

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

Выпускная квалификационная работа бакалавра

**«Фазовый переход порядок-беспорядок в поверхностном сплаве Pt/Cu(001)»**

Выполнил студент

405 группы:

Красман Сергей Викторович

---

подпись студента

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Колесников Сергей Владимирович

---

подпись научного руководителя

Допущена к защите

Зав. кафедрой, д. ф.-м. н., проф. Салецкий А. М.

---

подпись зав. кафедрой

Москва 2022

## Оглавление

1. Введение.....	3
2. Экспериментальные и теоретические исследования платины сплава Pt/Cu(001).....	5
3. Методика исследования.....	7
4. Результаты.....	12
5. Выводы.....	18
6. Источники.....	19

## Введение

Поверхностные сплавы активно используются в самых разных областях науки и техники. Они применяются для катализа, улучшения механических свойств поверхностей, создания энергетических элементов. Исследование самоорганизации поверхностных сплавов важно как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. В частности, проводились экспериментальные и теоретические исследования по формированию поверхностного сплава платина медь. В данной работе для исследования формирования поверхностного сплава платина медь используются полуэмпирические потенциалы. Однако, есть и другие способы исследования формирования поверхностных сплавов. Экспериментальные исследования поверхностных сплавов дороги, и они не позволяют выяснить какие процессы на атомном уровне приводят к формированию сплава. Теоретическое моделирование с использованием квантовомеханических вычислений даёт наиболее точные результаты, но оно возможно лишь для небольших систем, состоящих из нескольких десятков или сотен атомов. Поэтому метод исследования, в котором взаимодействие атомов описывается с помощью полуэмпирических потенциалов, является наиболее оптимальным при изучении формирования поверхностных сплавов. Как известно, платина является одним из самых дорогих металлов, и использование этого металла в промышленности ограничивается катализом различных реакций. Поскольку медь значительно дешевле платины, осаждение атомов платины на подложку из меди выглядит многообещающе с точки зрения минимизации расходов.

Физические и химические свойства поверхностного сплава существенно зависят от его структуры. Хорошо известно, что при изменении внешних условий, таких как температура и отношение концентрации атомов, в сплаве могут происходить фазовые переходы порядок-беспорядок. Поэтому для

практического использования поверхностных сплавов необходимо знать их фазовые диаграммы.

## **Экспериментальные и теоретические исследования платины сплава Pt/Cu(001) (обзор литературы)**

Экспериментальные исследования формирования и свойств поверхностных сплавов состоят из двух этапов: приготовление исследуемого образца и анализ его поверхности. Чтобы получить атомарно чистую подложку после предварительной чистки обычно используют следующие методы: скотч, прогрев, химическая обработка и ионная бомбардировка [1]. После очистки подложки на неё напыляют атомы. Основным методом напыления атомов на подложку является молекулярно-пучковая эпитаксия, изобретённая в середине XX века. Чтобы проанализировать структуру поверхности образца используют электронную спектроскопию. Она основана на анализе вторичных электронов, полученных при бомбардировке поверхности образца электронами или фотонами [2]. Также можно проводить исследование структуры поверхности, используя бомбардировку ионными пучками. Налетая, ионы могут как упруго отражаться от поверхности, так и выбивать атомы из поверхности. Для получения увеличенного изображения поверхности сплава используют микроскопы. Полевая ионная микроскопия позволяют получать изображение с атомным разрешением.

При исследовании структуры поверхностного сплава было обнаружено, что сплав является преимущественно трехслойным, причем дальний порядок в таком сплаве не наблюдался.

Рассмотрим фазовый переход в поверхностном сплаве Pt/Cu(001) при температурах 300-400К. Из вычислений с помощью теории функционала плотности (ТФП) следует, что атомы платины, расположенные на расстоянии первых и вторых ближайших соседей в верхнем слое подложки Cu(001), отталкиваются друг от друга [3]. Атомы платины, расположенные на расстоянии третьих ближайших соседей в верхнем слое подложки Cu(001), отталкиваются слабее, чем расположенные на расстоянии вторых ближайших соседей. Можно

