

Fizyka powierzchni

2

Dr Piotr Sitarek

**Katedra Fizyki Doświadczalnej,
Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Politechnika Wroclawska**

Temat wykładu

Termodynamika równowagowa

Termodynamika równowagowa

- Zjawiska fizyczne związane z powierzchnią były badane, można powiedzieć, od starożytności (zachowanie oliwy na wodzie) – tłumienie fal poprzez wylanie oliwy do wody, powtórzone przez Benjamina Franklina
 - warstwa oliwy na wodzie miała ok. 1nm grubości (czego Franklin wtedy nie policzył)
- W wieku XIX przeprowadzono kilka eksperymentów, które sugerowały istotny wpływ obecności powierzchni na uzyskane rezultaty
 - platyna jako katalizator
 - „nieomowe” zachowanie warstw Cu/FeS

Termodynamika równowagowa

- W roku 1877 J.W. Gibbs opublikował II część „The Equilibrium of Heterogeneous Substances” gdzie przedstawił podstawy matematyczne termodynamiki i mechaniki statystycznej a także szczegółowo opisał termodynamikę faz na powierzchni

Termodynamika równowagowa

- Termodynamika równowagowa została wynaleziona w II połowie XIX-tego wieku.
- W tym czasie naukowcy mieli niewielkie pojęcie o powierzchni i międzypowierzchni a zwłaszcza o ich budowie atomowej.
- Termodynamika powierzchni została więc wprowadzona z niewielką ilością założeń, bez brania pod uwagę własności konkretnych powierzchni czy międzypowierzchni.

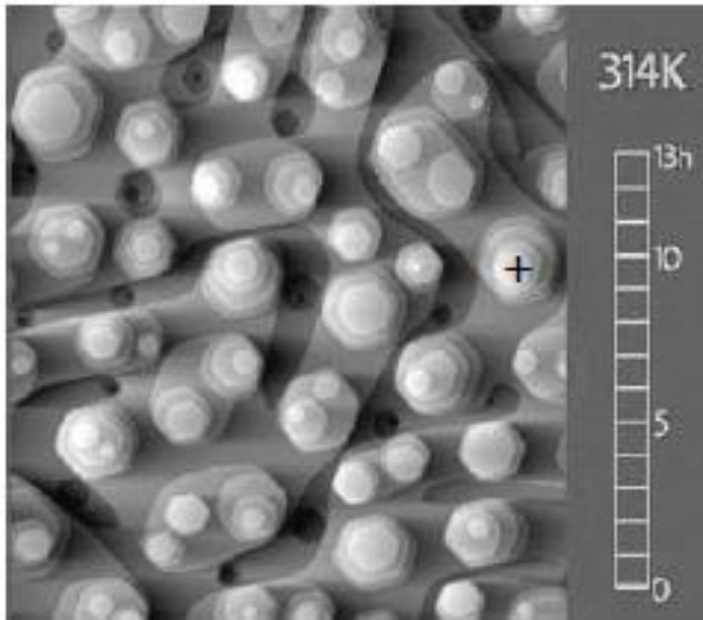
Termodynamika równowagowa

- Ostatnimi laty termodynamice powierzchni poświęcono dużo więcej uwagi.
- Rewolucja zapoczątkowana przez wynalezienie skaningowego mikroskopu tunelowego (STM) dała możliwość obserwacji pojedynczych atomów i śledzenia ich ruchu na powierzchni.
- STM (a także inne instrumenty) pozwalają na obserwację wzrostu epitaksjalnego warstw w skali mikronowej i poniżej.

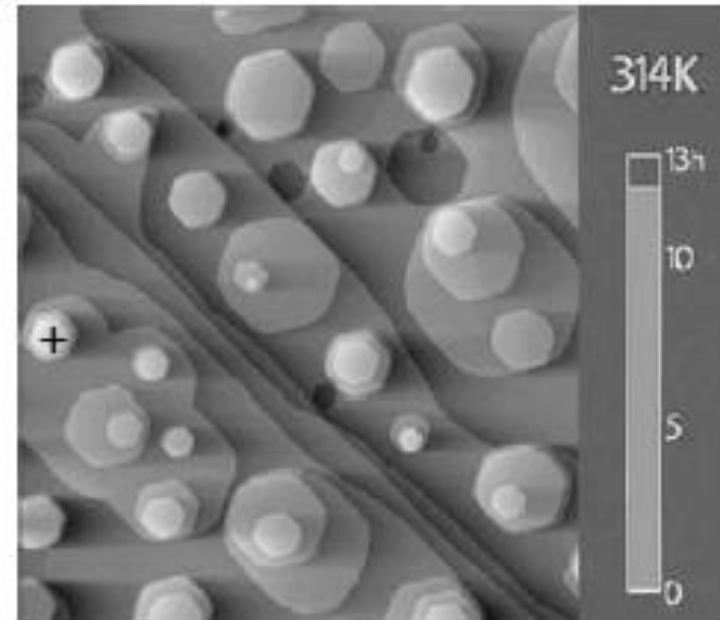
Termodynamika równowagowa

Przykład

Obrazy z STM powierzchni Cu(111)
tuż po naniesieniu



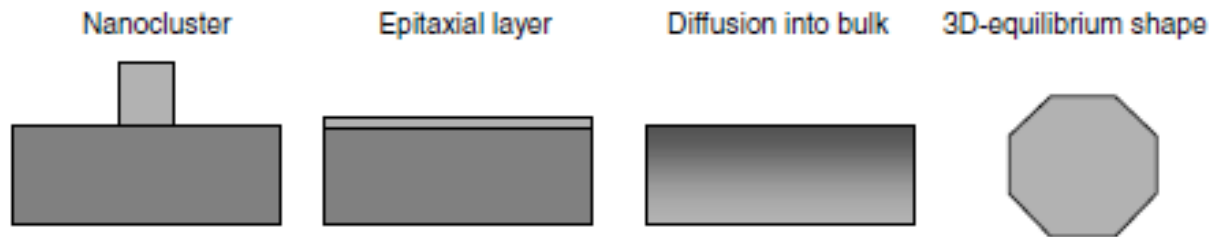
po 12 godzinach



- Krzyż oznacza grupę wysp, która w czasie 12 h przesunęła się z prawej na lewą stronę - dryft.
- Mniejsze wyspy „zanikły”, stopnie atomowe się wyprostowały (minimalizacja energii swobodnej powierzchni) – powierzchnia się wygładziła.
- Średni rozkład kształtu wysp pozostaje bez zmian przez cały czas – wyspy pozostają w stanie równowagi ze sobą, powierzchnia (traktowana jako całość) nie.

Termodynamika równowagowa

- Ustanawianie się równowagi pomiędzy terasami różnej wysokości zajmuje więcej czasu niż ustanawianie się równowagi pomiędzy wyspami na tej samej terasie.
- Powierzchnia osiąga stan, w którym nierówności składają się z zaokrąglonych stopni bez wysp.



