

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 4

ТВЕРЬ 2012

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации,
проректор по научной работе Тверского государственного технического университета

В.А. Тихомиров

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. –
364 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0560-4

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2012

© Тверской государственный
университет, 2012

УДК 538.975

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПРОБЛЕМЕ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК

В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Г. Бембель, Д.Н. Соколов
Тверской государственный университет, 170002 Тверь, Садовый переулок, 35
samsonoff@inbox.ru, nsdobnyakov@mail.ru

Аннотация: Проведены расчеты размерной зависимости температур плавления свободной пленки и пленки на твердой подложке на основе полученных ранее соотношений. Сделан вывод о том, что наиболее заметным должен быть размерный эффект плавления пленок, представленных веществами, характеризующимися аномалией плотности, что согласуется с экспериментальными данными для пленок висмута.

Ключевые слова: размерная зависимость, температура плавления, тонкие пленки.

В наших предыдущих работах [1-6] рассматривались термодинамические подходы к проблеме размерной зависимости температуры плавления наночастиц. Данная работа посвящена гораздо более сложной проблеме, связанной с рассмотрением размерного эффекта плавления пленок на твердых поверхностях. Практическая значимость исследований в этой области обуславливаются необходимостью адекватного определения рабочего температурного интервала функционирования активных и пассивных элементов микро- и нанoeлектроники.

Изменение температуры фазового перехода для свободной пленки толщиной h и пленки на подложке можно рассчитать по формулам [7]:

$$\frac{\Delta T}{T_m^{(\infty)}} = \frac{2(\sigma_s - \sigma_l)}{\rho_l^{(\infty)} \lambda_m^{(\infty)} h}, \quad (1)$$

$$\frac{\Delta T}{T_m^{(\infty)}} = \frac{\sigma_s + \sigma_{ss'} - \sigma_l - \sigma_{ls'}}{\rho_l^{(\infty)} \lambda_m^{(\infty)} h}, \quad (2)$$

где $\rho_l^{(\infty)}$ – плотность числа частиц в жидкой фазе, $\lambda_m^{(\infty)}, T_m^{(\infty)}$ – макроскопическая удельная теплота плавления и макроскопическая температура плавления соответственно, σ_s, σ_l – поверхностное натяжение подложки и расплава соответственно, $\sigma_{ss'}$ – межфазное натяжение на границе между кристаллической областью пленки и подложкой, $\sigma_{ls'}$ – межфазное натяжение на границе между расплавом и подложкой, $\Delta T = T_m^{(\infty)} - T_m$. Формула (1) для температуры плавления свободной пленки совпадает с соотношением, опубликованным в монографии [8].

К сожалению, величины $\sigma_{ss'}$ и $\sigma_{ls'}$, фигурирующие в правой части соотношения (2), как правило, не известны. Соответственно надежная

проверка этой формулы затруднительна. Учитывая это, в [7] при учете вклада подложки в величину ΔT за основу было взято выражение (1) и введена поправка, учитывающая силовое поле твердой поверхности через ее одночастичный потенциал $\varphi(z)$, определяемый как энергия атома пленки, находящегося на расстоянии z от подложки.

Таким образом, при переходе от случая свободной пленки к пленке на подложке к правой части соотношения (1) необходимо добавить разность энергий взаимодействия между пленкой и подложкой в твердом и жидком состояниях:

$$\frac{\Delta T}{T_m^{(\infty)}} = \frac{1}{\rho_l^{(\infty)} \lambda_m^{(\infty)} h} \left[2(\sigma_s - \sigma_l) + (\rho_s^{(\infty)} - \rho_l^{(\infty)}) \int_a^h \varphi(z) dz \right]. \quad (3)$$

Здесь a – эффективный диаметр атома пленки, $\rho_s^{(\infty)}$ – плотность числа частиц в твердой фазе.

