

Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тверской государственный университет»  
Кафедра теоретической физики

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

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

**выпуск 2**

ТВЕРЬ 2010

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.

**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, 2010. – Вып. 2. –  
168 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и  
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области  
физики межфазных явлений и нанонауки, включая 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

© Коллектив авторов, 2010

© Тверской государственной  
университет, 2010

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное издание является вторым выпуском сборника научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». Первый выпуск, посвященный памяти Л.М. Щербакова, вышел в свет в прошлом году. В соответствии с названием сборника, его издание имеет непосредственное отношение к нанонауке и нанотехнологии. Еще в конце 90-х гг. в ряде стран, в том числе в США, были приняты серьезные по замыслу и объему финансирования программы, связанные с развитием нанотехнологии. В настоящее же время приходится сталкиваться с высказываниями, что многие из этих программ провалились. Отчасти это действительно так. Вместе с тем, было бы в корне неверным считать, что в этой области науки нет никаких интересных и важных с практической точки зрения разработок. Достаточно напомнить, что Нобелевская премия по физике за 2010 г. присуждена за исследования свойств монослоев графита, т.е. графена, которые имеют ряд потенциально важных практических приложений. Когда говорят о провале программ развития нанотехнологии, имеется в виду, что не удалось в короткий срок осуществить ряд разработок, граничащих с фантастикой, типа создания нанороботов, прочищающих кровяные сосуды, роботов, добывающих для растений азот из воздуха, а также осуществления программы выращивания чипов в пробирке. Удивительно, но социологи, философы и юристы уже начали обсуждать проблему, связанную с возможным бунтом нанороботов.

Все эти примеры показывают, что развитие нанотехнологии невозможно без развития нанонауки, которую можно рассматривать как теоретическую основу нанотехнологии. Чтобы подтвердить эту точку зрения, приведем еще один пример. В Интернете можно найти страницы с фотографиями изобретателей и их разработок, отвечающих моделям наномашин, состоящих из шестеренок, в качестве которых выступают молекулы бензола и его производные. При этом такие изобретатели забывают о том, что поведение молекул может в корне отличаться от поведения макроскопических деталей машин, и выявить эти различия, а также оценить реальность подобных разработок можно только на основе соответствующих квантово-химических расчетов.

Нанотермодинамика также занимает важное место в теоретических основах нанотехнологии. Основная задача термодинамики – прогнозирование стабильности соответствующих систем и изменение их фазового состояния. В частности, термодинамика может прогнозировать размерные зависимости температур фазовых переходов в наночастицах, хотя даже сама возможность использования понятий и концепций

макроскопической термодинамики применительно к малым объектам требует дополнительных обоснований.

Несмотря на развитие экспериментальных методов исследования наносистем, в том числе методов зондовой микроскопии, а также новых теоретических подходов, помимо теоретического и экспериментального методов в нанонауке особое место занимает использование методов компьютерного моделирования, которые позволяют изучить системы и явления на атомно-молекулярном уровне, вплоть до наблюдения движения индивидуальных молекул и атомов. В соответствии с этим, мы хотели бы, чтобы в данном сборнике были представлены все три указанных выше метода научного исследования.

По нашему мнению, нанонаука органично связана с физикой и химией межфазных явлений. Можно сказать, что она возникла на их основе. Соответственно, в данном сборнике научных трудов мы планируем публиковать как работы непосредственно связанные с исследованием наносистем, так и работы, посвященные более традиционным проблемам физике межфазных явлений.

*Редакционная коллегия*

УДК 501.+544.015.2+544.023.23

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК**

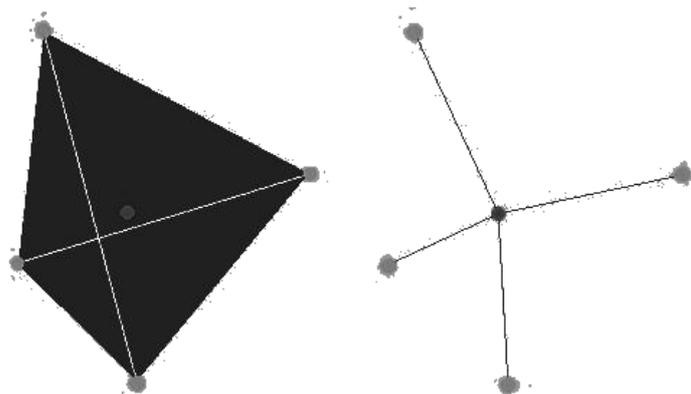
Л.Ю. Аммон

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
197376, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, 5  
luds-a@yandex.ru*

На основании модели ограниченной диффузией агрегации разработана и программно реализована модель формирования гибридных наночастиц, образующихся при гидролизе тетраэтоксисилана  $Si(OC_2H_5)_4$  или при щелочном гидролизе силикатов. Размер наночастиц не должен превышать 3-5 нм, что при ковалентном тетраэдрическом радиусе тетраэдра в 0,117 нм обеспечивается первыми стадиями химических реакций, в связи с чем, в данной работе рассмотрены первые стадии формирования наночастиц: образование димеров и тримеров. Представлен результат зависимости вероятности образования тримера от радиуса области моделирования, полученный при модельном эксперименте, который был проведен с помощью разработанной программы.

В производстве наноструктурированных материалов для наноэлектроники и радиотехники часто используется золь-гель технология. В качестве прекурсоров в этом случае используются вещества на основе элементоорганических соединений. В данной работе разработана и реализована модель формирования гибридных наночастиц, образующихся при гидролизе тетраэтоксисилана  $Si(OC_2H_5)_4$  или при щелочном гидролизе силикатов. В результате реакции образуются наночастицы кремнезема, структурная модель которых представлена кремнекислородными тетраэдрами  $[SiO_{4/2}]$ . Эти тетраэдрические группировки, соединяясь друг с другом, образуют цепочку группировок, которая формирует наночастицу. Размер наночастиц не должен превышать 3-5 нм, что при ковалентном тетраэдрическом радиусе тетраэдра в 0,117 нм обеспечивается первыми стадиями химических реакций, в связи с чем, в данной работе рассмотрены первые стадии формирования наночастиц: образование димеров и тримеров. Вторым допущением в данной работе является предположение о том, что в тетраэдрической группировке все четыре связи  $Si - O$  равноценны.

В настоящей программе моделируется образование димеров и тримеров в ограниченном пространстве при определенных параметрах системы. Структура частицы представляется правильным тетраэдром [1], в середине которого находится атом кремния, а в вершинах расположены атомы кислорода (рис. 1).

Рис. 1. Представление частицы  $SiO_4$ .

Движение частиц и принцип образования ассоциатов основаны на модели агрегации, ограниченной диффузией (ОДА) [2].

Как уже было сказано, частица рассматривается как правильный тетраэдр, а значит, вокруг нее можно описать сферу, которая содержит все вершины тетраэдра (атомы кислорода), а ее центр совпадает с центром тетраэдра (с атомом кремния). Это обстоятельство позволяет сделать следующее модельное допущение: блуждающая частица представляется сферой, и образование кластера происходит при соприкосновении сфер, блуждающей и неподвижной.

В данной модели, при присоединении частиц, образуется развернутый угол между атомами кремния и атомом кислорода (рис. 2), через который молекулы присоединились (образование связи  $Si - O - Si$ ).