Energia układu

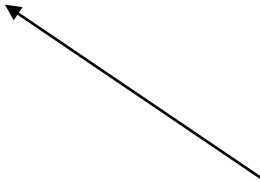
Weźmy jednokomponentowy (bulk'owy) układ w równowadze – można go całkowicie opisać poprzez energię wewnętrzną, U

$$U = U(S, V, N)$$

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N} dV + \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S, V} dN$$

$$dU = TdS - p dV + \mu dN$$

potencjał chemiczny - zmiana energii wewnętrznej układu związana ze zmianą ilości cząsteczek



Energia układu

Własność energii swobodnej prowadzi do równania Eulera

$$U = TS - pV + \mu N$$

Różniczkując równanie Eulera i wykorzystując własności energii swobodnej dostajemy relację Gibbsa-Duhema

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0$$

Energię wewnętrzną i energię swobodną Helmholtza, F wiąże zależność

$$F = U - TS$$

Powierzchniowa energia swobodna, γ

Utwórzmy (na przykład poprzez łupanie) powierzchnię o rozmiarze A . Całkowita energia układu (opisana równaniem Eulera) musi wzrosnąć o czynnik proporcjonalny do A .

Współczynnik proporcjonalności γ - nazywamy napięciem powierzchniowym (*surface tension*) i

$$U = TS - pV + \mu N + \gamma A$$

γ określa też nadmiarową swobodną energię na jednostkę powierzchni (powierzchniową energię swobodną) - *the surface excess free energy per unit area (surface free energy)*.

Adsorpcyjne równanie Gibbsa

- w równowadze (w określonej temperaturze i ciśnieniu) półnieskończone ciało współistnieje ze swymi parami
- wykres przedstawiający gęstość cząstek w funkcji odległości od powierzchni

Adsorpcyjne równanie Gibbsa

Omawiane wielkości termodynamiczne dotyczą:

$$S = S_1 + S_2 + S_S$$

$$V = V_1 + V_2 + V_S$$

$$N = N_1 + N_2 + N_S$$

Wielkości dotyczące powierzchni związane są z obszarami objętościowymi (są nadmiarowe w stosunku do objętości)

$$\Delta S_S = -\Delta S_1 - \Delta S_2$$

$$\Delta V_S = -\Delta V_1 - \Delta V_2$$

$$\Delta N_S = -\Delta N_1 - \Delta N_2$$

Adsorpcyjne równanie Gibbsa

- rozważmy małe zaburzenie układu (np. poprzez rozciąganie)
- zgodnie z teorią sprężystości możemy zapisać

tensor naprężenia (stress) powierzchniowego $\sigma_{ij} = \left. \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_{S,V,N}$

$$dU = TdS - p dV + \mu dN + A \sum_{i,j} \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}$$

tensor odkształcenia (strain)

- po zróżniczkowaniu dostajemy relację Gibbsa-Duhema dla całego układu

$$Ad\gamma + SdT - V dp + N d\mu + A \sum_{i,j} (\gamma \delta_{ij} - \sigma_{ij}) d\varepsilon_{ij} = 0$$

Adsorpcyjne równanie Gibbsa

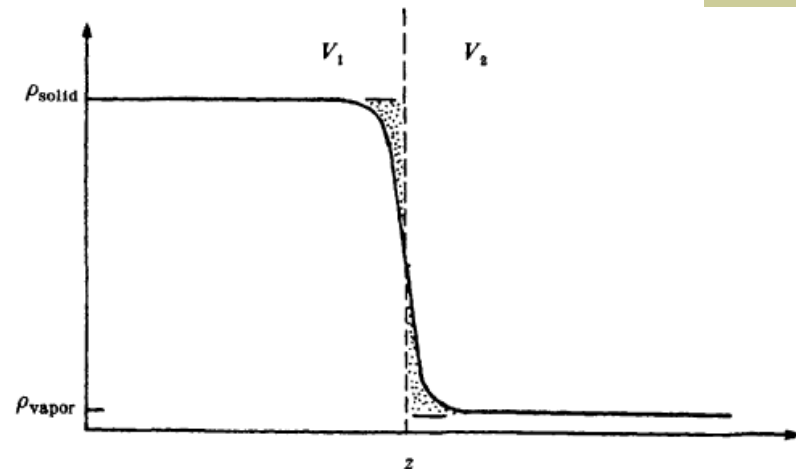
Oczywiście równanie to jest ciągle prawdziwe dla wszystkich elementów układu. Korzystając (dwa razy – dla każdego z obszarów V_1 i V_2) z właściwego równania Gibbsa-Duhema można poprzednie równanie zapisać przy pomocy wielkości odnoszących się tylko do powierzchni

$$Ad\gamma + S_s dT - V_s dp + N_s d\mu + A \sum_{i,j} (\gamma\delta_{ij} - \sigma_{ij}) d\varepsilon_{ij} = 0$$

- jest to **adsorpcyjne równanie Gibbsa**
- korzystając z relacji Gibbsa-Duhema możemy zredukować liczbę niezależnych zmiennych z 5 do 3 przyjmując $N_s = V_s = 0$
- ostatecznie

$$Ad\gamma + S_s dT + A \sum_{i,j} (\gamma\delta_{ij}$$

konwencja Gibbsa „równych powierzchni”



Powierzchniowa energia swobodna

- z powyższego mamy:

$$S_s = -A \left. \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right|_{\varepsilon} \quad \text{i} \quad \sigma_{ij} = \gamma \delta_{ij} + \left. \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_T$$

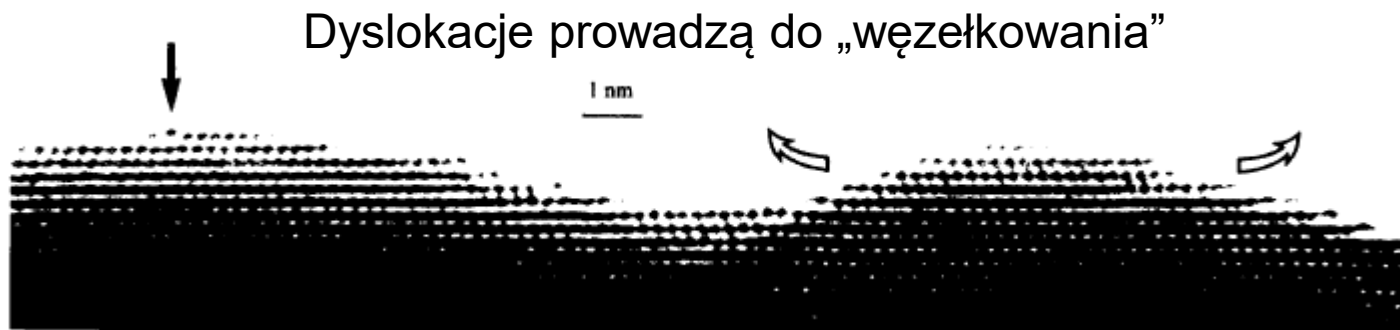
- w ogólności napięcie powierzchniowe (γ) jest różne od naprężenia (σ) (np. γ może być niezależne od małych naprężeń)
- $\sigma = \gamma$ gdy γ jest niezależne od małych naprężeń - dla idealnie plastycznej deformacji (np. w cieczy),