К сожалению, прямые оценки одночастичного потенциала возможны только для простейших модельных систем, например для леннард-джонсовских систем, а также систем, в которых и подложка и пленка представлены металлами или полупроводниками, не взаимодействующими химическими и не растворяющимися друг в друге. В связи с этим, целесообразно выразить вклад подложки через разность работ адгезии пленки в жидком W_l и в твердом W_s состояниях:

$$(\rho_s^{(\infty)} - \rho_l^{(\infty)}) \int_a^{\infty} \varphi(z) dz = W_l - W_s \approx W_l \left(1 - \frac{\rho_s^{(\infty)}}{\rho_l^{(\infty)}} \right). \quad (4)$$

Работа адгезии жидкой пленки будет равна адгезии жидкости на данной подложке, при этом она связана с равновесным краевым углом смачивания θ_e уравнением Дюпре $\cos \theta_e = 2W_a/W_c = W_a/\sigma_l$, где $W_c = 2\sigma_l$ – работа когезии. С учетом вышеизложенного, соотношение (4) переписывается в виде

$$\frac{\Delta T}{T_m^{(\infty)}} = \frac{1}{\rho_l^{(\infty)} \lambda_m^{(\infty)} h} \left[2(\sigma_s - \sigma_l) + \sigma_l \cos \theta_e \left(1 - \frac{\rho_s^{(\infty)}}{\rho_l^{(\infty)}} \right) \right]. \quad (5)$$

Естественно, что формула (5) также предсказывает уменьшение величины ΔT при $\rho_s^{(\infty)} > \rho_l^{(\infty)}$ и увеличение указанной величины для пленок, представленных аномальными веществами $\rho_s^{(\infty)} < \rho_l^{(\infty)}$. Следует также отметить, что зависимость (5) указывает на наличие взаимосвязи между размерной зависимостью температуры плавления и условиями смачивания подложки расплавом, отвечающим веществу пленки.

На рис. 1 представлены размерные зависимости температуры плавления меди (верхняя кривая) и олова (нижняя кривая), рассчитанные на основе приближения (5), для двух случаев: 1) на твердой подложке, представленной тем же металлом, 2) на углеродной подложке. Экспериментальные данные представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные значения физических величин для меди и олова, используемые при расчетах по формуле (5)

Вещество	$T_m^{(\infty)}, K$	$\rho_s^{(\infty)} \cdot 10^{-5}$	$\rho_l^{(\infty)} \cdot 10^{-5}$	$\lambda_m^{(\infty)}, Дж/моль^{-1}$	$\theta_e^{Me-Me}, град$
		моль·м ⁻³			
<i>Cu</i>	1358 [9]	1,320 [9]	1,250 [9]	13050 [9]	16
<i>Sn</i>	505 [10]	0,605 [10]	0,588 [10]	7080 [10]	15
<i>C</i>	-	1,915 [10]	-	-	-
Вещество	$a, 10^{-10} м$	σ_s	σ_l	$\sigma_{sl}, Дж/м^{-2}$	$\theta_e^{Me-C}, град$
		Дж·м ⁻²			
<i>Cu</i>	2,335	1,720 [10]	1,354 [10]	0,217 [13]	140 [15]
<i>Sn</i>	3,160	0,673 [11]	0,544 [11]	0,084 [14]	153 [16]
<i>C</i>		0,150 [12]	-	-	-

Оценка угла смачивания на границе металл - собственный расплав θ_e^{Me-Me} была произведена на основе уравнения Юнга с учетом вклада автоадсорбции $\Delta\sigma_{sa}$:

$$\cos \theta_e = \frac{\sigma_s - \sigma_{sl} + \Delta\sigma_{sa}}{\sigma_l}, \quad (6)$$

где σ_{sl} – межфазное натяжение на границе металл - собственный расплав. Значения вклада автоадсорбции взяты из работы [17] и составляет для меди и олова $\Delta\sigma_{sa} = 0,203 Дж/м^2$, $\Delta\sigma_{sa} = 0,064 Дж/м^2$ соответственно.

