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 9

ТВЕРЬ 2017

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

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании 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, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

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 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 539.3:544.72

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТАНТАЛА И НИОБИЯ ПРИ ОДНООСНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Л.П. Арефьева¹, И.Г. Шебзухова²

¹ФБГОУ ВО «Донской государственный технический университет»
344000, Россия, Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1

²ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
Ludmilochka529@mail.ru, Irina.Shebzukhova@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.032

Аннотация: Качественно описана зависимость поверхностной энергии тонких металлических пленок от одноосной деформации сжатия и растяжения. Расчеты проведены электронно-статистическим методом для пленок ниобия и тантала. Показано влияние деформации на ход электронной плотности системы, координату границы Гиббса. Установлено, что поверхностная энергия граней при одноосной деформации изменяется слабо нелинейно.

Ключевые слова: *поверхностная энергия, тонкие пленки, одноосная деформация, модифицированный электронно-статистический метод*

Поверхностные свойства металлических кристаллов, в том числе поверхностная энергия, чувствительны к деформации [1]. Поверхностная энергия вместе с поверхностным натяжением и поверхностным напряжением кристалла определяет поверхностную активность. В свою очередь от поверхностной активности металла зависят процессы адсорбции, десорбции, адгезии и т.д. Следовательно, моделирование влияния упругой деформации на величину поверхностной энергии представляет собой актуальную задачу.

С другой стороны, по мере развития нано- и микросистемной техники все более актуальным становится вопрос стабильности тонких пленок на подложке. В процессе синтеза в тонких пленках развиваются сильные напряжения, возникающие из-за различия характеристик материалов пленки и подложки, а также вызванные химическими реакциями на поверхности контакта и фазовыми превращениями. Под действием приложенных напряжений происходит деформация пленки, определяемая, в том числе, и поверхностными характеристиками системы «пленка-подложка» [1-6].

В данной работе модифицированный электронно-статистический метод [7, 8] применен для оценки зависимости поверхностной энергии монокристаллов и тонких пленок переходных металлов от упругой деформации кристаллической решетки. Поликристалл и тонкую пленку рассматриваем как совокупность конечного числа простых кристаллов. Задача описания поверхностных свойств поликристалла или тонкой пленки, как показано в [1], качественно сводится к расчету растяжения или

сжатия отдельного монокристалла.

Пусть имеем металлический кристалл с ОЦК структурой и ребром a элементарной ячейки (см. рис. 1). В недеформированном состоянии все грани кристалла эквивалентны. Упругую деформацию u_{xx} вдоль оси x будем считать заданной. Тогда четыре грани остаются эквивалентными друг другу, но становятся неэквивалентными двум торцам.

Рис. 1. Качественная схема деформации элементарной ячейки.

Выразим электронную плотность и потенциал металлического кристалла через линейную деформацию. Объем ячейки Вигнера-Зейтца Ω для ОЦК $\frac{1}{2}a^3$. Одноосное напряжение, приложенное к кристаллу, изменяет форму сферических ячеек Вигнера-Зейтца на эллипсоидальную. Стороны элементарного параллелепипеда при деформации u_{xx} вдоль оси x для кубических структур можно выразить через a и коэффициент Пуассона ν :

$$a_x = a_0(1 + u_{xx}), \quad (1)$$

$$a_y = a_z = a_0(1 + u_{zz}) = a_0(1 - \nu u_{xx}). \quad (2)$$

Объем эквивалентного сфероида для ячейки Вигнера-Зейтца для ОЦК структуры

$$\Omega_x = \frac{2}{3} \pi a_x a_y^2 = \frac{2}{3} \pi a_0^3 (1 + u_{xx})(1 - \nu u_{xx})^2 = \Omega (1 + u_{xx})(1 - \nu u_{xx})^2. \quad (3)$$

Электронная плотность $\rho(x)$ и потенциал $V(x)$ вблизи границы раздела деформированный монокристалл – вакуум и пленка – вакуум в приближении Томаса - Ферми можно выразить через электронную плотность и потенциал бесконечного недеформированного кристалла:

$$\rho_{Hx}(\varepsilon) = \lambda \rho_x(\infty) \chi^{3/2}(\varepsilon) = \rho_x(\infty) \chi^{3/2}(\varepsilon) = \frac{\lambda \rho(\infty) \chi^{3/2}(\varepsilon)}{(1 + u_{xx})(1 - \nu u_{xx})^2}, \quad (4)$$

$$V_{Hx}(\varepsilon) = V_{Hx}\chi(\varepsilon) = \lambda^{2/3}V_{ix}\chi(\varepsilon) = \frac{\lambda^{2/3}V_i \cdot \chi(\varepsilon)}{(1+u_{xx})^{2/3}(1-\nu u_{xx})^{4/3}}. \quad (5)$$