Powierzchniowa energia swobodna

- z powyższego mamy:

$$S_s = -A \left. \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right|_{\varepsilon} \quad \text{i} \quad \sigma_{ij} = \gamma \delta_{ij} + \left. \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_T$$

- w ciałach stałych niezerowe naprężenia niwelowane są w inny sposób
- np. gdy $\partial \gamma / \partial \varepsilon < 0$ oczekujemy dyslokacji atomowych i „węzełkowania” (*elastic buckling*) powierzchni



Au (111) – obraz z mikroskopu elektronowego

Powierzchniowa energia swobodna

- γ – (inna definicja) energia na jednostkę powierzchni potrzebna do rozłupania kryształu – zerwania wiązań na powierzchni

$$\gamma = E_{coh} \frac{Z_s}{Z} N_s$$

E_{coh} – energia wiązania atomów w materiale objętościowym,
 Z_s/Z – względna liczba zerwanych wiązań (związana z ilością najbliższych sąsiadów),

N_s – gęstość powierzchniowa atomów powierzchni

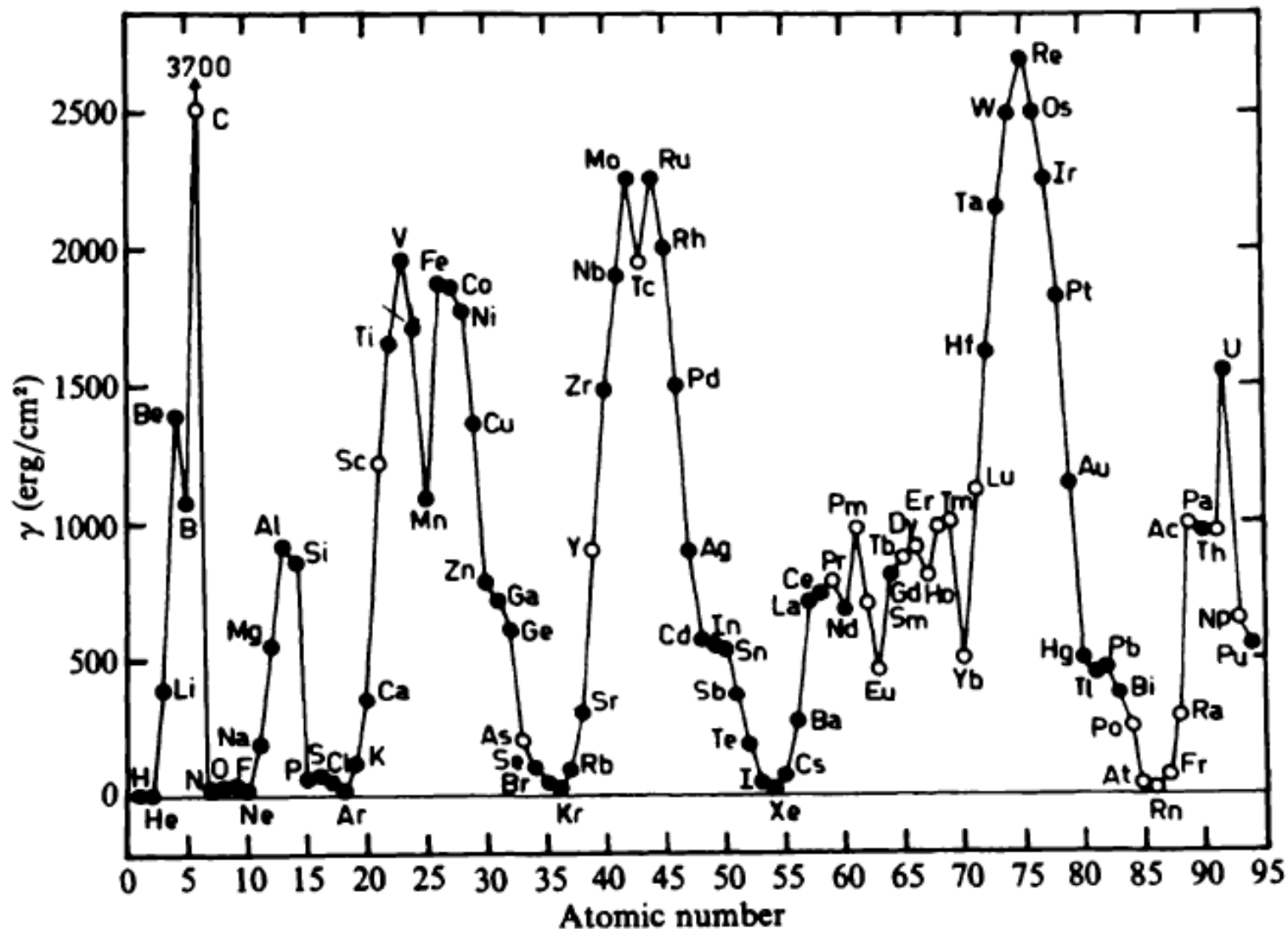
- zwykle,

$$E_{coh} \approx 3 \text{ eV}, \quad \frac{Z_s}{Z} \approx 0.25, \quad N_s \approx 10^{15} \text{ atom/cm}$$

- więc

$$\gamma \approx 1200 \text{ erg/cm}^2$$

Powierzchniowa energia swobodna



Surface tension pierwiastków w fazie ciekłej (Zangwill)