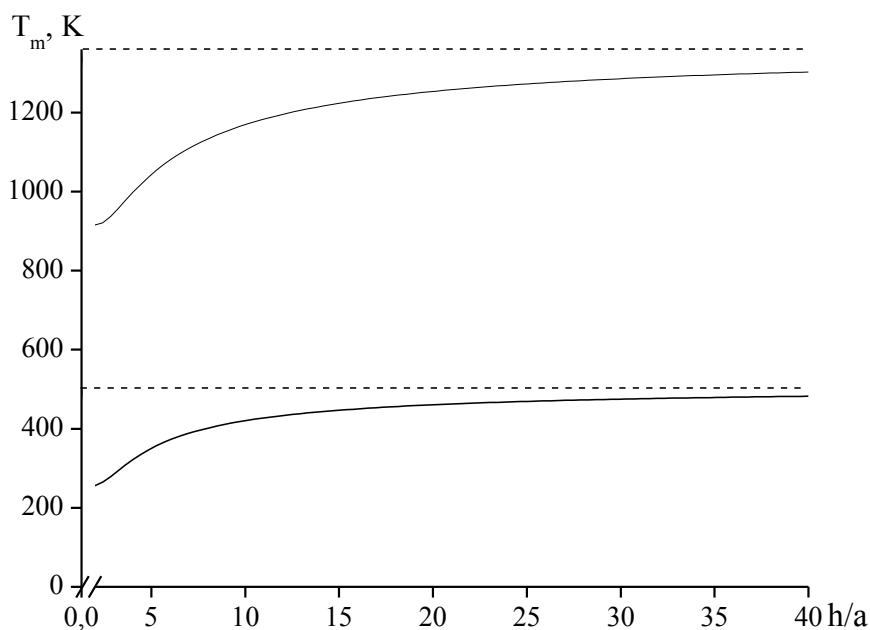


Рис. 1. Размерные зависимости температуры плавления меди (верхняя кривая) и олова (нижняя кривая) на границе с собственным расплавом с учетом наличия скин-слоя олова в $\delta = 1$ нм (пунктир обозначает соответствующее экспериментальное макроскопическое значение температуры плавления)

Отметим, что вид размерных зависимостей температуры плавления для меди и олова на углеродной подложке существенно различается (см. рис. 2). По-видимому, эффект увеличения температуры плавления меди на углеродной подложке при уменьшении толщины пленки прежде всего связан с существенной разницей между значениями поверхностного натяжения меди и углерода (см. Таблицу 1). В дальнейшем необходимо будет проанализировать имеющиеся экспериментальные данные по размерной зависимости температуры плавления для подобного рода систем.

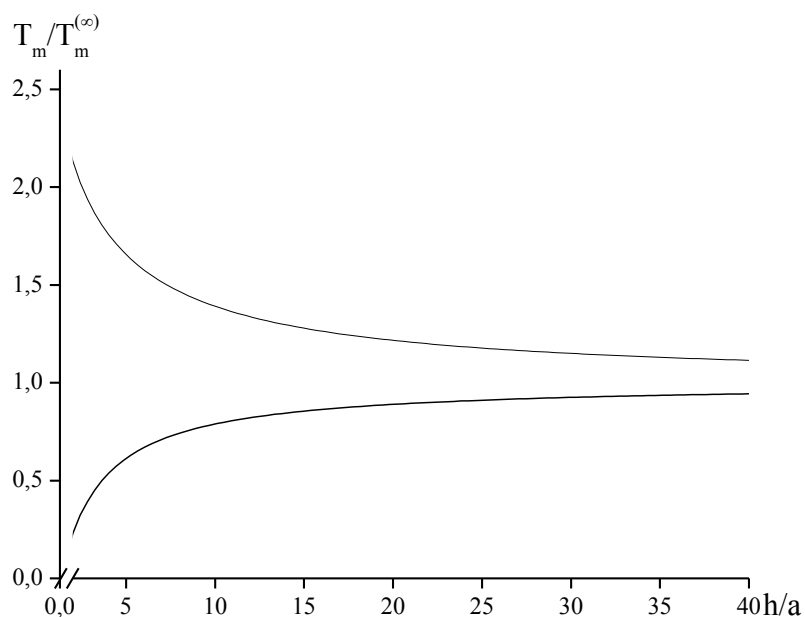


Рис. 2. Размерные зависимости температуры плавления меди и олова на углеродной подложке