сделать предположение, что при концентрации атомов платины равной  $0,25MC$  формируется структура поверхностного сплава вида  $p(2 \times 2)$ . Поскольку энергия отталкивания атомов платины, расположенных на расстоянии вторых ближайших соседей в верхнем слое подложки  $Cu(001)$ , относительно мала, поэтому может происходить формирование поверхностного сплава со структурой  $c(2 \times 2)$ . С помощью кинетического метода Монте Карло исследованы основные диффузионные процессы, происходящие при формировании сплава, состоящего из атомов платины и меди, в верхнем слое подложки  $Cu(001)$ . Обнаружено, что при напылении малых концентраций атомов платины ( $< 0,1 MC$ ) формируется неупорядоченный сплав. При больших концентрациях атомов платины ( $0,1 MC \leq n_{pt} < 0,3 MC$ ) Формируется сплав, состоящий из участков структурой  $c(2 \times 2)$ . При дальнейшем увеличении концентрации атомов платины ( $0,3 MC \leq n_{pt} \leq 0,5 MC$ ) и температуре  $T = 350-400 K$  может происходить фазовый переход порядок – беспорядок, приводящий к формированию структуры с дальним порядком [4].

В теоретических работах рассматривается идеальный однослойный сплав без атомов платины в последующих слоях, для которого был предсказан фазовый переход порядок-беспорядок. Однако, в экспериментальных работах отсутствует дальний порядок в наблюдаемом трёхслойном сплаве. Возникает логичный вопрос, почему так происходит? Ответу на этот посвящена данная работа.

Итак, основной целью дипломной работы является построение фазовой диаграммы порядок-беспорядок в сплаве платина-медь. В частности, были поставлены следующие задачи:

- 1) Написать программу, реализующую метод Метрополиса, и смоделировать структуру сплава платина-медь при различных внешних условиях.
- 2) Проанализировать полученные структуры методом корреляционных функций.
- 3) Построить фазовую диаграмму порядок–беспорядок сплава платина-медь.

## Методика исследования

**Метод Монте-Карло.** Рассмотрим, создание точек в конфигурационном пространстве с относительной вероятностью, пропорциональной больцмановскому фактору. Сначала приготовим систему конфигурации  $r^N$ , обозначив её буквой  $o$  (*old* – старая), больцмановский фактор  $\exp[-\beta U(o)]$  которой не является пренебрежительно малым. Эта конфигурация, например, может соответствовать регулярной кристаллической решётке без перекрытий твёрдых ядер. После этого мы можем добавить случайные смещения  $\Delta$  к старой конфигурации  $o$ , мы создаём новую пробную конфигурацию  $r'^N$ , которую обозначим буквой  $n$  (*new* – новая). Больцмановский фактор этой пробной конфигурации есть  $\exp[-\beta U(n)]$ . Теперь нам нужно принять решение, следует ли нам принять или отклонить пробную конфигурацию.

Определим вероятность перехода  $\pi(o \rightarrow n)$  из конфигурации  $o$  в конфигурацию  $n$ . Запустим параллельно большое число  $M$  процессов моделирования методом Монте-Карло, где  $M$  гораздо больше, чем полное число доступных конфигураций. Обозначим число точек в любой конфигурации  $o$  через  $t(o)$ . Нам необходимо, чтобы в среднем  $t(o)$  было бы пропорционально плотности вероятности  $N(o)$ . Становится очевидным условие, что матричные элементы  $\pi(o \rightarrow n)$  не должны разрушать такое равновесное распределение, когда оно будет достигнуто. Это означает, что в равновесии среднее число пробных шагов, в результате которых система покидает старое состояние, должно быть равно числу принятых пробных перемещений из всех других новых состояний в старое состояние. Однако, на практике закладывают более сильное условие, а именно, что в равновесии среднее число принятых переходов из состояния  $o$  в любое другое состояние  $n$  точно компенсируется числом обратных переходов. Это условие детального баланса означает следующее:

$$N(o)\pi(o \rightarrow n) = N(n)\pi(n \rightarrow o).$$

Обозначим матрицу перехода, которая определяет вероятность реализации пробного перемещения из  $o$  в  $n$  через  $\alpha(o \rightarrow n)$ , где  $\alpha$  обычно называют базовой матрицей Марковской цепи. Следующим этапом является решение о принятии или отклонении пробного перемещения. Обозначим вероятность принятия пробного перемещения из  $o$  в  $n$  через  $\text{acc}(o \rightarrow n)$ . Тогда:

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) * \text{acc}(o \rightarrow n).$$

В схеме Метрополиса выбирается симметричная матрица  $\alpha(o \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow o)$ , тогда мы можем переписать уравнение через  $\text{acc}(o \rightarrow n)$ :

$$N(o) * \text{acc}(o \rightarrow n) = N(n) * \text{acc}(n \rightarrow o).$$

Из этого уравнения следует

$$\frac{\text{acc}(o \rightarrow n)}{\text{acc}(n \rightarrow o)} = \frac{N(n)}{N(o)} = \exp\{-\beta[U(n) - U(o)]\}.$$

В свою очередь, вероятность  $\text{acc}(o \rightarrow n)$  определяется как:

$$\text{acc}(o \rightarrow n) = \begin{cases} N(n)/N(o) & , \text{при } N(n) < N(o) \\ 1 & , \text{при } N(n) \geq N(o) \end{cases}.$$

Таким образом в схеме Метрополиса вероятность перехода из состояния  $o$  в состояние  $n$  выглядит следующим образом

$$\pi(o \rightarrow n) = \begin{cases} \text{acc}(o \rightarrow n) & , \text{при } N(n) \geq N(o) \\ \text{acc}(o \rightarrow n)[N(n)/N(o)] & , \text{при } N(n) < N(o) \end{cases}.$$

Рассмотрим пробное смещение из состояния  $o$  в состояние  $n$  с  $U(n) > U(o)$ . Тогда вероятность принятия этого шага будет:

$$\text{acc}(o \rightarrow n) = \exp\{-\beta[U(n) - U(o)]\} < 1.$$

Для того чтобы принять или отклонить пробное смещение, нам потребуется случайное число. Обозначим его как  $R$ , которое равномерно распределено на интервале  $[0,1]$ . Если число  $R$  меньше, чем  $\text{acc}(o \rightarrow n)$ , то мы принимаем пробное смещение, в противном случае мы отклоняем его. Матрица  $\pi(o \rightarrow n)$  должна удовлетворять условию эргодичности, а именно, каждая доступная в

конфигурационном пространстве точка может быть достигнута за конечное число шагов Монте-Карло из любой другой точки.

В моей работе использовалась следующая вычислительная схема:

Нулевой шаг

0. Выбрать произвольное распределение атомов по узлам идеальной кристаллической решетки

Последующие шаги

1. Вычислить текущую потенциальную энергию системы  $E_1$
2. Выбрать случайным образом атом платины и атом меди; поменять их местами
3. Вычислить текущую потенциальную энергию системы  $E_2$  и изменение потенциальной энергии  $dE = E_2 - E_1$
4. Если:
  1.  $dE \leq 0$  — оставить систему в новом состоянии
  2.  $dE > 0$ 
    1. Сгенерировать случайное число  $p$  от 0 до 1
    2. Если  $p < e^{-dE/kt}$ , то оставить систему в новом состоянии, иначе вернуться в старое состояние
5. Вернуться к шагу 1

**Межатомные потенциалы.** Для расчёта потенциальной энергии системы атомов используются полуэмпирические потенциалы Росато-Жоллопа-Легранда, полученные в приближении сильной связи. Энергии притяжения атомов имеет вид:

$$E_i^{\text{прит}} = - \sqrt{\sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 \exp \left[ -2q_{\alpha\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right]},$$

Где  $\alpha$  и  $\beta$  это типы атомов,  $\xi_{\alpha\beta}$  — эффективный интеграл перескока метода сильной связи,  $r_0^{\alpha\beta}$  — расстояние между ближайшими соседями в объеме

вещества,  $r_{ij}$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ,  $q_{\alpha\beta}$  – параметр, описывающий затухание энергии притяжения с расстоянием.

Энергии отталкивания атомов выбирается в виде:

$$E_i^{\text{отталк}} = \sum_j \left[ A_{\alpha\beta}^1 \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) + A_{\alpha\beta}^0 \right] \exp \left[ -p_{\alpha\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right],$$

где  $A_{\alpha\beta}^0$  и  $A_{\alpha\beta}^1$  – предэкспоненциальные множители,  $p_{\alpha\beta}$  – параметр, описывающий затухание энергии отталкивания с расстоянием.

