідентичним. У 2D системі Cu–(112)W, як і в розглянутих 3D, причинами термодинамічної подібності бінодалей є особливості кулонівської взаємодії атомів у газових фазах та процесів металізації при утворенні конденсованих фаз.

1. S. Jungst, B. Knuth, F. Hensel. Observation of singular diameters in the coexistence curves of metals. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2160 (1985).
2. F. Hensel, G.F. Hohl, D. Schaumlöffel, W.C. Pilgrim. Empirical regularities in the behaviour of the critical constants of fluid alkali metals. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **214**, 823 (2000).
3. A. Schmon, K. Aziz, G. Pottlacher. Density determination of liquid metals by means of container less techniques. *Metallurgical and Materials Transactions A* **46**, 2674 (2015).
4. А.А. Ликальтер. Критические точки конденсации в кулоновских системах. *Усп. физ. наук* **170**, 831 (2000).
5. L.K. Alexander, A.L. Khomkin, A.S. Shumikhin. The thermodynamics and transport properties of transition metals in critical point. *High Temp. – High Pres.* **46**, 367 (2017).
6. Д.Ю. Иванов. *Критическое поведение неидеализированных систем* (ФИЗМАТЛИТ, 2003) [ISBN: 5-9221-0319-9].
7. Л.А. Булавін, В.Л. Кулінський, М.П. Маломуж. *УФЖ* **55**, 1283 (2010).
8. Y.C. Kim, M.E. Fisher. Singular coexistence-curve diameters: Experiments and simulations. *Chem. Phys. Lett.* **414**, 185 (2005).
9. J. Wang, M.A. Anisimov. Nature of vapor-liquid asymmetry in fluid criticality. *Phys. Rev. E* **75**, 051107 (2007).
10. F. Hensel. The Metal-nonmetal transition in fluid mercury: Landau-Zeldovich revisited. *Metal-to-Nonmetal Transitions* **132**, 23 (2010).
11. A.L. Khomkin, A.S. Shumikhin. Critical points of metal vapors. *JETP* **121**, 521 (2015).
12. F. Hensel, J. Jortner. The role of clustering in the liquid-vapor transition of mercury. *Z. Phys. Chem.* **228**, 329 (2014).
13. I.N. Yakovkin. Metallicity of atomic wires. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 6127 (2006).
14. S. Reif-Acherman. The history of the rectilinear diameter law. *Quim. Nova* **33**, 2003 (2010).
15. С. Уэйлес. *Фазовые равновесия в химической технологии* (Мир, 1989) [ISBN: 5-03-001106-4].
16. C. Guder, W. Wagner. Reference equation of state for the thermodynamic properties of Sulfur Hexafluoride (SF6) for temperatures from the melting line to 625 K and pressures up to 150 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **38**, 33 (2010).
17. V.N. Ryzhov, E.E. Tareyeva, Yu.D. Fomin, E.N. Tsionok. Berezinskii–Kosterlitz–Thouless transition and two-dimensional melting. *Physics–Uspekhi* **60**, 9 (2017).
18. Г.А. Мартынов. Флуктуационная теория жидкостей. *Теплофиз. высок. темпер.* **56**, 353 (2018).
19. K. Maruyama, H. Endo, H. Hoshino, F. Hensel. Void structure and intermediate-range fluctuations in the metal-nonmetal transition range in expanded liquid Hg. *Phys. Rev. B* **80**, 014201 (2009).
20. P. Debye, H. Menke. Bestimmung der inneren struktur von ussigkeiten mit rontgenstrahlen. *Physikal. Zeits* **31**, 797 (1930).
21. E.L. Meyer, W. Ramm. Die struktur der rayleigh-strahlung. *Physikalische Zeitschrift* **33**, 270 (1932).
22. A.G. Naumovets. Adsorption of alkali and other electropositive metals. *Surface and Interface Science* **5**, 157 (2016).
23. О.М. Браун, В.К. Медведев. Взаимодействие между частицами, адсорбированными на поверхности металлов. *УФН* **157**, 631 (1989).
24. A. Fedorus, D. Kolthoff, V. Koval, I. Lyuksyutov, A. Naumovets, H. Pfnur. Phase transitions in the adsorption system Li/Mo(112). *Phys. Rev. B* **62**, 2852 (2000).
25. A.G. Naumovets, Yu.S. Vedula. Surface diffusion of adsorbates. *Surf. Sci. Rep.* **4**, 365 (1985).
26. Д. Вудраф, Т. Делчар. *Современные методы исследования поверхности* (Мир, 1989) [ISBN: 5-03-001129-3].
27. M. Inui, D. Ishikawa, K. Matsuda, K. Tamura, A.Q.R. Barron. Experimental techniques of high-resolution inelastic X-ray scattering measurements for supercritical metallic fluids at high temperature and high pressure using synchrotron radiation at SPring-8. *Condens. Mat. Phys.* **53**, 83 (2008).
28. Y. Waseda. *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids* (McGraw–Hill, 1980) [ISBN: 9780070684263, 007068426X].
29. M.W. Pestak, R.E. Goldstein, M.H.W. Chan, J.R. de Bruyn, D.A. Balzarini, N.W. Ashcroft. Three – body interactions, scaling variables, and singular diameters in the coexistencecurves of fluids. *Phys. Rev. B* **36**, 599 (1987).