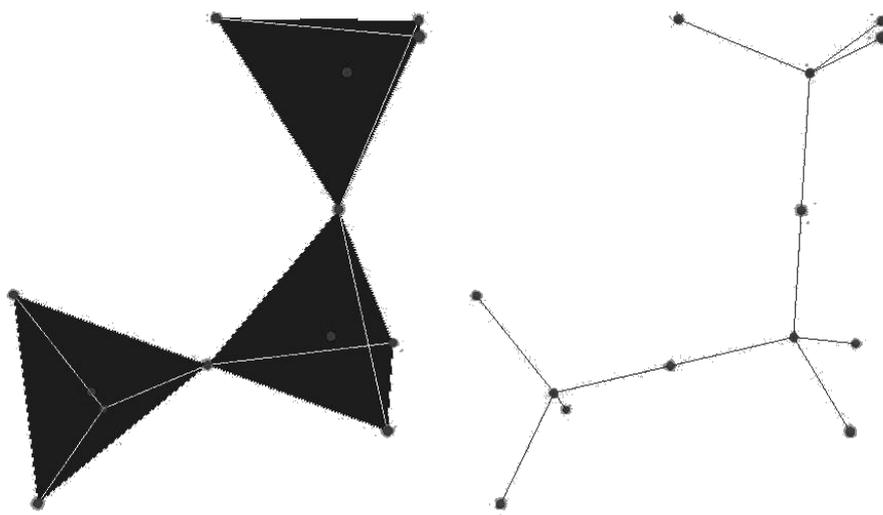


Рис. 2. Кластер из трех частиц.

В рамках модели, движение частицы имеет следующий характер: каждую программную итерацию вычисляется вектор смещения молекулы

и проверяются граничные условия, при выполнении которых происходит либо присоединение к кластеру, либо отскок от статичной молекулы кластера, либо выход за область моделирования. По условию модели, длина вектора смещения равна радиусу описанной вокруг молекулы сферы, а направление складывается из двух составляющих - случайной и направляющей. Случайная составляющая соотносится с принципом модели ОДА, где модельные объекты совершают броуновское движение [3], при этом направляющая составляющая выражает влияние поля (природу химической связи, т.е. соотношение степени ионности и ковалентности в связях  $-Si-O-$ ) и ориентируется в центр области моделирования.

Еще одним важным условием модели является то, что к статичной частице может присоединиться только одна блуждающая частица, причем только в некоторой активной точке (имеется в виду оборванная связь). Это обусловлено тем, что две тетраэдрические группировки встречаются оборванными связями и образуют общую  $Si-O-Si$  связь. При этом считается, что активная точка передается к присоединившейся молекуле.

Помимо визуализации процесса, задачей модели является расчет вероятности образования тримера. Так как в настоящей модели димер образуется с первой попытки присоединения, поскольку имеется только одна статичная молекула, то задача сводится к тому, сколько раз блуждающая молекула пыталась присоединиться к кластеру (отталкивалась от него), перед тем как в конечном итоге достигла активной точки. Следовательно, значение такой вероятности можно представить следующей формулой:

$$P = \frac{1}{N + 1} \quad (1),$$

где  $P$  – вероятность образования тримера в отдельно взятом испытании,  $N$  – число неудачных попыток присоединения к кластеру блуждающей частицы.

Очевидно, что результаты такого экспериментального вычисления очень сильно варьируются, например, при некотором начальном положении блуждающей молекулы, она сразу достигнет активной точки ( $p=1$ ), а при другом – только через множество попыток. Поэтому для определения вероятности используется усреднение по предварительно заданному количеству опытов:

$$P = \frac{\sum_{i=1}^K P_i}{K} \quad (2),$$

где  $P_i$  – вероятность образования тримера в  $i$ -ом испытании, а  $K$  – количество опытов.

На основании созданной модели была реализована компьютерная программа, с помощью которой можно не только визуально проследить за процессом образования ассоциатов, но и рассчитать значения вероятностей, при варьировании параметров моделирования. Стоит отметить, что параметры моделирования задаются, в своем роде, в условных единицах, что не препятствует проецированию реальных данных (к примеру, радиус частицы или длина ее свободного пробега) на модельные величины.

В данной работе приведен результат эксперимента по определению зависимости вероятности образования тримера от радиуса области моделирования. Суть эксперимента заключалась в получении некоторого распределения вероятностей образования тримера по заданному диапазону размера области моделирования. В эксперименте использовались следующие параметры модели: радиус частицы фиксирован и равен длине свободного пробега (положим, единице), при этом радиус области моделирования варьируется в следующем диапазоне: нижняя граница диапазона в пять раз больше радиуса частицы, а верхняя – больше в 50 раз. Для получения приемлемой, адекватной картины распределения, произведено 10 экспериментов с различными значениями радиуса области моделирования, причем каждый эксперимент состоял из  $10^6$  испытаний. На рис. 3 представлен график распределения вероятности образования тримера, в зависимости от радиуса области моделирования.

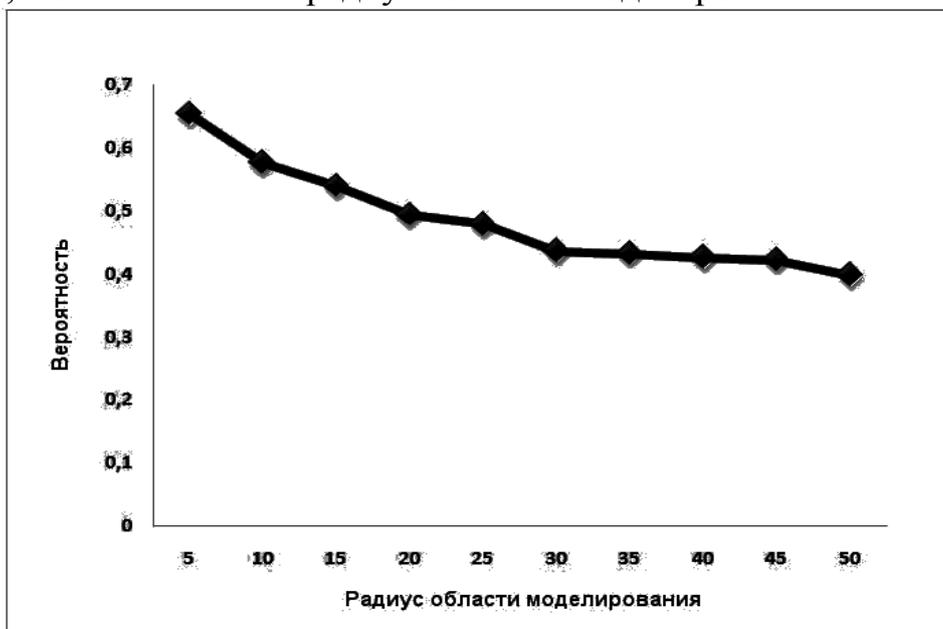


Рис. 3. Полученная зависимость вероятности образования тримера от размера области моделирования.

Как видно из рисунка, вероятность образования тримера падает с увеличением радиуса области моделирования. Это можно соотнести с тем, что в большей области вероятность активного соударения частиц уменьшается.

Таким образом, модель позволяет прогнозировать образование тримеров в некоторой области. Практическое значение работы заключается в том, что с помощью машинного эксперимента, изменяя внешние или внутренние параметры реакции (концентрация,  $pH$ , температура, давление и другие), можно прогнозировать оптимальные условия проведения реакции и не допустить дальнейшего гелеобразования.

### **Библиографический список**

1. *Фичини, Ж.* Основы физической химии / Ж. Фичини, Н. Ламброзо-Бадер, Ж.-К. Депензе. – М.: Мир, 1972. – 308 с.
2. *Аммон, Л.Ю., Жабрев, В.А., Марголин, В.И.* Моделирование процесса синтеза фрактальных наноразмерных пленок для фрактальных антенн и устройств нанорадиоэлектроники // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2009. – № 6. – С. 3-10
3. *Жабрев, В.А., Марголин, В.И., Чуппина, С.В., Аммон, Л.Ю.* Роль наночастиц в химии наноразмерного состояния // «Все материалы. Энциклопедический справочник». – 2009. – № 12. – С. 11-20.

УДК 536.7

## ХАРАКТЕРИСТИКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В МАГНИТНЫХ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Е.В. Галичина, Д.В. Спириин, В.Н. Удодов

*Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, 655000, Республика*

*Хакасия, г. Абакан, пр. Ленина, 90*

*galichinaev@mail.ru*

Методом Монте-Карло исследовано влияние внешних и внутренних параметров на время релаксации и критические индексы при переходе из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние в рамках одномерной модифицированной модели Изинга.