Потенциальная энергия взаимодействия  $N$  атомов равна:

$$E = \sum_{i=1}^N (E_i^{\text{прит}} + E_i^{\text{отталк}}).$$

Чтобы вычислять характерные величины относительно больших структур (более  $\sim 100$  атомов) за приемлемое время, используют обрезание потенциалов на некотором расстоянии  $R_{off}$ . Если провести сферу радиуса  $R_{off}$ , в центре которой будет рассматриваемый атом, то при вычислении потенциальной энергии будет учитываться влияние только тех атомов, которые попадают в данную сферу. При этом у потенциальной энергии системы появляются разрывы, которые сглаживаются следующей функцией обрезания:

$$w(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij}^2 \leq R_{on} \\ \frac{(R_{off}^2 - r_{ij}^2)^2 (R_{off}^2 - 3R_{on}^2 + 2r_{ij}^2)}{(R_{off}^2 - r_{ij}^2)^3}, & R_{on} < r_{ij} < R_{off} \\ 0, & r_{ij}^2 \geq R_{off} \end{cases}$$

где  $R_{on}$  – параметр функции обрезания,  $r_{ij}$  – расстояние между рассматриваемыми атомами с индексами  $i$  и  $j$ .

**Корреляционная функция и фазовый переход порядок-беспорядок.** Чтобы определить параметр порядка, надо использовать некоторые статистические представления. Так, предельная вероятность найти в большом кристалле связь типа А – В дается выражением

$$P_{AB} = \lim_{N \rightarrow \infty} (N_{AB} / \frac{1}{2} zN)$$

Здесь  $\frac{1}{2} zN$  – полное число связей между  $N$  узлами, каждый из которых имеет  $z$  соседей.

Таким образом, параметр корреляции между ближайшими соседями в данном случае определяется как разность

$$C_{AB} = \frac{1}{2} P_{AB} - c_A c_B,$$

где  $c_A$  – концентрация атомов А,  $c_B$  – концентрация атомов В. Для описания отклонений от полного хаоса введем функцию распределения  $P_{AB}(r)$ . Она дает нам долю всех пар узлов, разделенных указанным расстоянием, причем один узел занят атомом А, а другой атомом В. Соответственно определяется корреляционная функция более общего вида:

$$C_{AB}(r) = \frac{1}{2} P_{AB}(r) - c_A c_B$$

Для того чтобы определить точку фазового перехода используют аппроксимацию модуля корреляционной функции, которая выглядит следующим образом:

$$|C(r)| = C_\infty + \frac{A}{r^\delta} e^{-r/\xi}$$

где  $\xi$  – корреляционный радиус,  $A = const$  и  $C_\infty = \lim_{r \rightarrow \infty} |C(r)|$ .

Константа  $C_\infty$  играет роль параметра порядка при фазовом переходе порядок-беспорядок. Если  $C_\infty = 0$ , то в сплаве дальний порядок отсутствует. В противном случае ( $C_\infty \neq 0$ ) в сплаве есть дальний порядок. При изменении температуры параметр порядка быстро возрастает, когда температура опускается ниже  $T_c$ , и быстро достигает своего предельного значения.

## Результаты

В ходе моделирования были построены два варианта расчётных ячеек. В первом варианте рассматривался идеальный однослойный сплав. Во втором варианте рассматривался двухслойный сплав с концентрацией атомов платины во втором слое 1%. При разных концентрациях и температурах. Шаг по концентрациям был 5%, а по температурам 20 К.

В ходе анализа результатов, полученных при работе программы, которая реализует алгоритм Метрополиса, были обнаружены пять различных типов структуры сплава платина медь, а также найдены концентрации и температуры, при которых они формируются. Была построена фазовая диаграмма, на которой видно, что область упорядоченного сплава сильно уменьшается при 1% концентрации платины во втором слое расчётной ячейки.

