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

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 8

ТВЕРЬ 2016

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензент сборника:
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование статей осуществляется на основания Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru

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, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2
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 общей 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 978-5-7609-1161-2
ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2016
© Тверской государственный университет, 2016

УДК 539.216.2:532.614:546.302

РАЗМЕРНАЯ И КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л.П. Арефьева[1], И.Г. Шебзухова[2]
[1] *ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»*
355009, Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1
[2] *ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет»*
360004, КБР, Нальчик, ул. Чернышевского, д. 175
Ludmilochka529@mail.ru, Irina.Shebzukhova@mail.ru

Аннотация: Показано, что модифицированный электронно-статистический метод хорошо передает размерную и концентрационную зависимости поверхностной энергии тонких пленок сплавов переходных металлов. Энергия связи кристаллической решетки сплавов оценивалась на основе термодинамической модели.
Ключевые слова: поверхностная энергия, концентрационная зависимость, тонкие пленки.

Как известно, при переходе от объемных тел к низкоразмерным структурам многие физико-химические свойства резко изменяются [1-7]. Поверхностная энергия является важнейшей характеристикой наноразмерных систем, знание которой необходимо для описания поведения отдельных нанообъектов или их ансамблей [1].

Оценить размерные эффекты различных свойств металлов и их сплавов, исходя из первых принципов, достаточно сложно и возможности подобных расчетов на сегодняшний день ограничены [1]. При характерных размерах нанообъектов, превышающих $1{,}5$ нм, описание изменения поверхностных свойств возможно в рамках термодинамического подхода. Именно при таких размерах еще возможно с точки зрения термодинамики разделение свободной энергии на объемную и поверхностную составляющие с учетом размерных зависимостей.

В данной работе мы исследовали концентрационную зависимость поверхностной энергии сплавов золото-серебро, $\gamma-$уран-ниобий. Данные сплавы образуют непрерывный ряд твердых растворов, для которых справедливо правило Вегарда [8,9].

Для расчета энергии связи сплава нами на основании работы [10] была построена следующая модель. Принималось, что кристаллы металла-растворителя Me_A, содержат N_0 атомов, число внешних электронов в которых равно Z_A. Общее число валентных электронов в кристалле будет равно $N_0 Z_A$. При замещении N'_A атомов металла растворителя A таким же количеством $N_B = N'_A$ атомов второго компонента B с числом валентных электронов Z_B, общее число электронов в растворе при том же количестве

атомов в кристалле N_0 будет равно $N_0 Z_P$, где Z_P – среднее число электронов на атом раствора.

После несложных преобразований получаем уравнение, связывающее число внешних электронов компонентов A и B, среднее число электронов в растворе с атомной концентрацией X_B компоненты B

$$1 = (1 - X_B)\frac{Z_A}{Z_p} + X_B \frac{Z_B}{Z_p}, \quad (1)$$

в котором слагаемые в правой части и определяют относительное число электронов компонентов A и B, приходящихся на один атом раствора.

При расчетах теплоты растворения данного компонента в решетке металла, принималось, что растворенные атомы распределены в объёме кристалла относительно равномерно, в то время как делокализованные электроны распределяются в пределах кристаллической решетки с неодинаковой плотностью, зависящей от электронного строения атомов растворителя и растворенного компонента. В случае существенного их различия происходит перераспределение делокализованных электронов, обеспечивающее достижение нейтральности электрического поля кристалла при сохранении общей концентрации электронов в растворе на среднем уровне Z_p.

Исходя из описанных модельных представлений, с целью упрощения расчетов, принимаем, что величина теплоты испарения H_{iev} для каждого элемента характеризует энергию связи, отнесенную к одному атому с числом валентных электронов Z_i.