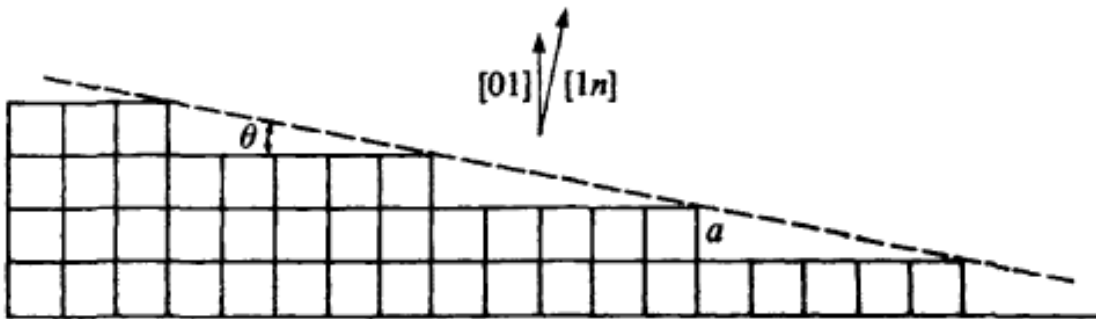
Anizotropia γ

- γ zależy od krystalograficznej orientacji próbki
- dla dużych wartości współczynnika n (powierzchnie vicinalne), mamy mały kąt pomiędzy kierunkami $[01]$ i $[1n]$, $\theta \sim 1/n$
- surface tension powierzchni $(1n)$ w kierunku $[1n]$ wynosi

$$\gamma(\theta) = \gamma(0) + \beta \frac{|\theta|}{a}$$

$\gamma(0)$ – wkład od płaszczyzny (01) ,
 β – energia na stopień

← gęstość stopni



powierzchnia vicinalna

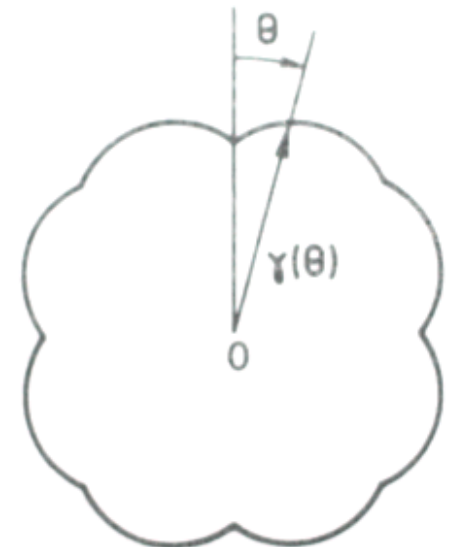
Anizotropia γ

- $\gamma(\theta)$ jest ciągła w pobliżu 0,
- licząc $d\gamma/d\theta$ zauważymy, że pochodna ma nieciągłość dla $\theta = 0$ - wykres wykazuje ostrza (cusps) w kierunkach odpowiadających powierzchniom o największym upakowaniu

$$\Delta\left(\frac{d\gamma}{d\theta}\right)_{\theta=0} = 2\frac{\beta}{a}$$

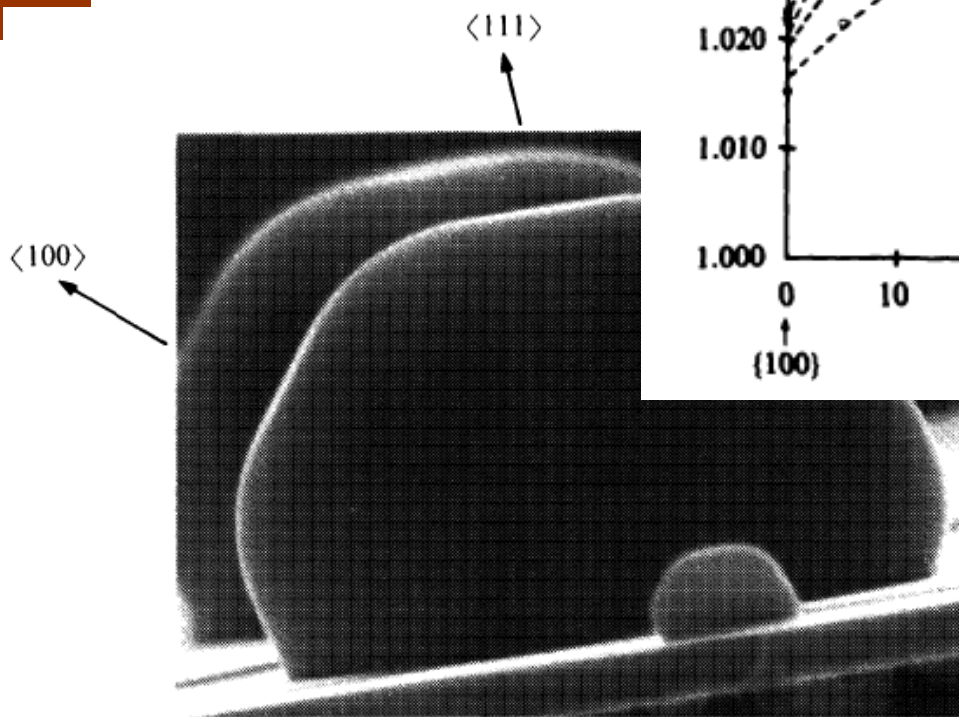
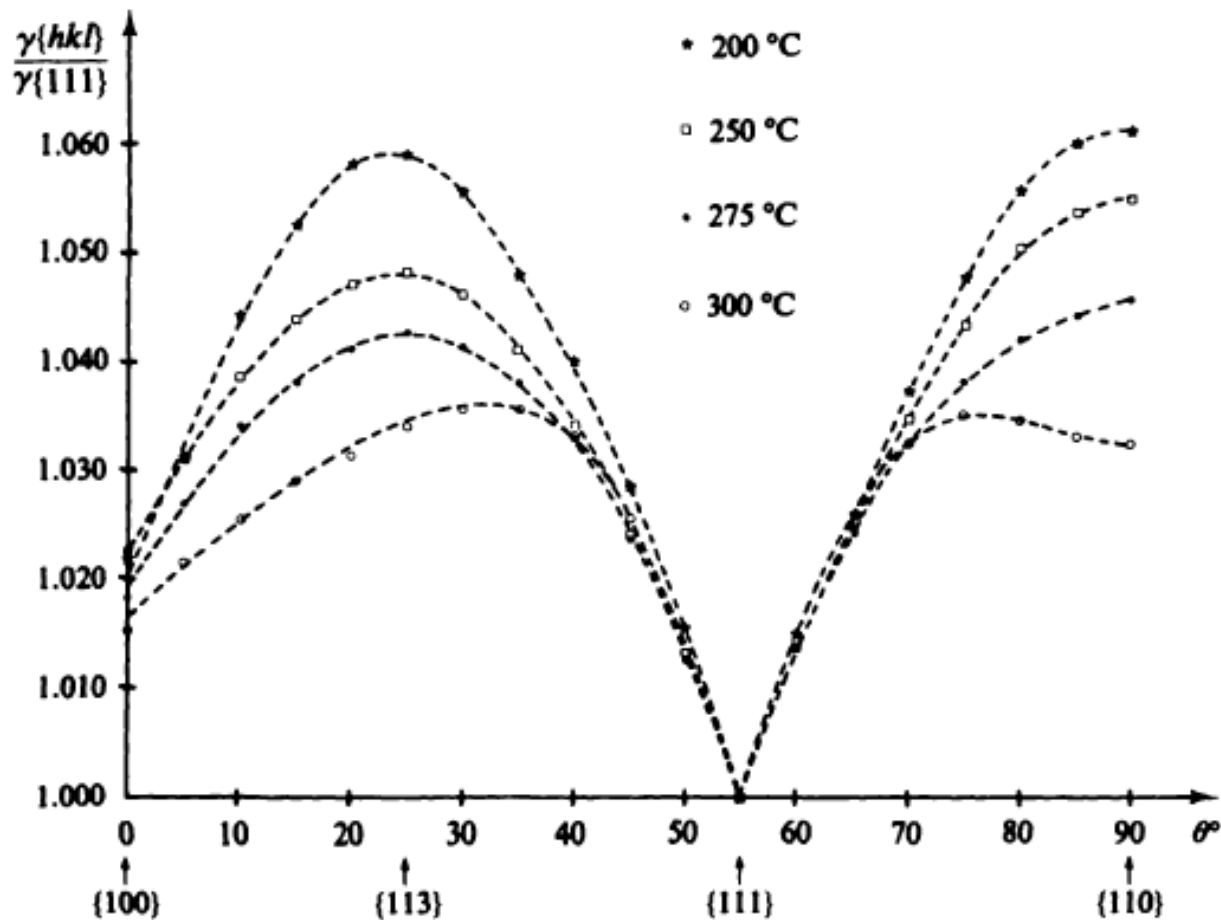
- dla dużych θ (gęstość stopni wzrasta) trzeba uwzględnić energię oddziaływania pomiędzy stopniami i