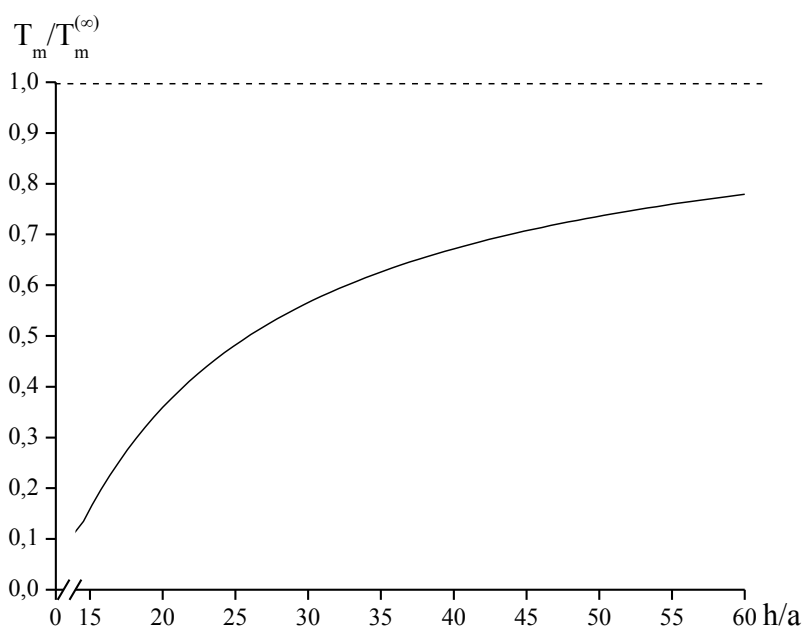


Рис. 3. Размерная зависимость температуры плавления в системе олово-медь

Особый интерес представляет рассмотрение случая контакта расплава легкоплавкого металла (на примере олова) с твердым тугоплавким металлом (медь). Нами была получена соответствующая размерная зависимость температуры плавления (см. рис. 3). Экспериментальные данные по значению контактного угла смачивания на границе олово-медь взяты из работы [18]: $\theta_e^{Sn-Cu} = 31$ град.

Заметим, что для корректного определения размерной зависимости температуры плавления пленок, используя соотношение (5) необходимо учитывать, соответствующие размерные эффекты для поверхностного натяжения подложки и расплава (подробный анализ данной проблемы приведен в частности в наших работах [19-26]), а также для удельной теплоты плавления. Размерной зависимостью ρ_l в данном случае мы пренебрегаем (см. например [27,28]). В расчетах, приведенных на рис. 1-3 описанные выше размерные эффекты учтены. К сожалению, современные экспериментальные данные по размерному эффекту плавления пленок является весьма скудными, что затрудняет проверку выдвинутых в данной работе гипотез, в частности гипотеза о том, что средняя плотность пленки в твердом состоянии обычно должна быть ниже, чем плотность соответствующей жидкой пленки.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы и грантов РФФИ (проекты № 12-03-31593, № 11-02-58003 p_сибирь_a).

Библиографический список:

1. **Самсонов, В.М.** Термодинамическая модель кристаллизации и плавления малой частицы / В.М. Самсонов, О.А. Мальков // Расплавы. – 2005. – № 2. – С. 71-79.
2. **Самсонов, В.М.** Зависимость температуры плавления нанокристаллов от их размера / В.М. Самсонов, В.В. Дронников, О.А. Мальков // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78. – №7. – С. 1203-1207.
3. **Samsonov, V.M.** Thermodynamic model of crystallization and melting of small particles / V.M. Samsonov, O.A. Malkov // Central European Journal of Physics. – 2004. – № 1. – P. 1-14.
4. **Сдобняков, Н.Ю.** О размерной зависимости температуры плавления наночастиц / Н. Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – Т. 72. – № 10. – С. 1448-1450.
5. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Т.Ю. Зыков, А.С. Антонов // Расплавы. – 2012. – №5. – С. 88-94.
6. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, С.В. Репчак, В.М. Самсонов,