В настоящее время уникальные физические свойства наночастиц, возникающие за счёт поверхностных или квантово-размерных эффектов, являются объектом интенсивных исследований. Особое место в этом ряду занимают магнитные характеристики наночастиц, так как здесь наиболее отчётливо выявлены различия (иногда очень существенные) между компактными магнитными материалами и соответствующими наночастицами [1]. Существенный прогресс в понимании свойств и термодинамики квазиодномерных систем достигнут благодаря использованию численных методов, так как строгое исследование нетрадиционных моделей на основе микроскопических гамильтонианов является чрезвычайно сложной, а зачастую и неразрешимой задачей [2]. В нашей работе исследование магнитных свойств наноматериала основывается на применении метода Монте-Карло [3].

Рассмотрим псевдоодномерную цепочку, состоящую из взаимодействующих между собой спинов  $s$  (магнитные моменты). Энергия взаимодействия пары соседних спинов определяется формулой:

$$E_{ii+1} = -J_1(s_i s_{i+1}). \quad (1)$$

Полная энергия  $E$  и намагничённость  $M$  данной конфигурации спинов  $\{s_1, s_2, \dots, s_n\}$  могут быть найдены суммированием по всей цепочке. В традиционной модели Изинга каждый спин может принимать только два выделенных направления  $s_i = \pm 1$  (вверх или вниз).

В представляемой работе используется модифицированная модель Изинга, учитывающая также взаимодействие во второй координационной сфере, что необходимо для более адекватного учета факторов, присущих реальным системам. Для уменьшения числа изменяемых энергетических характеристик рассматривается гамильтониан приведенный к энергии взаимодействия в первой координационной сфере:

$$\frac{E}{J_1} = -\sum_{i=1}^{N-1} S_i S_{i+1} - J_2 \sum_{i=1}^{N-2} S_i S_{i+2} - H \sum_{i=1}^N S_i, \quad (2)$$

где  $J_1$  – энергии взаимодействия в первой координационной сфере,  $J_2$  – относительная энергия обменного взаимодействия во второй координационной сфере,  $H$  – относительная напряженность внешнего магнитного поля,  $S_i$  – проекция вектора спина на выбранную ось,  $N$  – количество атомов системы,  $i$  – номер узла.

Ниже представлены результаты исследования неравновесного фазового перехода в низкоразмерном изинговском магнетике из антиферромагнитной в ферромагнитную фазу. Учитывалось взаимодействие в первой и второй координационных сферах, а также наличие в образце примесных немагнитных атомов. На основе представленной модели изучалось влияние приведенной температуры  $T$  (выраженной в единицах  $J_1/k_A$ ) и напряженности внешнего магнитного поля на фазовый переход в системе без учета периодических граничных условий. При этом атомы примеси в течение всего процесса занимают фиксированное положение в пространстве («заморожены»), что соответствует низким температурам, меняется только направление магнитных моментов в соответствии с алгоритмом Метрополиса [4].

На рис. 1 показано влияние температуры на время перехода в ферромагнитную фазу (время релаксации) при различном размере системы с одним примесным атомом (на врезке к рисунку первое значение – это длина цепочки, второе – число примесных атомов). Характер зависимости подобен поведению времени релаксации в модели, не учитывающей наличие примесей в отсутствии внешнего магнитного поля.

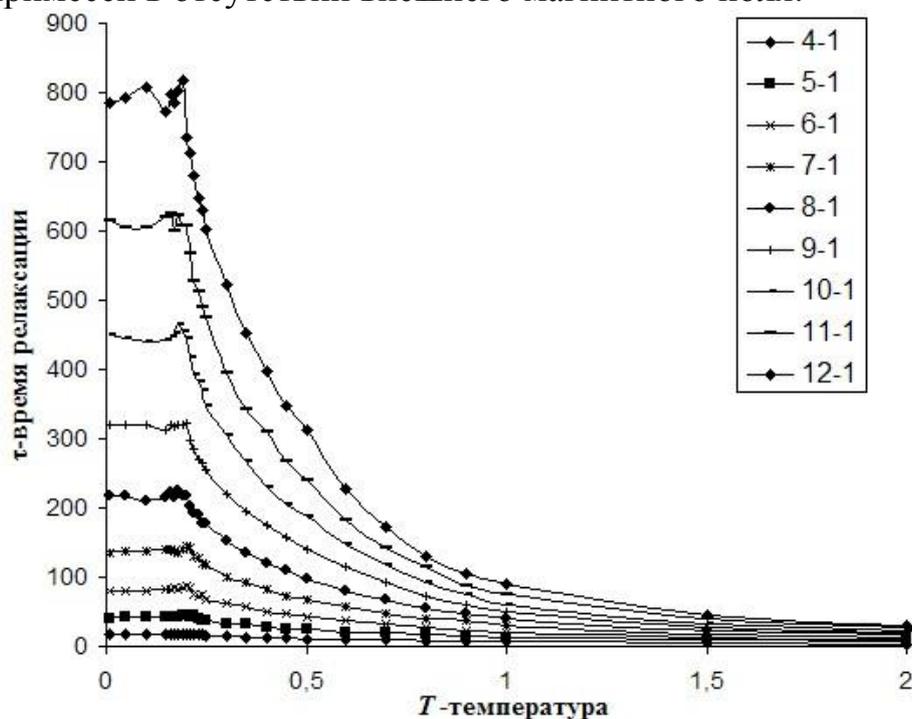


Рис. 1. Зависимость времени релаксации от температуры ( $H=0$ ;  $J_2=0$ ).

При низких температурах  $\tau$  практически не зависит от  $T$ , аналогично результатам, полученным в [5], на границе этой области наблюдается максимум, но при этом присутствие даже одного примесного атома значительно уменьшает время релаксации. При рассмотрении обратного перехода (из ферромагнитной в антиферромагнитную фазу) зависимость  $\tau(T)$  аналогична результатам [6]. Увеличение доли примесей в системе приводит к расширению горизонтальной области графика на более высокие температуры.

Уменьшение доли примесных атомов приводит к монотонному увеличению времени релаксации, причем эта зависимость становится более сильной в случае низких температур (рис. 2).

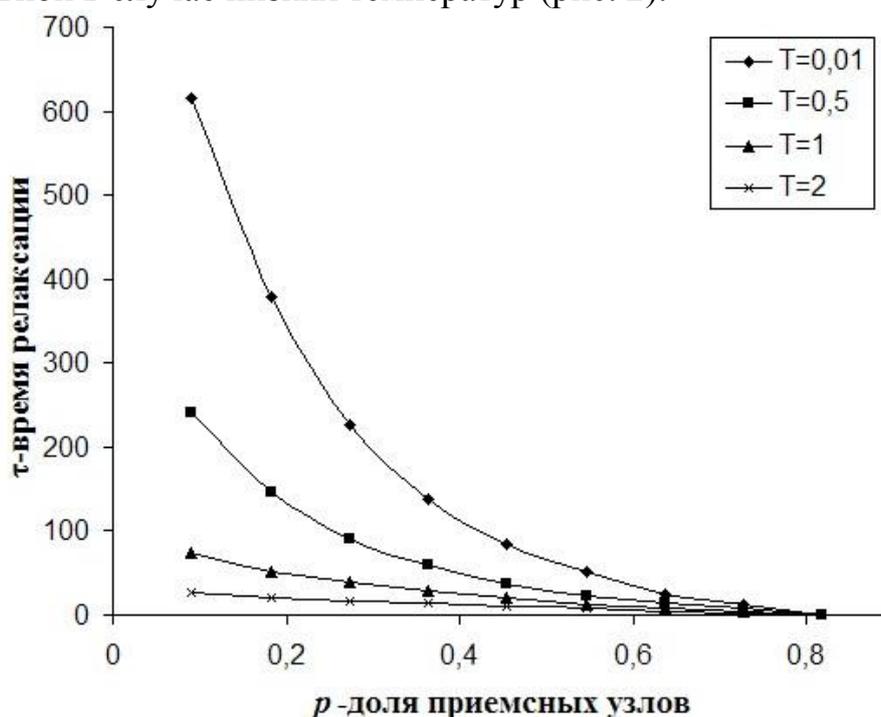


Рис. 2. Зависимость времени релаксации от доли примесей ( $T=0,5; J_2=0$ ).