$$\Delta\left(\frac{d\gamma}{d\theta}\right) \propto \frac{1}{n^4}$$



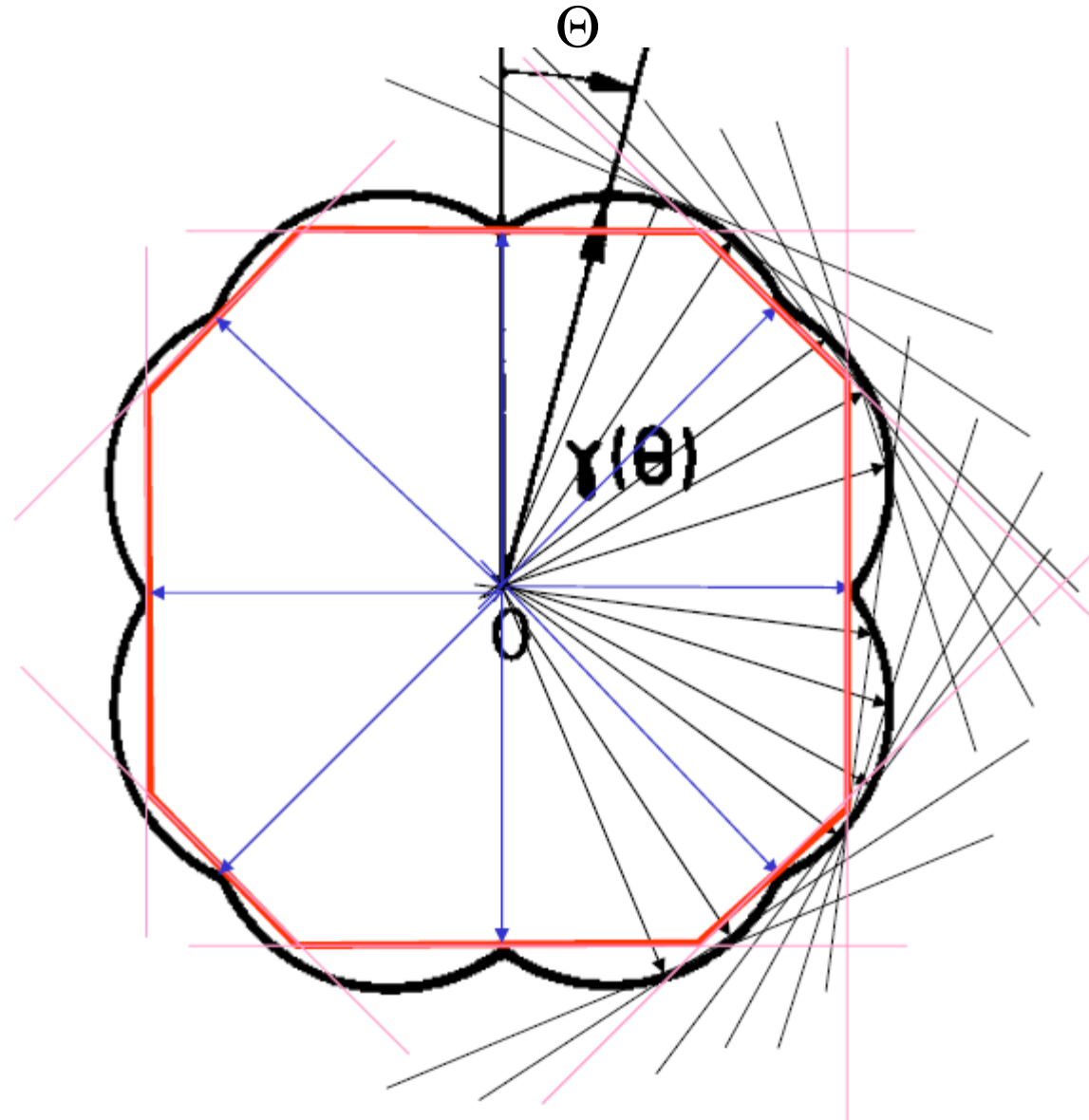
Konstrukcja Wulffa

- Anizotropia n (tension) okre kształtów – najmniejszej
- problem ten z

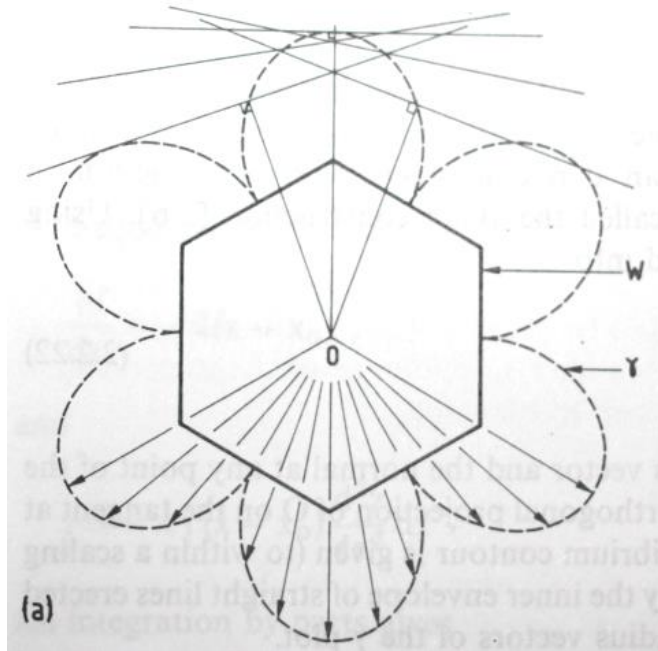


kryształki ołowiu @ 200°C

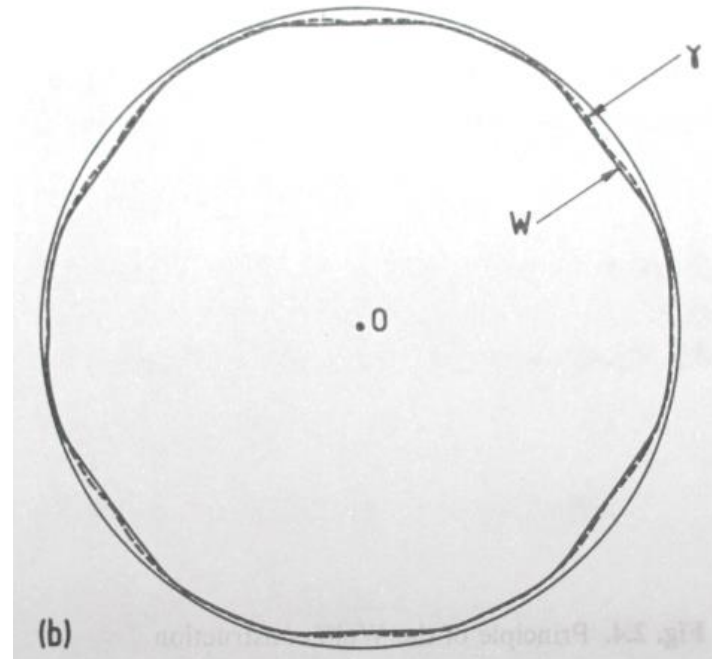
Konstrukcja Wulffa



Konstrukcja Wulffa

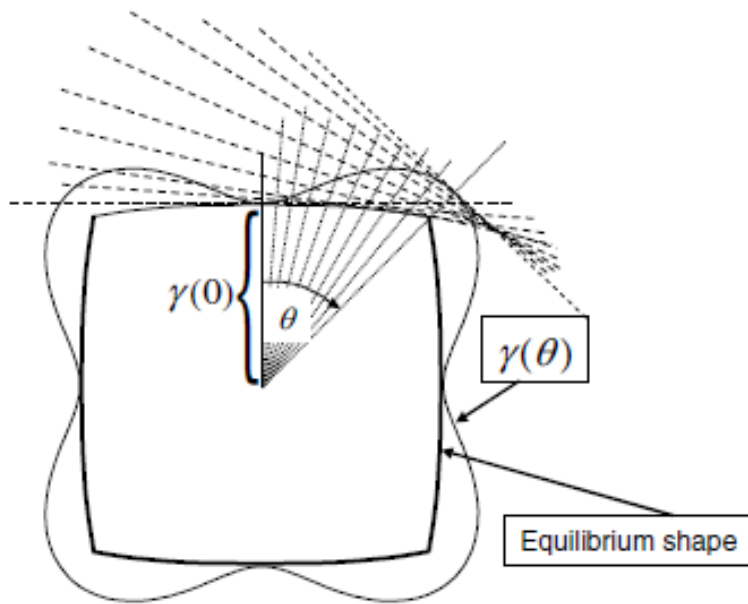


duża anizotropia

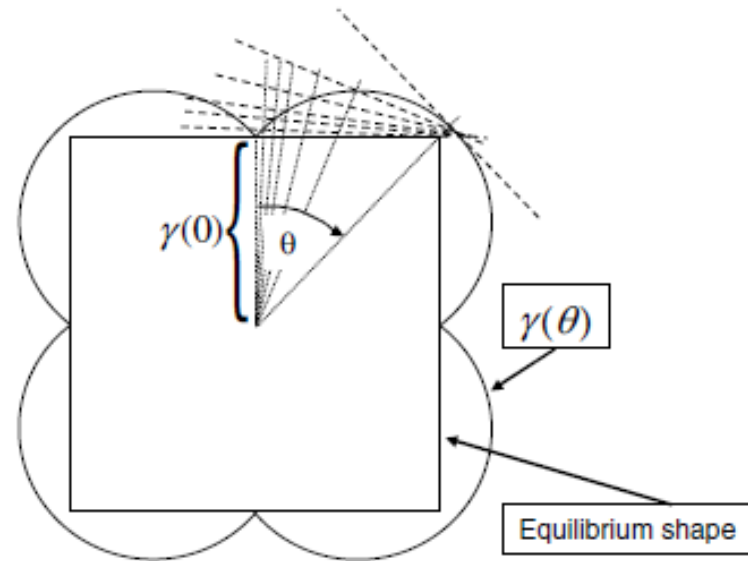


mała anizotropia

Konstrukcja Wulffa

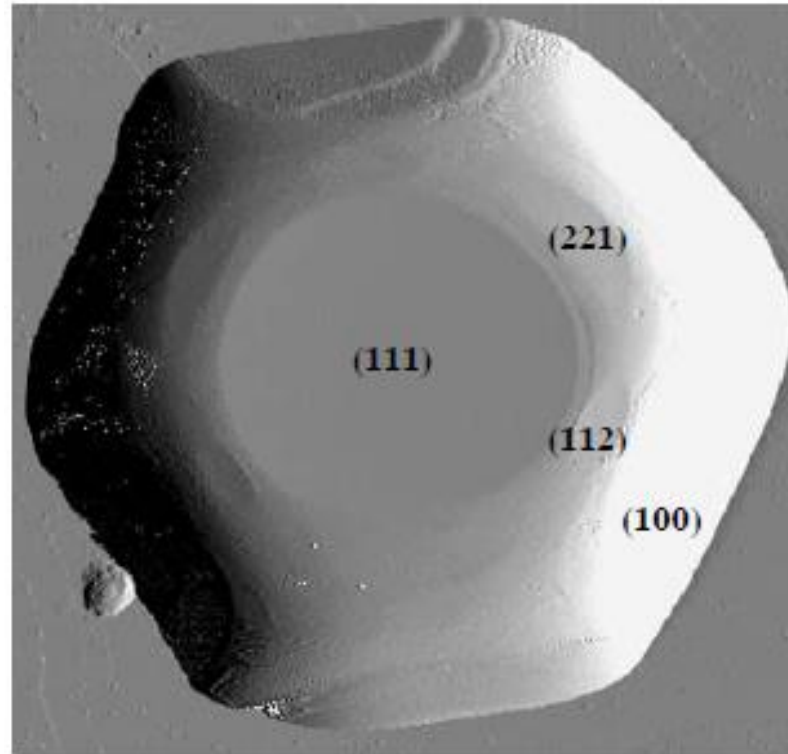


brak ostrzy



z ostrzami

Wulff construction