### *Поиск температуры фазового перехода.*

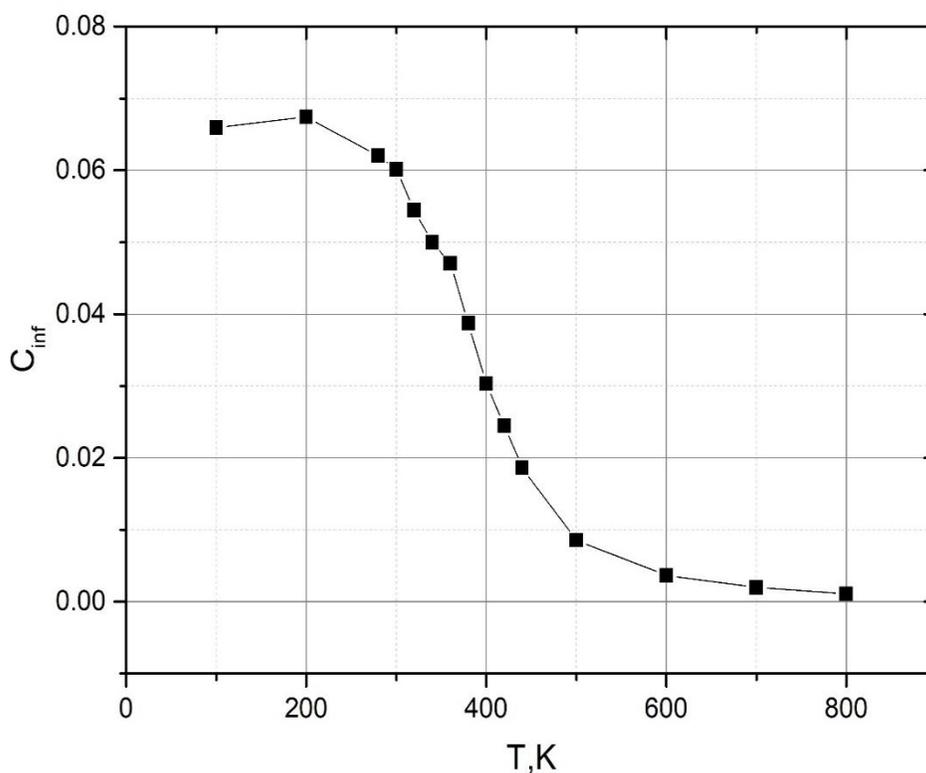


Рис.4.1. Зависимость параметра порядка от температуры. Для наглядности точки соединены прямыми линиями.

Если при бесконечно больших размерах системы зависимость параметра порядка от температуры будет спадать до нуля, то для ограниченных систем эта зависимость будет сглажена и не опустится до нуля. Если рассмотреть график зависимости модуля производной параметра порядка по температуре, то для бесконечно большой системы он стремится к бесконечности при приближении к критической температуре. В случае систем с конечным числом атомов на графике модуля производной параметра порядка по температуре имеется максимум при критической температуре.

Рассмотрим зависимость параметра порядка от температуры (рис.4.1.). В точке 410K будет максимум модуля производной параметра порядка по

температуре. Исходя из этого, можно сказать что эта точка будет являться температурой фазового перехода порядок-беспорядок в сплаве платина медь.