В присутствии внешнего магнитного поля и стремлении приведенной температуры к нулю время релаксации устремляется в бесконечность (рис. 3), что соответствует теоретическим представлениям. Процессы, происходящие в магнетике, можно условно разделить на два типа. Первый — «быстрый» — в котором формируется ферромагнитная фаза. При этом в проведенной серии опытов образуются как магнетики, у которых магнитный момент сонаправлен с направлением внешнего магнитного поля, так и те у которых магнитный момент направлен в противоположную сторону.

Второй процесс «медленный» — на этом этапе происходит переориентация спинов магнетиков, попавших в метастабильное состояние. Для такого перехода система должна преодолеть значительный

потенциальный барьер, что маловероятно с учетом низких температур, существующих в системе. Именно этот процесс приводит к резкому увеличению времени релаксации при уменьшении температуры, так как чем ниже температура, тем сложнее выйти из метастабильного состояния.

Напомним, что в отсутствии внешнего поля при низких температурах наблюдалась аномальная область, в которой время релаксации практически не зависит от температуры (на рис. 1 это соответствует области при температуре  $T < 0,2$ ).

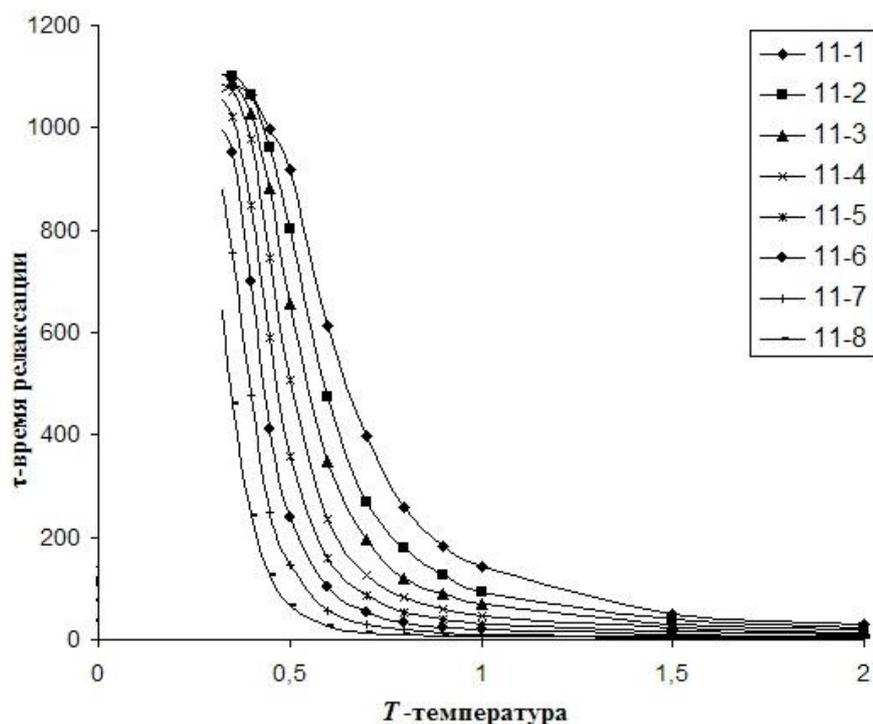


Рис. 3. Зависимость времени релаксации от температуры ( $H=0,1; J_2=0$ ).

Зависимость времени релаксации от напряженности внешнего магнитного поля является немонотонной: на рис. 4 наблюдается максимум. Увеличение числа примесных атомов приводит к смещению данных максимумов влево и уменьшению времени релаксации.

Рост доли примесных атомов приводит к уменьшению времени релаксации вне зависимости от напряженности внешнего магнитного поля или его отсутствия (рис. 5). Для сравнения на графике приведена кривая, соответствующая переходу в экранированную от внешнего магнитного воздействия системе (нижняя кривая). При этом, когда доля примесных атомов велика (для данных параметров  $p > 0,3$ ) время релаксации без поля меньше, чем при наличии сильного поля.

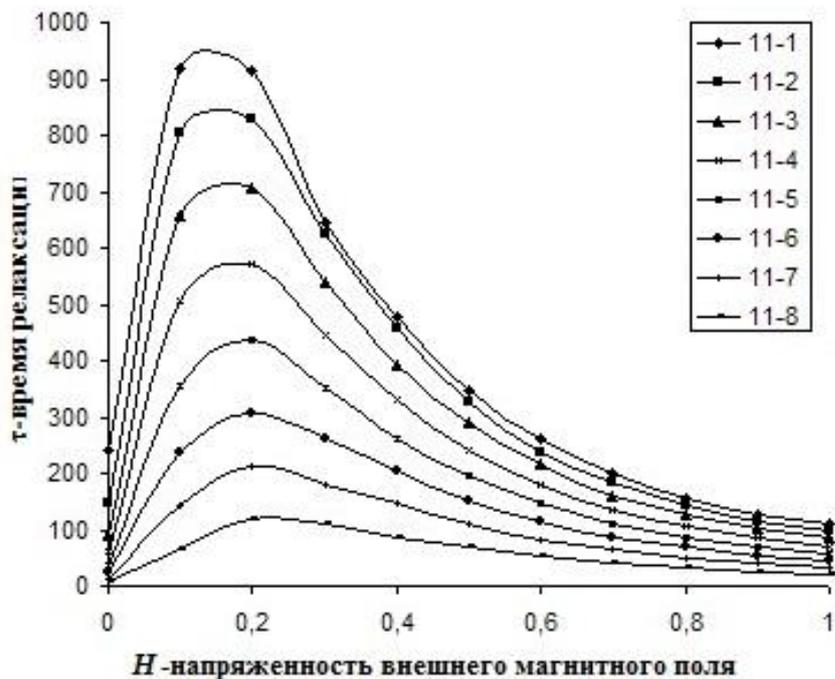


Рис. 4. Зависимость времени релаксации от напряженности ( $T=0,5; J_2=0$ ).

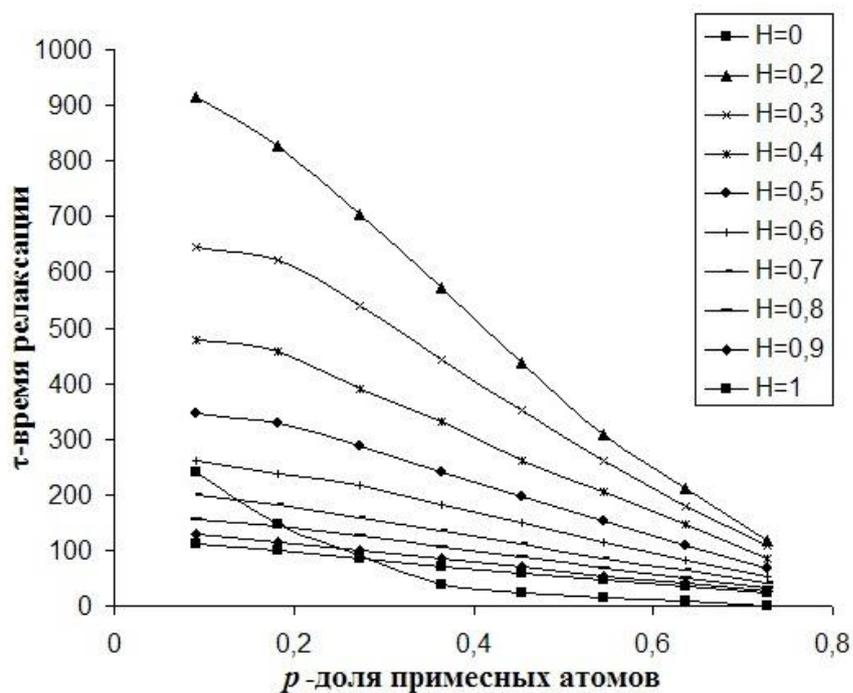


Рис. 5. Зависимость  $\tau$  от доли примесных атомов ( $T=0,5; J_2=0$ ).