Здесь $\rho_x(\infty)$ и V_{ix} – электронная плотность и потенциал Ферми деформированного металлического кристалла, $\rho_x(H)$ и V_{Hx} – электронная плотность и потенциал Ферми деформированной тонкой пленки металла, λ – безразмерный коэффициент.

Коэффициент λ находим из условия электронейтральности на границе раздела. Коэффициент λ имеет слабо нелинейный характер зависимости от толщины пленки и от величины упругой одноосной деформации. При предельном переходе $\lambda=1$ выражения для электронной плотности и потенциала деформированных монокристалла и пленки совпадают. При деформации $u_{xx}=0$ выражения (4) и (5) переходят в выражения для случаев кристалл – пленка и далее кристалл – вакуум.

Решения безразмерных уравнений Томаса-Ферми в случае деформированной поверхности выражаются функциями, приведенными в работе [9].

Упругая одноосная деформация существенно влияет на ход электронной плотности тонких пленок. Установлено, что электронная плотность при деформации сжатия возрастает по сравнению с недеформированной пленкой той же толщины. При растяжении тонкой пленки электронная плотность снижается. При этом следует отметить, что деформация растяжения оказывает меньшее влияние на ход электронной плотности, чем деформация сжатия.

При сжатии металлического макрокристалла, электронная плотность повышается, и ее ход становится менее пологим, что согласуется с полученными в модели стабилизированного «желе» данными для алюминия, никеля, меди, золота и титана [1, 4].

Зависимость координаты гиббсовой поверхности раздела от величины упругой деформации показана на рис. 2 для пленок тантала и ниобия толщиной 2 нм. Как показывают графики, координата границы Гиббса тонкой пленки линейно зависит от упругой деформации u_{xx} : уменьшается при сжатии и увеличивается при растяжении. То есть при растяжении граница Гиббса медленно сдвигается в сторону физической границы раздела фаз.

При увеличении толщины пленки до 10 нм координата гиббсовой поверхности численно совпадает с координатой ε_f случая для недеформированного кристалла.

Свободную поверхностную энергию на границе металл – вакуум для случая деформированной ячейки находили в виде суммы внутреннего и внешнего вкладов при 0 К.

Вклады в поверхностную энергию переходных металлов рассчитывались по выражениям из [9] с учетом упругой деформации, включая все виды электронного, ионного и электрон-ионного взаимодействий. Величина деформации выбиралась для каждого металла индивидуально в зависимости от его упругих свойств [10, 11]. Для ниобия в интервале от $-0,0022$ до $0,0022$, для тантала от $-0,0015$ до $0,0015$. Использовался «поликристаллический» коэффициент Пуассона.

При оценке поверхностной энергии деформированного поликристалла предполагалось, что поверхность кристалла не имеет шероховатостей и дефектов.

Рис. 2. Зависимость координаты границы Гиббса от величины упругой одноосной деформации тонкой металлической пленки (1 – ниобий, 2 – тантал).

Результаты расчетов поверхностной энергии кристаллических граней приведены на рис. 3 и 4 на примере тонких пленок тантала и ниобия. Как видно из рис. 3 и 4, кривые 1 и 2, 3 и 4 пересекаются в точке $u_{xx} = 0$, так как в отсутствие деформации грани (100) и (001), (110) и (011) идентичны. Поверхностная энергия граней (001), (011) и (111) ниобия и тантала при $u_{xx} < 0$ уменьшается $\left(\frac{df_{\omega}}{du_{xx}} < 0\right)$ и увеличивается при $u_{xx} > 0$ $\left(\frac{df_{\omega}}{du_{xx}} > 0\right)$. Для граней (100) и (110), наоборот, при $u_{xx} < 0$ происходит увеличение поверхностной энергии $\left(\frac{df_{\omega}}{du_{xx}} > 0\right)$ и при $u_{xx} > 0$ – ее уменьшение $\left(\frac{df_{\omega}}{du_{xx}} < 0\right)$.