**Фазовая диаграмма порядок-беспорядок сплава платина медь.**

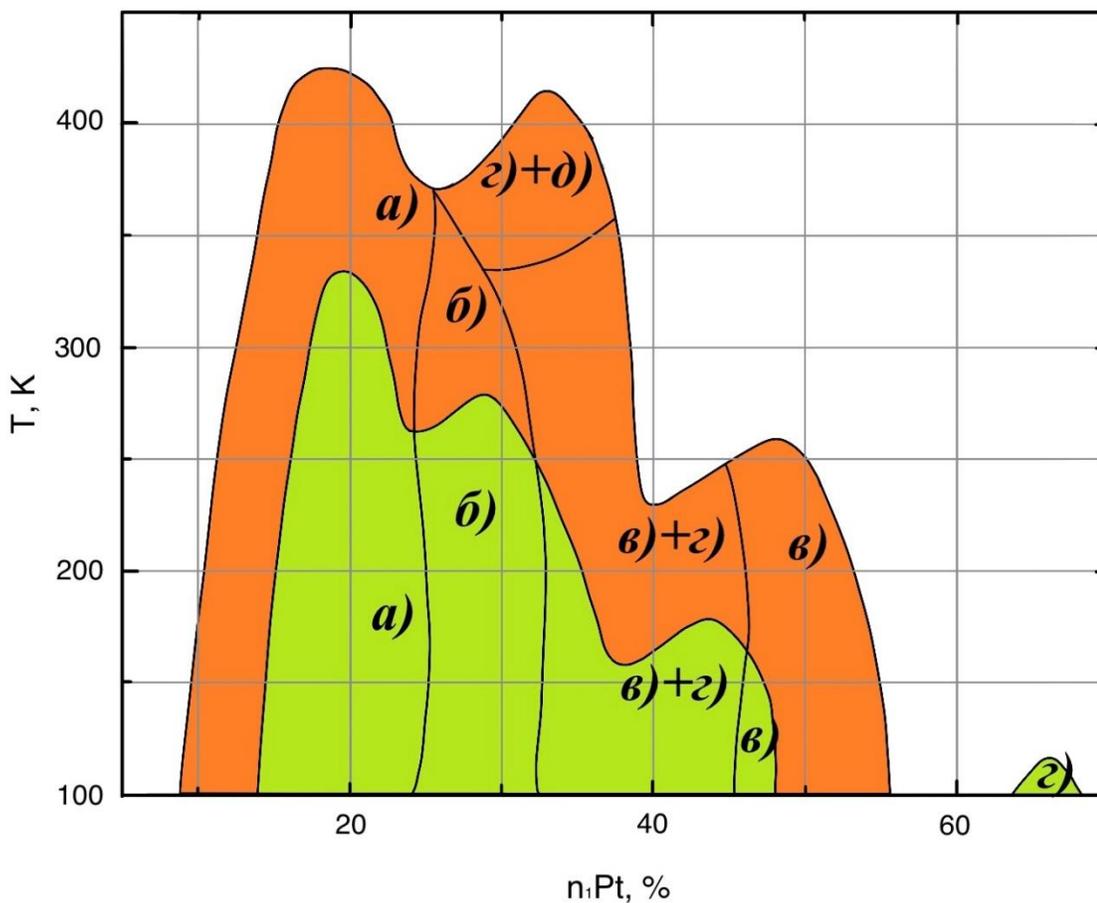


Рис.4.2. Фазовая диаграмма порядок-беспорядок в сплаве платина медь. Кривые на фазовой диаграмме сглажены.

На рисунке (рис.4.2.) оранжевым цветом выделена область, где дальний порядок существует при 0% платины во втором слое расчётной ячейки, зелёным цветом выделена область дальнего порядка при добавлении 1% платины во второй слой расчётной ячейки. Буквами обозначены типы структур, которые

встречались при определённых температурах и концентрациях. Все найденные типы структуры сплава приведены на рисунке 4.3.