Зависимость времени релаксации от энергии взаимодействия во второй координационной сфере приведена на рис. 6.

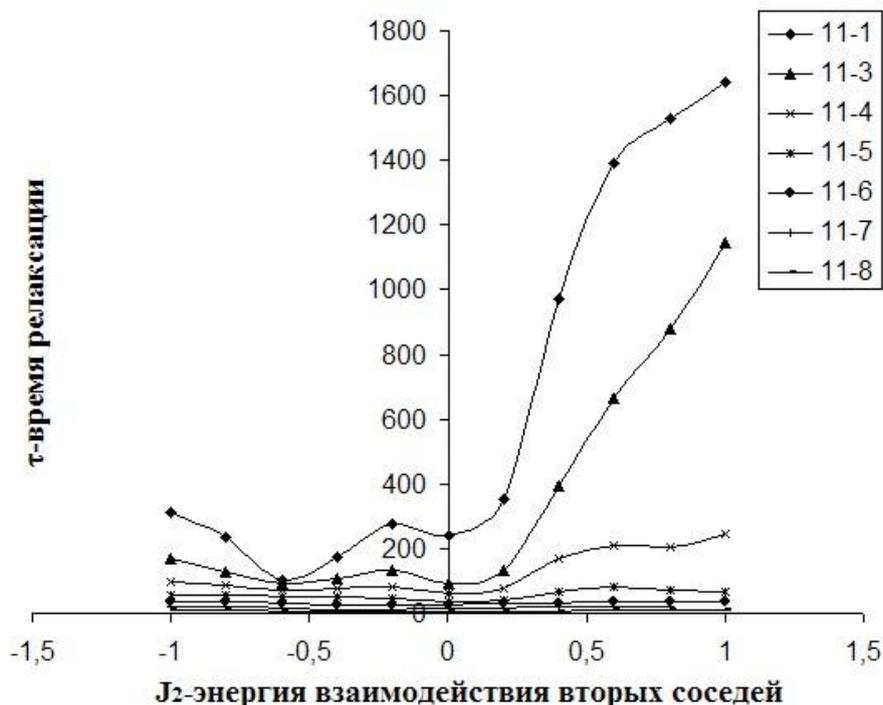


Рис. 6. Зависимость времени релаксации от энергии взаимодействия вторых соседей ( $H=0$ ;  $T=0,5$ ).

Представленная зависимость является немонотонной, но в целом увеличении данной энергии способствует замедлению фазового перехода. При значительной энергии взаимодействия во второй координационной сфере в начале кривой зависимости  $\tau(p)$  наблюдается максимум (рис. 7).

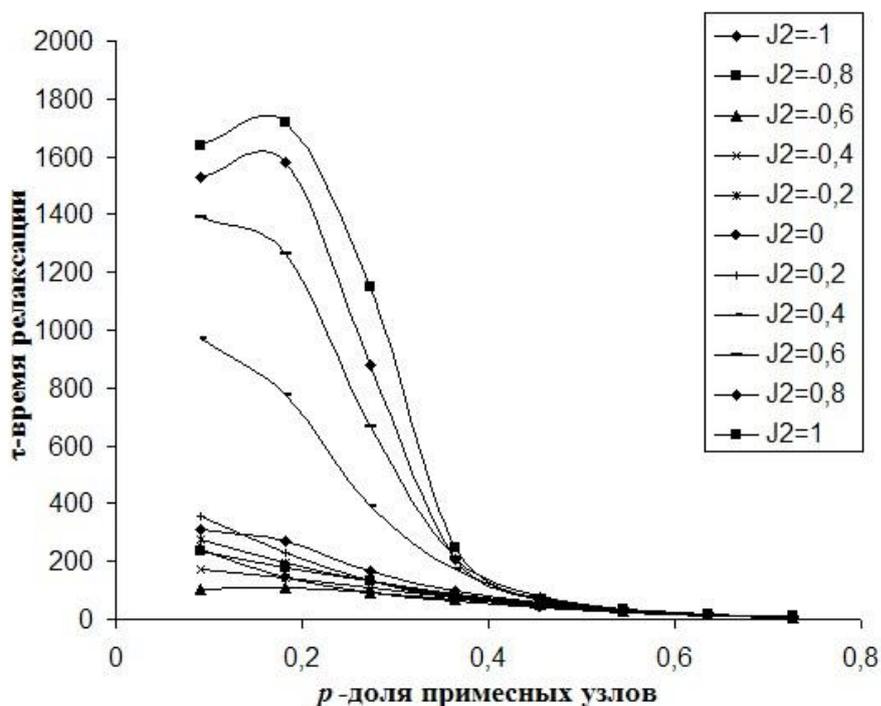


Рис. 7. Зависимость времени релаксации от доли примесных атомов ( $T=0,5$ ;  $H=0$ ).

Интересным является то, что при достаточном числе примесей в образце (на графике  $p > 0,5$ ) изменение  $J_2$  практически никак не влияет на время релаксации.

Далее был рассчитан динамический критический индекс  $z$ . Он характеризует степень зависимости времени релаксации от количества узлов в системе и может быть найден из соображения, что  $\tau \propto N^z$ . Рост температуры приводит к постепенному снижению зависимости времени релаксации от размеров системы – индекс  $z$  уменьшается (рис. 8). При увеличении длины цепочки степень зависимость времени релаксации от размеров системы также уменьшается. Об этом говорит уменьшение критического индекса  $z$  при возрастании  $N_{cp}$  (рис. 9).

Характер поведения времени релаксации и критических индексов в зависимости от температуры при наличии немагнитных атомов в цепочке, в целом, аналогичен случаю, не учитывающему наличие примесей. Рост доли примесных атомов приводит к уменьшению времени релаксации, за исключением ситуации, когда энергия взаимодействия во второй координационной сфере превосходит предельное значение. Зависимость времени, затрачиваемого на переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние, от напряженности внешнего магнитного поля и энергии взаимодействия во второй координационной сфере немонотонна.

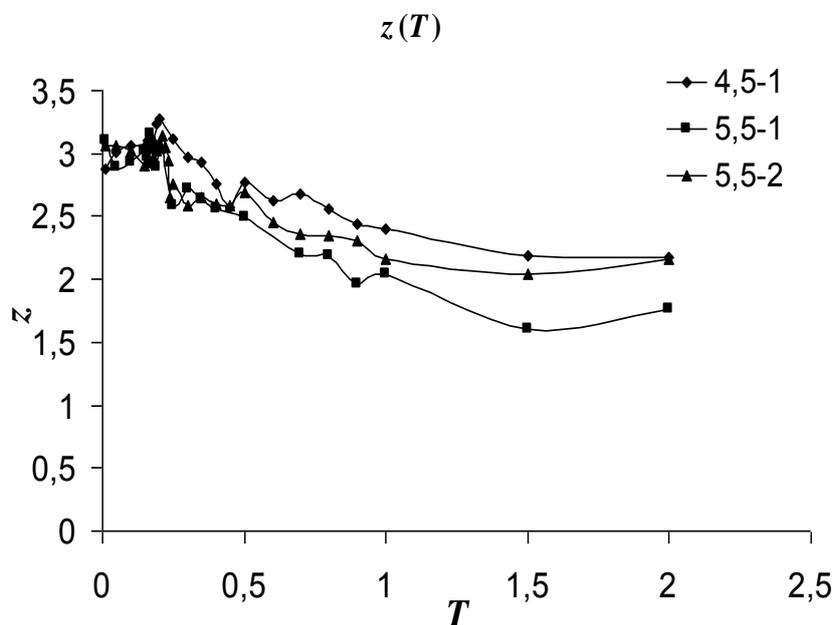


Рис. 8. Зависимость динамического индекса от температуры ( $H=0$ ).