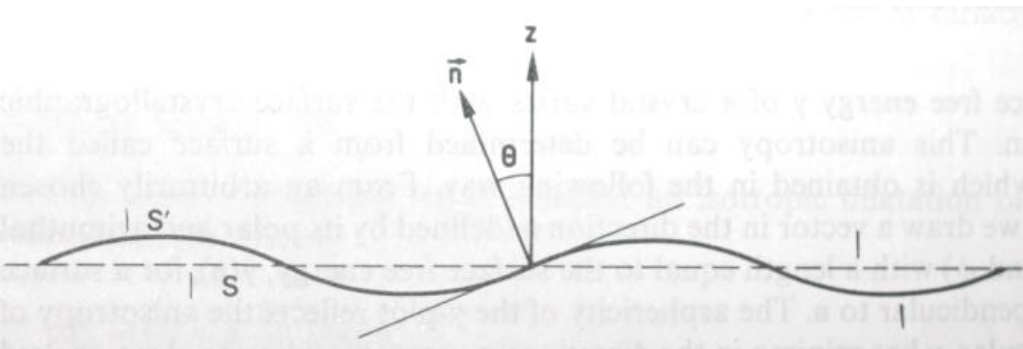


kryształ ołowiu na Ru

Kształt równowagowy kryształu

- rozważmy kryształ zakończony powierzchnią S i normalną do niej dla $\Theta=0$
- zajmijmy się jej stabilnością rozważając niewielki pofałdowany jej fragment zachowujący (średnio) orientację powierzchni
- swobodna energia „pofałdowanej” powierzchni S' wynosi

$$F_{S'} = \int_{S'} \gamma(\theta) dS' = \int_S \gamma(\theta) \frac{dS}{\cos \theta}$$



Kształt równowagowy kryształu

- po rozwinięciu dostajemy

$$F_{S'} = \gamma(0)S + \int_S \theta \left[\frac{d\gamma}{d\theta} \right]_{\theta=0} dS + \frac{1}{2} \int_S \theta^2 \left[\frac{d^2\gamma}{d\theta^2} + \gamma(\theta) \right]_{\theta=0} dS$$