*Типы структур и их характеристики.*

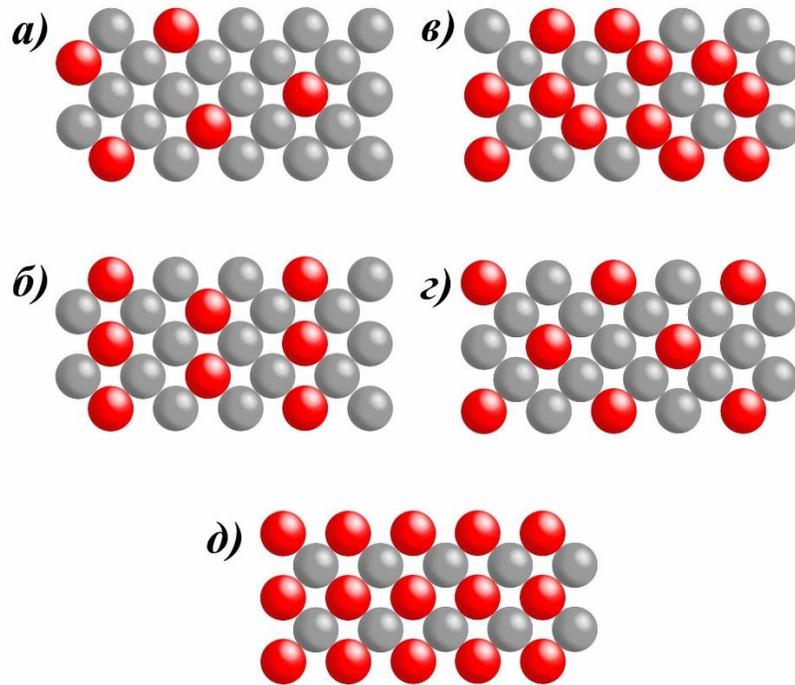


Рис.4.3. Типы структур. С концентрацией атомов платины:  $n_a = 17\%$ ,  $n_б = 33\%$ ,  
 $n_г = 50\%$ ,  $n_д = 25\%$ ,  $n_д = 50\%$

На рисунке 4.3 красными шариками условно обозначены атомы платины, а серым цветом обозначены атомы меди. В записи Вуд эти структуры будут выглядеть так: а)  $p(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R63,5^\circ$ , б)  $c(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ , в)  $c(4 \times 2)$ , г)  $p(2 \times 2)$ , д)  $c(2 \times 2)$ . При этом, структура в) имеет 2 атома платины в базисе с координатами:  $\mathbf{r}_1 = (0, 0)$ ,  $\mathbf{r}_2 = (\frac{1}{4}, \frac{1}{2})$ .

Для пяти типов структуры поверхностного сплава платина медь были построены эталонные расчётные ячейки, и для них были построены

корреляционные функции. С ними сравнивались расчётные ячейки, которые были получены в результате работы программы, реализующей алгоритм Метрополиса, для того чтобы определить к какому типу структуры обладает поверхностный слой в вычислительной ячейке.

Если концентрация платины в вычислительной ячейке близка к концентрации платины в эталонной структуре, то участки этой эталонной структуры чаще встречаются. Концентрации атомов платины эталонных структур:  $n_a = 17\%$ ,  $n_b = 33\%$ ,  $n_c = 50\%$ ,  $n_d = 25\%$ ,  $n_e = 50\%$ . Однако, при довольно низких температурах (ниже 200К) формируются неупорядоченные структуры, которые не подходят ни под один эталонный тип структур.

***Зависимость критической температуры от концентрации платины во втором слое вычислительной ячейки.***

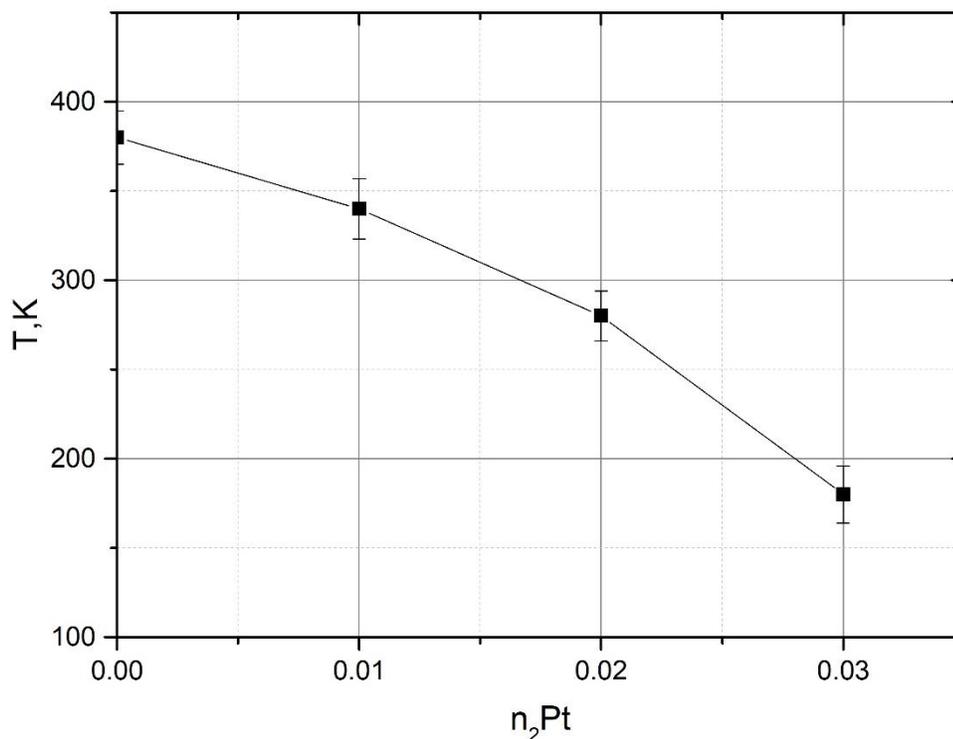


Рис.4.4. Зависимость критической температуры от концентрации платины во втором слое вычислительной ячейки. Для наглядности точки соединены прямыми линиями.