В случае образования твердого раствора замещения с концентрацией компонентов $(1 - X_B)$ и X_B энергию связи в расчете на один атом раствора выразим через электронную концентрацию компонентов A и B в растворе в виде:

$$H_{iev} = (1 - X_B)\frac{Z_A}{Z_P} H_{iev}^A + X_B \frac{Z_B}{Z_P} H_{iev}^B. \quad (2)$$

В случае образования идеального твердого раствора замещения энергия связи выражается:

$$H_{iev}^{id} = (1 - X_B) H_{iev}^A + X_B H_{iev}^B. \quad (3)$$

Теплота смешения раствора:

$$\Delta H_{comp} = H_{iev} - H_{iev}^{id}. \quad (4)$$

Энергия решетки:

$$W = (1 - X_B) W(r_A) + X_B W(r_B) + \Delta H_{comp}, \quad (5)$$

где энергии связи решеток A и B компонентов $W(r_A)$ и $W(r_B)$ рассчитывается по экспериментальным данным теплоты сублимации и энергии ионизации.

По выражению (5) оценена энергия связи кристаллической решетки сплавов во всем концентрационном интервале (см. рис. 1). На графике энергии связи сплава, $\gamma - U_{1-x}Nb_x$ имеется плавный минимум, появляющийся из-за большой разности числа валентных электронов металлов. На графике $Au_{1-x}\mathrm{Ag}_x$ такого минимума нет, так как число валентных электронов золота и серебра одинаково.

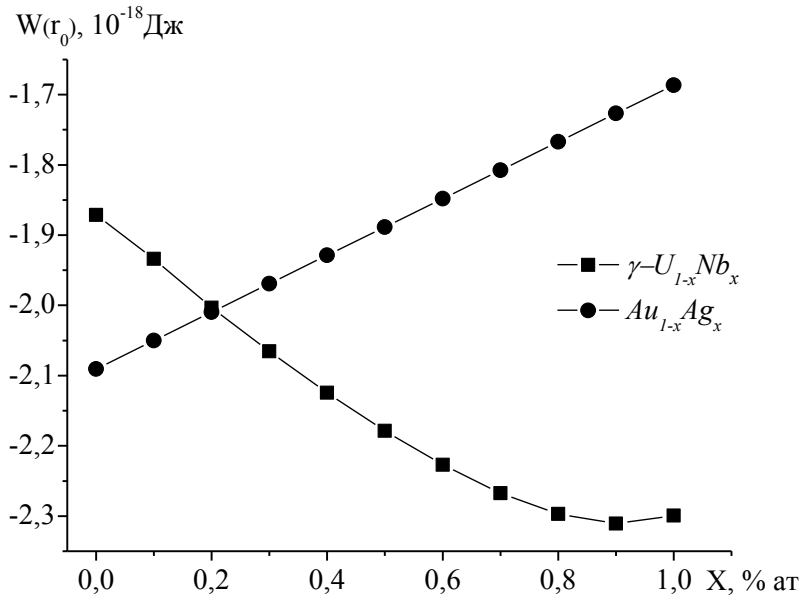


Рис. 1. Концентрационная зависимость энергии связи сплавов $\gamma - U_{1-x}Nb_x$ и $Au_{1-x}\mathrm{Ag}_x$.

Размерную зависимость поверхностной энергии граней кристаллов сплавов на основе переходных металлов рассчитывали в рамках модифицированного электронно-статистического метода [11-13].

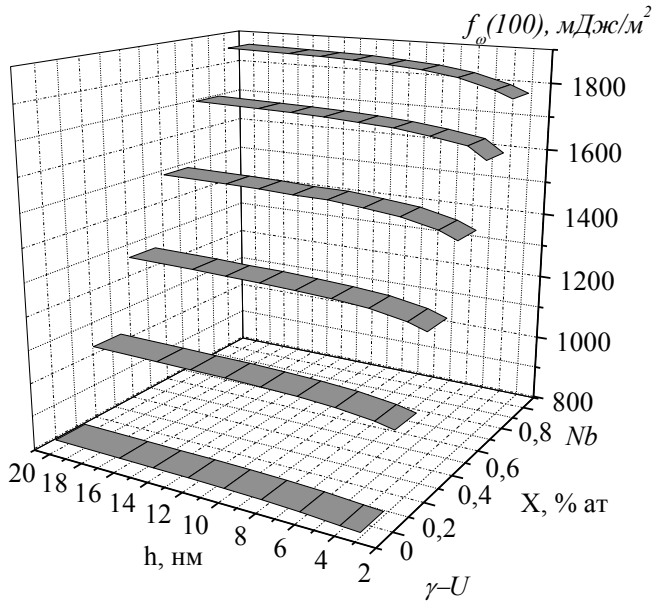
Используя термодинамическое определение Гиббса для поверхностной энергии металла на границе с вакуумом [11], поверхностная энергия грани (hkl) сплава при температуре T

$$f_\omega(hkl) = f_\omega^i(hkl) + f_\omega^e(hkl) + \Delta f_\omega^{(iT)}(hkl). \qquad (6)$$