Изменение поверхностной энергии граней ниобия и тантала происходит в малом интервале значения, порядка единиц мДж/м².

Рис. 3. Поверхностная энергия тонкой пленки ниобия толщиной 2 нм при упругой одноосной деформации: 1 – $f_{\omega}(011)$, 2 – $f_{\omega}(110)$, 3 – $f_{\omega}(001)$, 4 – $f_{\omega}(100)$, 5 – $f_{\omega}(111)$.

Рис. 4. Поверхностная энергия тонкой пленки тантала толщиной 2 нм при упругой одноосной деформации: 1 – $f_{\omega}(011)$, 2 – $f_{\omega}(110)$, 3 – $f_{\omega}(001)$, 4 – $f_{\omega}(100)$, 5 – $f_{\omega}(111)$.

Одноосная упругая деформация не влияет на характер размерной зависимости поверхностной энергии металлов. Данная зависимость имеет нелинейный вид и аппроксимируется полиномиальной функцией шестого порядка (при $R^2 = 1$):

$$f_{\omega}^{(0)}(h) = -ah^6 + bh^5 - ch^4 + dh^3 - gh^2 + jh + k. \quad (6)$$

В данном выражении a, b, c, d, g, j, k – действительные числа.

Электронно-статистическим методом проведено последовательное описание влияния одноосной упругой деформации на величину и соотношение поверхностной энергии граней тонких пленок d – металлов с ОЦК структурой. Показано, что при одноосном растяжении/сжатии происходит нелинейное изменение поверхностной энергии граней. Размерная зависимость поверхностной энергии имеет тот же вид, что и в отсутствии деформации [7, 8], и согласуется с экспериментальными и теоретическими данными, приведенными в работе [12].

Однако, наличие на поверхности реального кристалла одномерных и двумерных дефектов, являющихся центрами кристаллизации, существенно изменяет свойства тонких пленок [13,14] и, следовательно, зависимость поверхностных свойств от деформации растяжения/сжатия может измениться.

Библиографический список:

1. **Погосов, В.В.** Введение в физику зарядовых и размерных эффектов: поверхность, кластеры, низкоразмерные системы. – М.: Физматлит, 2006. – 328 с.
2. **Thompson, C.V.** Stress and grain growth in thin films / C.V. Thompson, R. Carel // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. – 1996. – V. 44. – I. 5. – P. 657-673.
3. **Шугуров, А.Р.** Механизмы периодической деформации системы «пленка-подложка» под действием сжимающих напряжений / А.Р. Шугуров, А.В. Панин // *Физическая мезомеханика*. – 2009. – Т. 12. – № 3. – С. 23-32.
4. **Kiejna, A.** Simple theory of elastically deformed metals: Surface energy, stress, and work function / A. Kiejna, V.V. Pogosov // *Physical Review B*. – 2000. – V. 62. – I. 15. – P. 10445-10450.
5. **Janssen, G.C.A.M.** Tensile stress in hard metal films / G.C.A.M. Janssen, A.J. Dammer, V.G.M. Sivel, W.R. Wang // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 83. – I. 16. – P. 3287-3290.
6. **Малыгин, Г.А.** Прочность и пластичность нанокристаллических материалов и наноразмерных кристаллов / Г.А. Малыгин // *Успехи физических наук*. – 2011. – Т. 81. – № 11. – С. 1129-1156.
7. **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.
8. **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.
9. **Задумкин, С.Н.** Новый вариант статистической электронной теории поверхностного натяжения металлов / С.Н. Задумкин // *Физика металлов и металловедение*. – 1961. – Т. 11. – Вып. 3. – С. 331-346.
10. *Свойства элементов. Справочник* / под общей ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
11. *Свойства элементов: в 2 ч.* / под ред. Г.В. Самсонова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1976. Часть 1. Физические свойства. – 600 с.
12. **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. проф. Н.Т. Гладких, Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. – 276 с.
13. **Даль, Ю.М.** Прочность материалов в агрессивных средах / Ю.М. Даль // *Доклады XIII сессии международной школы по моделям механики сплошной среды: 27 июня – 3 июля 1995 г., Санкт-Петербург*. – СПб.: Изд-во СПбГУ. – 1995. – С. 55-65.
14. **Соболев, Р.Н.** Температурный интервал плавления кристаллического вещества / Р.Н. Соболев // *Доклады академии наук*. – 2017. – Т. 473. – № 3. – С. 351-354.