Выберем одну концентрацию атомов платины в первом слое и для неё исследуем зависимость критической температуры от концентрации атомов платины во втором слое. На рисунке 4.4. приведена зависимость критической температуры от концентрации атомов во втором слое при 35% атомов платины в первом слое. Видно, что при добавлении всего нескольких процентов атомов платины во второй слой критическая температура сильно уменьшается, становясь при 3% атомов платины меньше 200К. При такой низкой температуре атомы в поверхностном сплаве платина-медь практически перестают перемещаться, поэтому появление упорядоченных структур оказывается невозможным. Таким образом, при концентрации атомов платины во втором слое выше 3% дальний порядок в сплаве не будет появляться.

## Выводы

В результате работы программы, которая реализует метод Метрополиса, были обнаружены новые типы структуры поверхностного сплава платина-медь. Были определены концентрации и температуры, при которых они реализуются. Также была определена линия фазового перехода порядок–беспорядок в поверхностном сплаве Pt/Cu(001). На фазовой диаграмме также показана область, в которой существует дальний порядок при концентрации 1% платины во втором слое поверхностного сплава. Была найдена зависимость критической температуры от концентрации атомов платины во втором слое поверхностного сплава. Показано, что критическая температура быстро уменьшается даже при небольшом увеличении концентрации платины во втором слое. Экстраполируя данную зависимость, легко понять, почему при экспериментально наблюдаемой концентрации платины во втором слое дальний порядок в поверхностном сплаве не наблюдается. Атомы платины во втором поверхностном слое разрушают дальний порядок, который может наблюдаться в идеальном однослойном поверхностном сплаве. Понятно, что атомы платины в третьем слое только усугубляют эту ситуацию.

В результате, в работе объяснено кажущееся на первый взгляд несоответствие между экспериментальными данными по трехслойному сплаву платина-медь и теоретически исследованному идеальному однослойному сплаву. Показано, что для наблюдения фазового перехода порядок-беспорядок концентрация атомов платины во втором и более глубоких слоях сплава не должна превышать нескольких процентов.

## Источники

1. Solid surfaces, interfaces and thin films / H. Lüth. — Springer, 2001. — № 4.
2. Electron spectroscopy for atoms, molecules and condensed matter - an overview / K. Siegbahn // J. Electron Spectrosc. — 1985. — № 36. — С. 113 – 129.
3. S.A. Dokukin, S.V. Kolesnikov, A.M. Saletsky, A.L. Klavsyuk, Diffusion-mediated processes in Pt/Cu(001) surface alloy, Surface Science 692 (2020) 121515.
4. С.А. Докукин, Исследование самоорганизации и физических свойств поверхностного сплава платина–медь. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва (2020).
5. M. Walker, C. Parkinson, M. Draxler, C. McConville, Growth of thin platinum films on Cu(100): CAICISS, XPS and LEED studies, Surf. Sci. 584 (2) (2005) 153–160.
6. J. Knudsen, A.U. Nilekar, R.T. Vang, J. Schnadt, E.L. Kunkes, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, F. Besenbacher, A Cu/Pt near-surface alloy for water-gas shift catalysis, J. Am. Chem. Soc. 129 (20) (2007) 6485–6490.
7. J. Greeley, M. Mavrikakis, Near-surface alloys for hydrogen fuel cell applications, Catal. Today 111 (1) (2006) 52–58.
8. Введение в физику поверхности / К. Оура, В. Г. Лифшиц, В. И. Сергиенко и др. — М.: Наука, 2006.
9. Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем: Пер. с англ. — М.: Мир, 1982. — 592 с., илл.