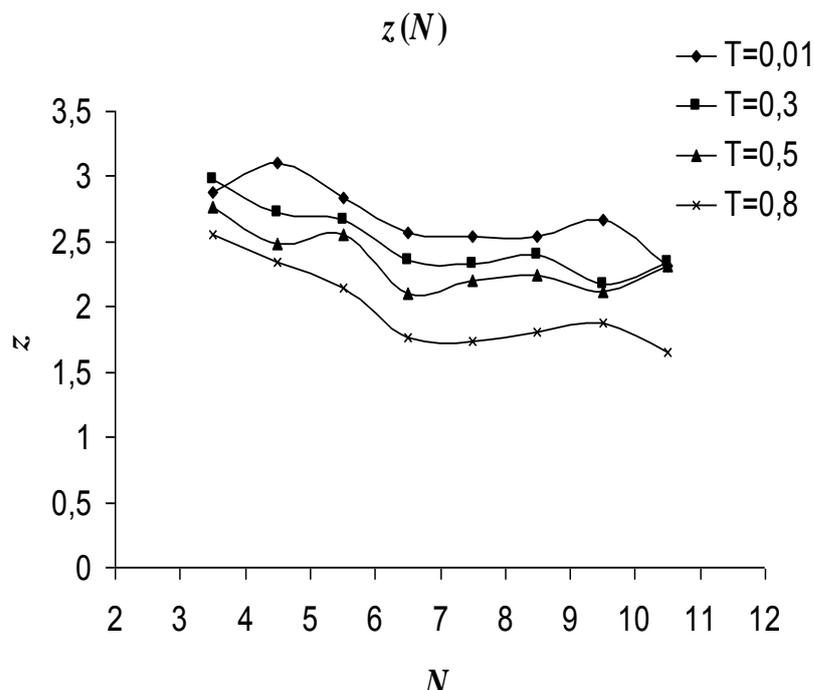


Рис. 9. Зависимость динамического индекса от длины цепочки атомов ( $H=0$ ).

#### Библиографический список

1. Российский Химический Журнал: Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева / – М., 2000. – XLIV. – № 6.
2. *Ибаев Ж.Г.* Исследование термодинамических и критических свойств сложных моделей магнетиков методами Монте-Карло: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 12.02.08; утв. 24.06.08 / Ибаев Жавраил Гаджиевич. – Д., 2008. – 164 с.
3. *Ермаков, С.М.* Метод Монте-Карло и смежные вопросы / С.М. Ермаков. – М.: Мир, 1975. – 217 с.
4. *Биндер, К.* Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. К. Биндера. – М.: Мир, 1982. – 400 с.
5. *Галичина Е.В.* Кинетические свойства одномерного изинговского магнетика / Е.В. Галичина, Д.В. Спирин, В.Н. Удодов // «Физика и химия высокоэнергетических систем». - Материалы IV Всероссийской конференция молодых ученых. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2008. – С. 189 - 192.
6. *Спирин Д.В.* Кинетические свойства малого одномерного изинговского магнетика / Д.В. Спирин, В.Н. Удодов, А.И. Потекаев, Н.С. Голосов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2005. – Т. 48. – №4. – С. 65-69.

УДК 539.531, 539.22

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АТОМНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРЫ СПЛАВА**

Е.А. Дудник, Д.В. Дудник, М.А. Скоробогатов, С.А. Черненко

*Рубцовский индустриальный институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И.Ползунова, Рубцовск, 658207, ул.Тракторная, 2/6, evgdudnik@yandex.ru*

В настоящей работе с помощью компьютерного эксперимента моделируется процесс интенсивной пластической деформации для исследования особенностей формируемых наноструктурных состояний и их эволюции при нагреве и деформации. Исследуется влияние особенностей микроструктуры на прочностные свойства сплава, выявлена роль атомного упорядочения на механизмы интенсивной пластической деформации сплава.

Методы интенсивной пластической деформации могут быть успешно использованы для получения наноструктур в различных металлах и сплавах и соответственно принципиально изменять свойства материалов [1]. Наноструктуры характеризуются не только очень малым размером зерен, высокими внутренними напряжениями, специфической кристаллографической текстурой, а также зачастую изменением фазового состава.

Формирование наноструктур происходит за счет измельчения микроструктуры сплава до наноразмеров методом интенсивной пластической деформации, например, в результате холодной прокатки или вытяжки [2]. Однако полученные структуры являются обычно ячеистыми структурами или субструктурами, имеющими границы с малоугловыми разориентировками. Вместе с тем наибольший интерес вызывают наноструктуры, содержащие преимущественно большеугловые границы зерен [3]. Методами интенсивной пластической деформации можно достичь очень больших деформаций при относительно низких температурах в условиях высоких приложенных давлений и сформировать наноструктурное состояние, которое связано с присутствием дислокаций и дисклинаций, а так же наличием больших упругих искажений кристаллической решетки.

Для исследования данных проблем в настоящее время широко используется имитационное моделирование. Секрет успеха вычислительных экспериментов заключается в разработке модели, которая достаточно детализирована, чтобы точно воспроизвести важные физические эффекты и сделать расчеты [4-6].

Целью данной работы является: методом имитационного моделирования исследовать особенности процесса интенсивной

пластической деформации, формирование наноструктурных состояний и влияние атомного порядка.

### **Методика эксперимента**

Объектом исследования является модельный сплав  $Ni_3Al$ . Сплав обладает ГЦК решеткой, причем сплав стехиометрического состава в полностью упорядоченном состоянии имеет сверхструктуру  $Li_2$ , а в неупорядоченном – структуру  $Al$ . Имитационное моделирование проводилось с использованием атомистической модели исследования. В качестве описания межатомных взаимодействий выбран многочастичный потенциал Клери-Розатта [7].

С помощью компьютерного эксперимента формировалось наноструктурное состояние сплава и затем в процессе наноиндентирования определялись основные свойства сплава. На первом этапе сплав подвергался интенсивной пластической деформации в процессе экструзии, на втором исследовалась структура сплава, рассчитывались энергетические и прочностные характеристики методом наноиндентирования.

Вычислительный эксперимент реализует прослеживание пути системы в  $sN$ -мерном фазовом пространстве  $G$ , где  $s$  – число степеней свободы каждого из  $N$  атомов системы.

Начальное состояние определяется набором координат и скоростей  $\{x_i, v_i; i = 1, \dots, N\}$  атомов в момент времени  $t = 0$ . Сила записывается в виде:

$$F_i = \sum_{j \neq i} F_{ij} + F_i^{ext} \quad (1)$$

где  $F_{ij}$  - сила, с которой частица  $j$  действует на частицу  $i$ ;  $F_i^{ext}$  – внешняя сила.