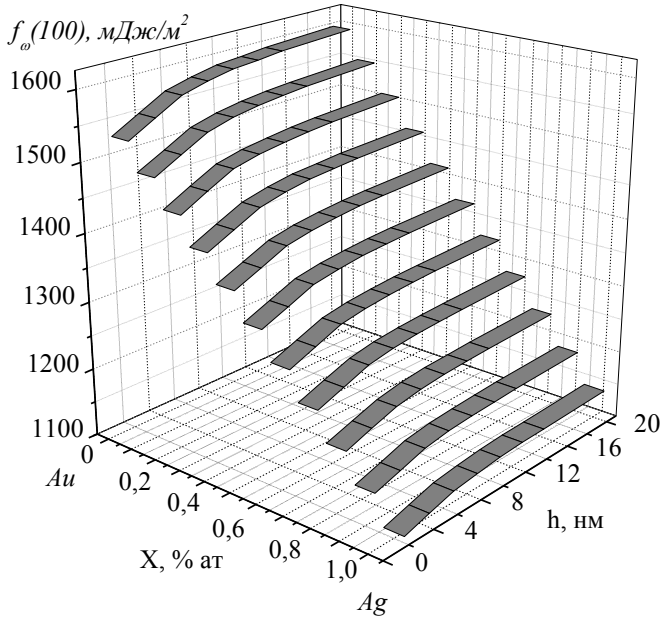
Для оценки внутреннего, внешнего и температурного вкладов, а также осцилляционной, дисперсионной и поляризационной поправок, мы использовали выражения, ранее полученные в работах [11-13] для случая чистых металлов. Так как большинство сплавов не являются идеальными, энергию связи решетки мы рассчитывали с учетом выражения (5).

Зависимость поверхностной энергии трех основных кристаллических граней сплавов от атомной концентрации компонента B нелинейна (см. рис. 2). При увеличении концентрации ниобия в сплаве $\gamma - U_{1-x}Nb_x$ значения поверхностной энергии граней увеличиваются нелинейно, что согласуется с изменением энергии связи сплава при изменении

концентрации компонентов (см. рис. 2 а). Такая же картина наблюдается и в случае сплава $Au_{1-x}\mathrm{Ag}_x$ (см. рис. 2 б).



а)



б)

Рис. 2. Концентрационная зависимость поверхностной энергии тонких пленок сплавов $\gamma-U_{1-x}Nb_x$ (а) и $Au_{1-x}\mathrm{Ag}_x$ (б) для грани (100).

Величина поверхностной энергии граней ориентированной пленки сплава толщиной 3 нм составляет около 95 % от поверхностной энергии

граней массивного образца. Размерная зависимость поверхностной энергии более ярко выражена для граней (100) (см. рис. 2).

Заключение

1. Предложена методика оценки энергии связи кристаллической решетки сплавов переходных металлов. Согласно расчетам, энергия связи кристаллической решетки сплавов в зависимости от концентрации компонентов изменяется нелинейно.

2. Модифицированный электронно-статистический метод применен для оценки поверхностной энергии тонких пленок сплавов на основе переходных металлов. Показано, что данный метод адекватно передает размерную зависимость поверхностной энергии тонких пленок металлов с ГЦК и ОЦК структурами на границе с вакуумом. Мольные значения поверхностной энергии граней тонких пленок сплавов подчиняются правилу Браве.

3. Величина температурного вклада в поверхностную энергию тонких пленок сплавов $Au_{1-x}\mathrm{Ag}_x$ и $\gamma-U_{1-x}Nb_x$, обусловленного ионной компонентой металла, на два порядка больше вклада, получаемого за счет температурного размытия уровня Ферми. Температурный вклад в поверхностную энергию анизотропен.