- drugi człon znika ze względu na symetrię
- trzeci oznacza energię związaną z deformacją
- gdy

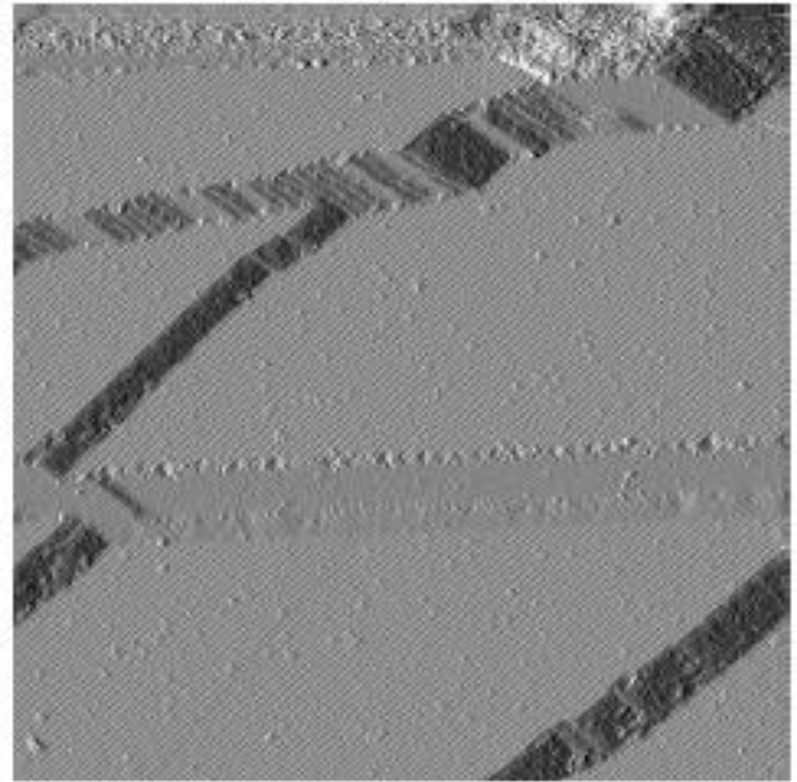
$$\gamma(0) + \frac{d^2\gamma}{d\theta^2} \Big|_{\theta=0} > 0 \quad - \text{powierzchnia jest stabilna}$$

- gdy

$$\gamma(0) + \frac{d^2\gamma}{d\theta^2} \Big|_{\theta=0} < 0 \quad - \text{powierzchnia jest niestabilna}$$

Facetting

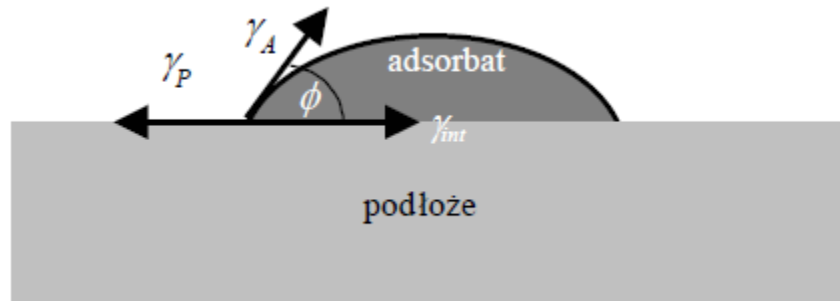
- minimalizacja energii poprzez tworzenie fasetek dla silnie anizotropowych powierzchni



Cu (110)