30. J. Sliwinski, M. Wijek, J. Kolaczkiwicz, I.N. Yakovkin. Indirect interaction in Ag and Pd adsorbed layers on the Mo(112) surface. *Appl. Surf. Sci.* **265**, 615 (2012).
31. J. Kolaczkiwicz, E. Bauer. Temperature dependence of the work function of adsorbate covered metal surfaces: a new method for the study of two-dimensional phase transitions. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 485 (1984).
32. E. Bauer. Phase transitions in metals on metals. *Appl. Surf. Sci.* **51**, 71 (1990).
33. A.T. Loburets, N.B. Senenko, A.G. Naumovets, Yu.S. Vedula. Surface diffusion of strontium on the molybdenum (112) plane. *Phys. Low-Dim. Struct.* **10/11**, 49 (1995).
34. A.T. Loburets. Surface Diffusion and Phase Transitions in Copper Overlayers on the (112) Surfaces of Molybdenum and Tungsten. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* **2**, 47 (1999).
35. A.T. Loburets. An experimental technique for recording adsorbate surface concentration profiles based on local measurements of the contact potential. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* **21**, 43 (1999).
36. S.A. Zaika, A.T. Loburets, A.G. Naumovets. *The Proceedings of 1-st International conference 'Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2011)'* (Sumy State University, 2011).
37. I.F. Lyuksyutov, A.G. Naumovets, V.L. Pokrovsky, *Two-Dimensional Crystals* (Academic Press, 1980) [ISBN: 0124605907].
38. Ю.С. Ведула, А.Т. Лобурец, И.Ф. Люксютов, А.Г. Наумовец, В.В. Поплавский. Surface diffusion and interaction of adsorbed particles of electropositive elements on refractory metals. *Кинетика и катализ* **31**, 315 (1990).
39. O.M. Braun, Y.S. Kivshar. *The Frenkel-Kontorova Model. Concepts, Methods, and Applications* (Springer, 2004) [ISBN: 3540407715].

Received 16.07.21

A. T. Loburets, S. O. Zayika

SURFACE DIFFUSION AND PHASE TRANSITIONS IN ADSORBED COPPER FILMS ON (112) TUNGSTEN FACE

An experimental study of the vapor-liquid equilibrium in a two-dimensional (2D) adsorbed Cu film on the (112)W face is performed in a wide temperature range for the first time. Critical characteristics are determined. The area of co-existence of phases is established. It is shown that the features of the “liquid–gas” phase transition in the 2D system of Cu–(112)W are similar to the transitions in three-dimensional (3D) systems of Rb and Cs. The reasons for the thermodynamic similarity of 2D and 3D metallic systems are discussed. Analytical expressions for the approximation of experimental data are proposed. They determine the limits of the existence of vapor-liquid equilibrium and allow a high-precision extrapolation to the regions of critical and triple points. The coordinates of the points on the liquid and gas branches of the binodals are determined on the basis of the analysis of diffusion-formed concentration profiles.

Keywords: metals, single crystals, surface diffusion, adsorption, vapor-liquid equilibrium, two-dimensional system, thermodynamic similarity.