4. Рассчитанные нами значения поверхностной энергии тонких пленок сплавов на основе переходных металлов коррелируют с результатами расчетов поверхностной энергии граней массивных кристаллов, выполненных LMTO – методом [14] и методом погруженного атома [15, 16]. Наблюдается хорошее согласие наших среднестатистических результатов со справочными экспериментальными данными для твердых и жидких металлов [17].

Библиографический список:

1. **Гладких, Н.Т.** Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь, В.И. Ларин, В.Н. Сухов, С.И. Богатыренко; под. ред. Н.Т. Гладких. – Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. – 276 с.
2. **Андриевский, Р.А.** Прочность наноструктур / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179. – № 4. – С. 337-358.
3. **Малыгин, Г.А.** Прочность и пластичность нанокристаллических материалов и наноразмерных кристаллов // Успехи физических наук. – 2011. – Т. 181. – № 11. – С. 1129-1156.
4. **Lu**, **H.M.** Size-dependent surface energies of nanocrystals / H.M. Lu, Q. Jiang // Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – V. 108. – № 18. – P. 5617-5619.
5. **Sambles, J.R.** An electron microscope study of evaporating small particles: The Kelvin equation for liquid lead and the mean surface energy of solid silver / J.R. Sambles,

L.M. Skinner, N.D. Lisgarten// Proceedings of the Royal Society A. – 1971. – V. 318. – I. 1558. – P. 507-522.
6. **Johnson, K.L.** Surface energy and the contact of elastic solids / K.L. Johnson, K. Kendall, A.D. Roberts // Proceedings of the Royal Society A. – 1971. – V. 324. – I. 1558. – P. 301-313.
7. **Коротков, П.К.** Поверхностная энергия и температура плавления малоразмерных фаз металлических систем: автореферат дисс…канд. физ.-мат.наук : 01.04.07 / Коротков Павел Константинович. – Нальчик: КБГУ, 2010. – 135 с.
8. **Лякишев, Н.П.** Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. / Н.П. Лякишев, О.А. Банных, Л.Л. Рохлин и др.; под общей редакцией Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение. 1996. – Т. 1. – 992 с.
9. **Лякишев, Н.П.** Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. / Н.П. Лякишев, О.А. Банных, Л.Л. Рохлин и др.; под общей редакцией Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – Т. 3. – Книга 1. – 872 с.
10. **Ткаченко, К.И.** Определение термодинамических параметров твердых растворов на основе железа / К.И. Ткаченко, В.И. Мирошниченко, Н.В. Ткаченко // Вісник Приазовського державного технічного університету. Серія: Технічні науки. – 2010. – Вип. 20. – С. 139-143.
11. **Шебзухова, И.Г.** Размерная зависимость поверхностной энергии тонких пленок кадмия / И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева, Х.Б. Хоконов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 10. – С. 1262-1264.
12. **Шебзухова, И.Г.** Поверхностная энергия тонких пленок родия и палладия / И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Физика». – 2013. – Вып. 21. – С.40-48.
13. **Арефьева, Л.П.** Температурный вклад в межфазную энергию на границе контакта низкоразмерных металлических систем с различными средами / Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. – С. 20-28.
14. **Vitos, L.** The surface energy of metals / L. Vitos, A.V. Ruban, U.L. Skriver, J. Kollar // Surface Science. – 1998. – V. 411. – I. 1-2. – P. 186-202.
15. **Zhang, J-M.,** Calculation of the surface energy of fcc metals with modified embedded-atom method / J.M. Zhang, F. Ma, K.W. Xu // Applied Surface Science. – 2004. – V. 229. – I. 1-4. – P. 34-42.
16. **Zhang, J.M.** Calculation of the surface energy of bcc metals by using the modified embedded-atom method / J.M. Zhang, F. Ma, K.W. Xu // Surface and Interface Analysis. – 2006. – V. 35. – I. 8. – P. 662-666.
17. Свойства элементов. Справочник / под общей ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.