Wzrost heteroepitaksjalny

Warunek równowagi



$$\gamma_P = \gamma_{\text{int}} + \gamma_A \cos \phi$$

Wzrost heteroepitaksjalny

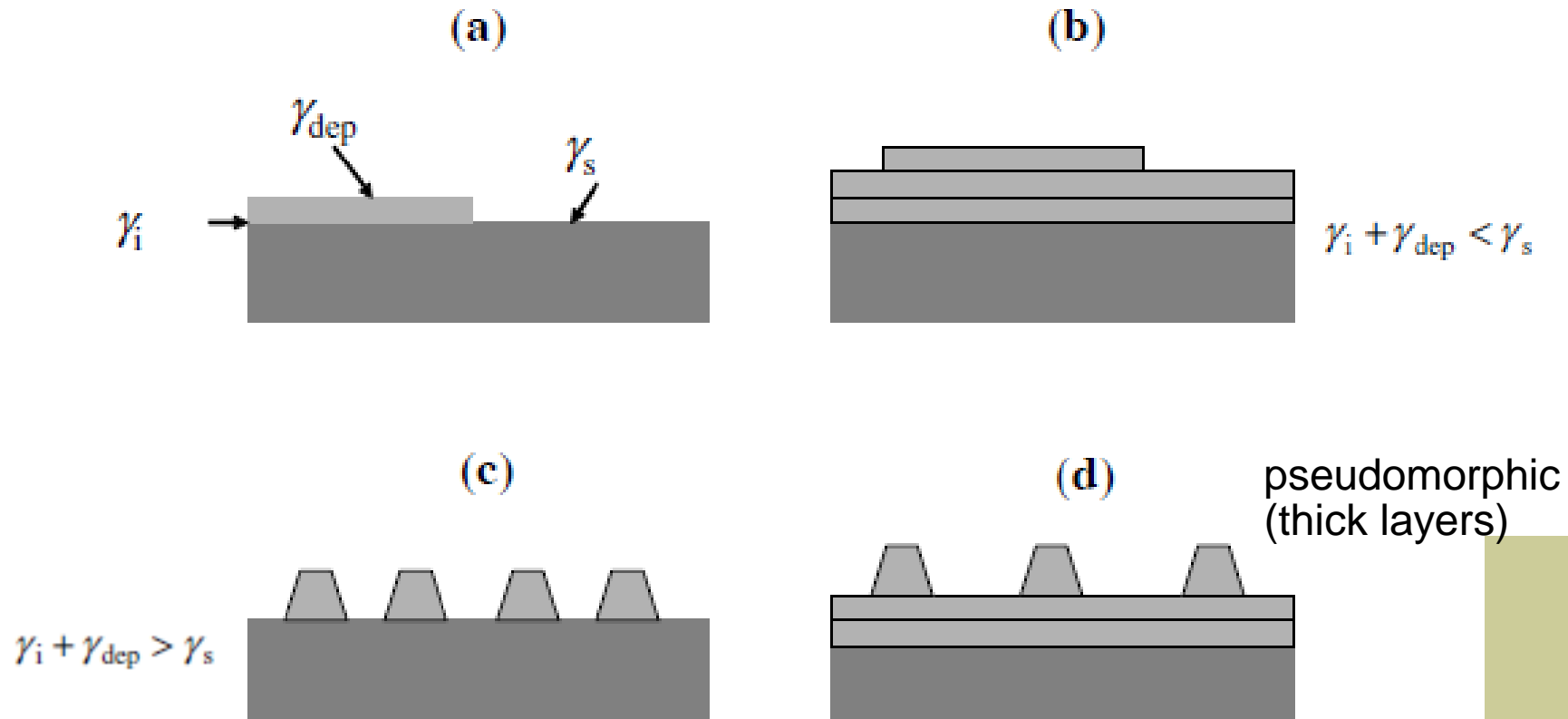


Fig. 4.11. (a) Definition of surface and interface tensions for heteroepitaxial growth; (b) layer-by-layer growth, or *Frank-van-der-Merwe growth*; (c) 3D-cluster or *Vollmer-Weber growth*; (d) growth with one or more wetting layers continued by 3D-cluster growth, known as *Stranski-Krastanov growth*.

Granica szorstkości (roughening transition)

- w niskich temperaturach powierzchnia jest zwykle płaska (jeśli nie liczyć termicznie wzbudzonych defektów)
- w wyższych temperaturach możliwe są większe fluktuacje – prowadzi to do lokalnych różnic w wysokości
- energia swobodna stopnia, β , zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury – ostrza się tępią i fasetki kurczą
- w pewnej temperaturze - *roughening temperature*, T_r , fasetki znikają i pozostają tylko gładkie morfologicznie obiekty



$$T < T_r$$



$$T > T_r$$

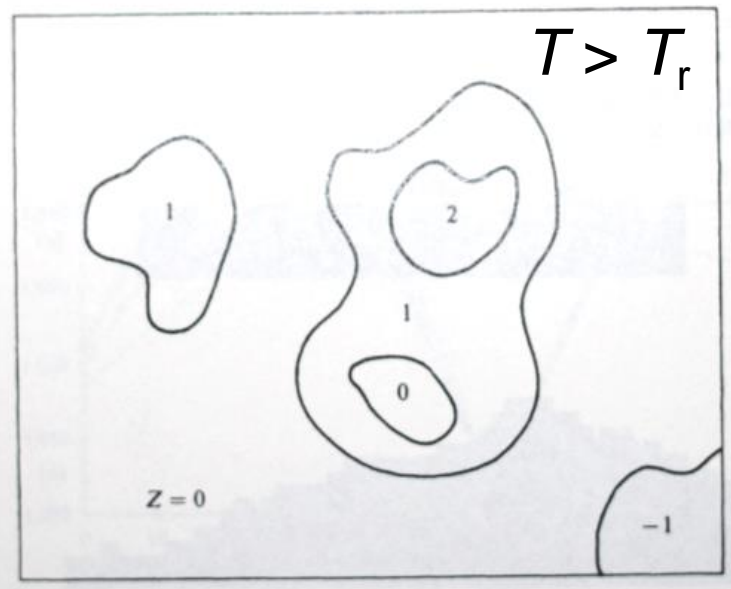
Model solid-on-solid (SOS)

- zbiór oddziałujących kolumn
- J – energia określająca różnicę w wysokości o jedną stałą sieci sąsiadujących kolumn
- w takim przypadku energia swobodna układu wynosi

$$F = U - TS = \frac{L}{a} (J - kT \ln z)$$

długość pętli otaczającej plateau

liczba sąsiadujących kolumn



- poniżej T_r , $L = 0$

Model solid-on-solid (SOS)

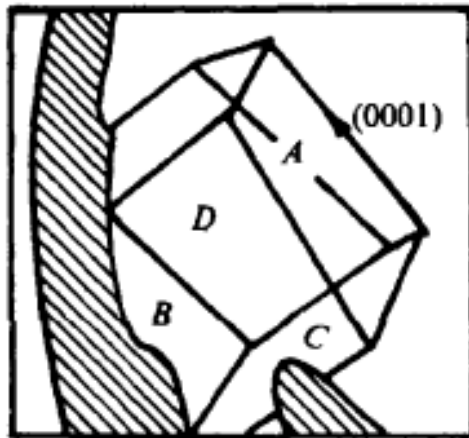
- przejście fazowe – nieciągłość energii swobodnej F
- dla *roughening transition* osobliwość jest bardzo niewielka

$$F \propto \exp\left(-\frac{A}{|T - T_r|^{1/2}}\right)$$

(ale pochodne – termodynamiczne obserwable, są ciągłe)

- przejście da się określić optycznie
- Np. dla ^4He – T_r można oszacować z zależności

- Dla $\gamma =$



0.8 K



0.9 K

Model solid-on-solid (SOS)

S.BALIBAR, C.GUTHMANN nad E.ROLLEY (ENS PARIS)

THE ROUGHENING TRANSITIONS OF HELIUM 4 CRYSTALS

- Lub też badając zależność β (