- А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин, Д.Н. Соколов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – №5. – С. 109-112.
7. **Самсонов, В.М.** Термодинамический подход к проблеме размерной зависимости температуры плавления тонких пленок / В.М. Самсонов, М.В. Самсонов // Одиннадцатый международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА-11)»: Труды симпозиума. Т. 2, Ростов-на-Дону – пос. Лоо (10-15 сентября 2008), Т. 2. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2008. – С.153-156.
8. **Гладких, Н.Т.** Понижение температуры плавления тонких пленок висмута на различных подложках / Н.Т. Гладких, Р.И. Зайчик, В.П. Лебедев, Л.С. Палатник, В.И. Хоткевич. В кн.: Поверхностная диффузия и растекание. – М.: Наука, 1969. – С. 222.
9. **Kai, H.Y.** Nanocrystalline materials. A study of their preparation and characterization: PhD Thesis / H.Y. Kai, – Netherlands. Amsterdam: Universiteit van Amsterdam, 1993. – 113 p.
10. Физические величины. Справочник / под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
11. **Миссол, В.** Поверхностная энергия раздела фаз в металлах / В. Миссол. – М.: Metallurgia, 1978. – 235 с.
12. **Гладких, Н.Т.** Размерный эффект при смачивании островковыми конденсатами металлов свободных углеродных пленок / Н.Т. Гладких, В.И. Ларин, С.В. Дукаров. В сб.: Адгезия расплавов и пайка материалов. – Киев: Наукова Думка, 1987. – № 19. – С. 36-42.
13. **Дигилов, Р.М.** Измерение поверхностного натяжения тугоплавких металлов в твердом состоянии / Р.М. Дигилов, С.Н. Задумкин, В.К. Кумыков, Х.Б. Хоконов // Физика металлов и металловедение. – 1976. – Т. 41. – Вып. 5. – Р. 979-982.
14. **Mondolfo, L.F.** Interfacial energies in low melting point metals / L.F. Mondolfo, N.L. Parisi, G.J. Kardys // Material Science and Engineering. – 1984-1985. – V. 68. – № 2. – P. 249-266.
15. **Костиков, В.И.** Гидродинамика пористых графитов / В.И. Костиков, Г.В. Белов. – М.: Metallurgia, 1988. – 208 с.
16. **Гладких, Н.Т.** Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь; под ред. Н.Т. Гладких. – Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2004. – С. 98.
17. **Яковлев, В.М.** Об учете вклада автоадсорбции при оценках межфазной энергии в системе твердый металл – собственный расплав / В.М. Яковлев, А.И. Крестелев // Письма в журнал технической физики. – 1998. – Т. 24. – № 5. – С. 81-83.
18. **Дохов, М.П.** О межфазной энергии твердое тело-расплав разнородных металлов / М.П. Дохов // Письма в журнал технической физики. – 1996. – Т. 22. – №. 12. – С. 25-28.
19. **Сдобняков, Н.Ю.** Размерная зависимость поверхностного натяжения наночастиц и проблема их термодинамической устойчивости: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 14.10.2003 / Николай Юрьевич Сдобняков. – Тверь: ТвГУ, 2003. – 217 с.
20. **Самсонов, В.М.** О поверхностном натяжении малых объектов / В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Н.Ю. Сдобняков // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – № 10. – С.267-271.
21. **Bazulev, A.N.** Thermodynamic perturbation theory calculations of interphase tension in small objects / A.N. Bazulev, V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2002. – V. 76 – № 11. – P. 1872-1876.
22. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование размерной зависимости поверхностного натяжения твердых наночастиц на основе термодинамической теории возмущений /

- Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов // Известия ВУЗов: Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46. – Вып. 5. – С. 90-94.
23. **Samsonov, V.M.** Surface Tension in Small Droplets and Nanocrystals / V.M. Samsonov, A.N. Bazulev, N.Yu. Sdobnyakov // Journal of Physical Chemistry. – 2003. – V. 77. – Suppl. 1. – P. 158-161.
24. **Самсонов, В.М.** О линейной формуле Русанова для поверхностного натяжения малых объектов / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Н. Базулев // Доклады Академии Наук. – 2003. – Т. 389. – № 2. – С. 211-213.
25. **Сдобняков, Н.Ю.** Размерная зависимость термодинамических характеристик нанокапель / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Конденсированные среды и межфазные границы. – Воронеж: Изд-во ВГУ. – 2007. – Т. 9. – № 2. – С. 156-160.
26. **Сдобняков, Н.Ю.** О поверхностном натяжении нанокристаллов различной природы / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Конденсированные среды и межфазные границы. – Воронеж: Изд-во ВГУ. – 2007. – Т. 9. – № 3. – С. 250-255.
27. **Алымов, М.И.** Влияние размерных факторов на температуру плавления и поверхностное натяжение ультрадисперсных частиц / М.И. Алымов, М.Х. Шорохов // Металлы. – 1999. – № 2. – С. 29-31.
28. **Алымов, М.И.** Влияние размера зерна на плотность объемных нанокристаллических материалов / М.И. Алымов, А.Б. Анкудинов, К.Н. Агафонов и др. // Металлы. – 2009. – № 3. – С. 95-98.