Потенциальная энергия  $\psi_i$  частицы может описываться аналогично в терминах попарно аддитивных потенциалов  $\varphi_{ij}$ :

$$\psi_i = \sum_{j \neq i} \varphi_{ij} + \psi_i^{ext} \quad (2)$$

Сила равняется взятому с обратным знаком градиенту потенциальной энергии в пространстве  $G$ :  $F = -\text{градиент}\psi$ .

$$F_i = F(x) \Big|_{x=x_i}, \quad \psi_i = \psi(x) \Big|_{x=x_i} \quad (3)$$

Описание физических систем завершается заданием граничных условий и уравнений движения. Граничные условия определяют внешние

силы и объем расчетной области. Движение атомов описывается с помощью уравнений динамики Ньютона:

$$\begin{aligned} \frac{dx_i}{dt} &= v_{ix}; \frac{dy_i}{dt} = v_{iy}; \frac{dz_i}{dt} = v_{iz}; \\ \frac{dv_{ix}}{dt} &= \frac{F_{ix}}{m}; \frac{dv_{iy}}{dt} = \frac{F_{iy}}{m}; \frac{dv_{iz}}{dt} = \frac{F_{iz}}{m}; \end{aligned} \quad (4)$$

где  $i=1, \dots, N$  - номера атомов,  $v_{jx}, v_{jy}, v_{jz}, F_{jx}, F_{jy}, F_{jz}$  - соответствуют проекциям величин на оси прямоугольных декартовых координат  $OX$ ,  $OY$  и  $OZ$ .

Для системы дифференциальных уравнений с заданными начальными и граничными условиями модифицированным методом Эйлера численно находится частное решение. Температура определяется через среднеквадратичную скорость атомов по распределению Максвелла – Больцмана, и в случае превышения заданной температуры проводилась соответствующая нормировка скоростей атомов для корректировки погрешностей вычислений и получения решения с заданной точностью.

Описание коррелированных систем на языке статистической механики, пригодное для проведения вычислительных экспериментов, основанных на атомистических моделях, формально задается уравнением непрерывности Лиувилля для плотности вероятности  $\rho$  в пространстве  $G$ :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N v_i \cdot \frac{\partial \rho}{\partial x_i} + \sum_{i=1}^N \frac{F_i}{m_i} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial v_i} = 0, \quad (5)$$

где  $\rho(x_1 \dots x_N, v_1 \dots v_N) dx_1 \dots dx_N dv_1 \dots dv_N$  есть вероятность того, что  $i$ -частица находится в объеме  $[(x_i, x_i + dx_i) \dots]$  в пространстве  $G$  в момент времени  $t$ .

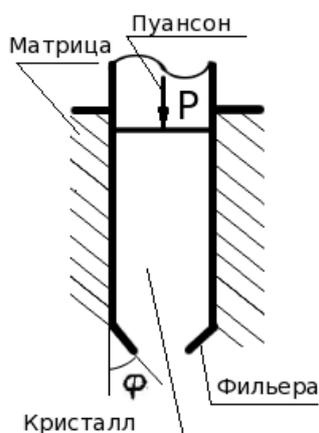


Рис. 1. Схема проведения компьютерного эксперимента. Вид краевых условий – заштрихованная область

Размер расчетного блока варьировался в пределах  $32 \times 32 \times 32 \div 48 \times 48 \times 48$  атомов. Краевые условия представляют собой матрицу в виде трубы с квадратным отверстием, соединенную с усеченной пирамидой в нижней части (рис. 1).

При деформации пуансон оказывал непосредственное давление на обрабатываемый сплав, который моделировался при помощи двух слоев атомов этого же кристалла.

В начальный момент времени определяются координаты и скорости атомов: начальные положения атомов соответствуют узлам г.ц.к. решетки, начальные скорости атомов полагаются равными нулю, угол фильеры равным  $30^\circ$ . Хотя угол велик по сравнению с экспериментальными результатами, но это ускоряет процесс фрагментации сплава при экструзии и позволяет выявить особенности структуры и механизмов данного процесса.

Для расчета прочностных характеристик сплава использовался метод наноиндентирования по Викерсу, индентор представлял собой четырехгранную пирамиду с внутренним углом  $68^\circ$ . Перемещение наноиндентора определяли по формуле [8]:

$$\Delta h = \left( V + (F - F_{ax}) \cdot \frac{\Delta t}{M} \right) \cdot \Delta t \quad (6)$$

где  $F$  – нагрузка,  $F_{ax}$  – сила, действующая со стороны модельной области,  $V$  – скорость наноиндентора,  $M$  – масса наноиндентора. Силу  $F_{ax}$  находили как проекцию суммы всех сил, действующих со стороны атомов на наноиндентор за промежуток времени  $dt$ .

Для расчета твердости по Виккерсу используется следующая формула:

$$HV = 0,069 \frac{N^2 P}{h^2} \quad (7)$$

Параметр  $N$  определяли по диаграмме внедрения из соотношения:

$$N = \frac{h}{h_e} \left[ 1 + 1,35 \left( \frac{h}{h_e} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (8)$$

где  $h$  – глубина внедрения индентора,  $h_e$  – величина упруго-восстановленного отпечатка.

Метод молекулярной динамики позволяет моделировать детальную микроскопическую картину подвижности атомов внутри кристалла. Исследовались особенности наноструктуры сплава после фрагментации. Для описания наноструктурного состояния сплава использованы понятия домена, межфазных границ. Доменом будем называть область кристалла, в которой отклонения положения атома из узла решетки не превышают

$0,8\text{\AA}$ , что составляет порядка 20% от параметра решетки. Сверхструктурный порядок доменов определялся числом связей пар атомов на первой координационной сфере, которое соответствует числу пар упорядоченной фазы  $A_3B$ . Поверхность раздела между двумя доменами определим как межфазную границу.

## Результаты и их обсуждения

Для исследования процесса фрагментации модельного сплава в процессе экструзии был проведен компьютерный эксперимент по следующей схеме. На первом шаге формировались два типа стартовых блока кристалла, в виде полностью упорядоченного и разупорядоченного состояний. Затем запускался метод молекулярной динамики моделировался процесс экструзии сплава как из упорядоченного так и из неупорядоченного состояния, угол фильеры задавался равным  $10^\circ$ ,  $30^\circ$ . Верхний предел допустимой температуры  $400\text{K}$ , по достижению которого проводилась нормировка скоростей атомов, соответствующая температуре  $200\text{K}$ .

На втором этапе проводилось исследование влияния атомного упорядочения сплава на особенности фрагментации структуры сплава.

На последнем этапе моделировался процесс наноиндентирования, который использовался для определения прочностных свойств сплава после воздействия метода интенсивной пластической деформации.

В процессе первого этапа компьютерного эксперимента из исходной конфигурации, сплав был полностью упорядочен (см. рис. 2,а).

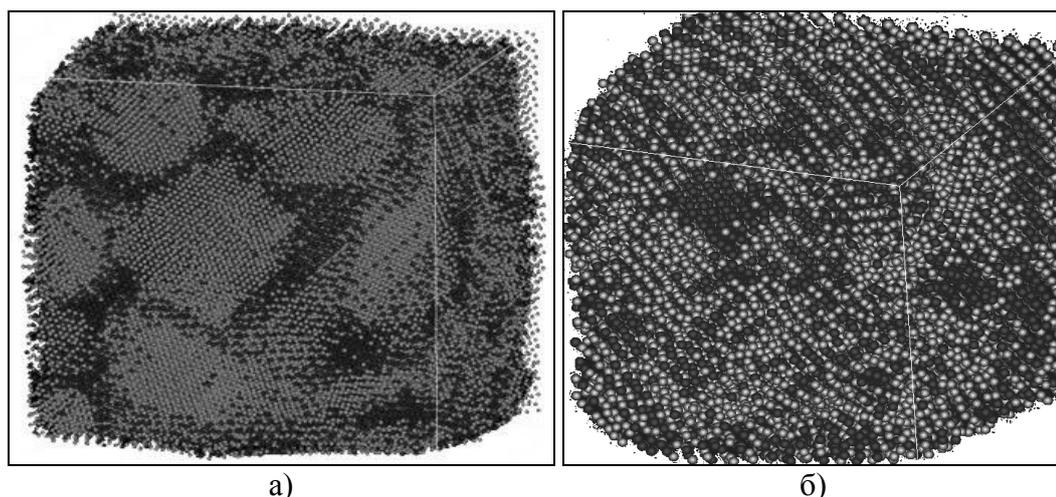


Рис. 2. Картины фрагментации кристалла  $Ni_3Al$  в объемном формате, полученные из стартового упорядоченного состояния (а) и неупорядоченного состояния (б), угол фильеры  $30^\circ$ . Светлым цветом окрашены домены с правильным расположением атомов, темным межфазная граница.

Расчетная ячейка содержала  $48 \times 48 \times 48$  атомов. В результате эксперимента в структуре модельного упорядоченного сплава  $Ni_3Al$  под действием деформации образовались домены округлой формы и равных размеров во всей области кристалла, модельное время составляло 20пс. После процесса экструзии были получены картины распределения отклонения атомов из узлов решетки более чем  $0,8\text{Å}$ .

Стартуя из неупорядоченного состояния сплава, в результате интенсивной пластической деформации получена картина неоднородной фрагментации сплава, домены имеют различную форму и размер. Расчетная ячейка модельного сплава составляла  $32 \times 32 \times 32$  атомов, модельное время составляло 46пс (рис.2,б).

Исследование особенностей наноструктуры по атомным плоскостям (001) и (111) показало, что влияние атомного порядка в сплаве играет важную роль в процессе фрагментации, определяет форма и размер доменов (рис.3).

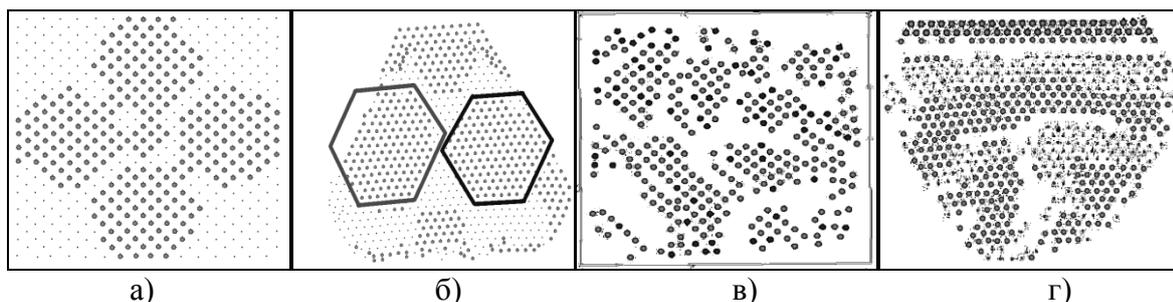


Рис. 3. Картины фрагментации кристалла в случае исходного упорядоченного кристалла в атомных плоскостях (001) (а) и (111) (б), для неупорядоченного кристалла (в), (г) – соответственно.

Методом наноиндентирования была измерена твердость по Виккерсу, оказалось, что упорядоченный сплав  $Ni_3Al$  до проведения экструзии имеет твердость порядка 5,4 отн.ед., в неупорядоченном составляет 8,4 отн.ед., после эксперимента значение твердости повышается в упорядоченном изначально сплаве до 30,7 отн.ед. и в неупорядоченном до 30,5 отн.ед.

Упорядоченный сплав имеет наноструктуру однородного характера равномерно распределенных доменов в области кристалла, что свидетельствует об устойчивости полученных новых свойств сплава в результате процесса экструзии.

### Библиографический список

1. *Валиев, Р.З.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
2. *Андриевский, Р.А.* Прочность наноструктур / Р.А. Андриевский, Глезер А.М. // УФН. – 2009. – № 179. – с. 337.
3. *Головин, Ю.И.* Определение комплекса механических свойств материалов в нанобъемах методами наноиндентирования / Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, В.В. Коренков., Н.В. Коренкова., Р.И.Рябко // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2001. – Т. 3. – № 2. – С. 122-135.
4. *Milman, Yu.V.* Mechanical properties, indentation and dynamic yield stress of ceramic targets / Yu.V. Milman, S.I. Chugunova // Int. J. Impact Engin. – 1999. – V. 23. – № 23. – P. 629-638.
5. *Скоробогатов, М.С.* Моделирование процесса интенсивной пластической деформации в сплаве Ni3Al (111) / М.С. Скоробогатов, Д.В. Дудник, Е.А. Дудник // Вестник тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки, 2010. – Т.15. – Вып. 3-2. – С. 1247-1252.
6. *Черненко, С.А.* Исследование прочностных свойств сплава Ni3Al методом наноиндентирования / С.А. Черненко, Д.В. Дудник, Е.А. Дудник // Вестник тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки, 2010. – Т. 15. – Вып. 3-2. – С. 1265-1268.
7. *Cleri, F., Rosato V.* Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Phys. Rev. B. –1993. – V. 48. – P. 22-33.
8. *Мачихин В.Б., Арзамасцев А.А.* Двухмерная модель структуры материала в процессе наноиндентирования // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2003. – Т. 6. – С. 2267-2277. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2003/190.pdf>.

УДК 532.6:546.22

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УЛЬТРАТОНКОГО СЛОЯ ДИХЛОРМЕТАНА НА ТВЕРДОЙ ПОДЛОЖКЕ МЕТОДАМИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

В.В. Зубков, П.В. Комаров  
*Тверской государственный университет*  
17002, Тверь, Садовый пер., 3,  
zvictor@mail.ru

В рамках двух методов компьютерного моделирования, метода функционала плотности и атомистической молекулярной динамики, выполнено сравнение структурных свойств ультратонкого слоя дихлорметана на двух типах твердых плоских подложек. Показана эффективность использования данных подходов как взаимодополняющих методик для описания структурных и термодинамических характеристик поверхностных слоев нанометрового диапазона.

### **Введение**

Тонкие пленки жидкости на поверхности твердого тела часто встречаются в повседневном применении. В частности, они играют важную роль на начальной стадии формирования покрытий на основе лаков и красок. Снижение толщины растекающегося слоя позволяет уменьшить время высыхания и уменьшить расход используемого материала. В технологических процессах тонкие пленки широко используются в процессах нанесения защитных полимерных покрытий, например на поверхности пластин компьютерных жестких дисков. В последнее время широко обсуждается возможность использования ультратонких пленок жидкости (УТП), состоящих из небольшого числа молекулярных слоев, в качестве матриц для формирования наноразмерных структур методом самосборки [1].

Так как толщина ультратонких пленок сопоставима с общей толщиной жидкого слоя, их физические характеристики, в значительной мере, определяются свойствами межфазных границ «жидкость–подложка» и «жидкость–пар», которые, в свою очередь, зависят от поверхностных сил, действующих в системе.

При изучении малых слоев жидкости тесно переплетаются вопросы термодинамики малых систем и кинетики фазовых превращений на границе раздела фаз. Разнообразие возможных физико-химических условий на границах раздела «твердое тело – жидкость» и «жидкость – пар» приводит к тому, что построение общей теории УТП является очень сложной задачей.

Помимо различных феноменологических и квазихимических подходов [2], существуют несколько последовательных теоретических методов описания физических свойств УТП. Среди них теория самосогласованного поля, методы, основанные на решении систем интегральных уравнений, и метод функционала плотности (МФП). МФП основывается на предположении, что основное равновесное состояние системы может быть описано в терминах распределения ее локальной плотности [3]. Это означает, что термодинамические функции характеризующие систему (например, большой потенциал) должны быть записаны как функционалы ее плотности. На сегодняшний день МФП разработан как для простых флюидов [3], так и для ассоциированных флюидов и полимеров [4]. Среди пользующихся популярностью модификаций МФП следует выделить класс методов, основанных на построении большого потенциала с использованием взвешенных плотностей, что позволяет избежать нефизического поведения локальной плотности в сильно неоднородной области [5,6]. УТП на поверхности твердого тела представляет именно такой случай. Среди последних подходов, наиболее точно описывающих экспериментальные данные, является модифицированный метод Розенфельда [6], предложенный Янгом Ксин Ю и Джансхонг Ву [7]. Используя результаты термодинамической теории возмущений Вертхейма [8] эти авторы предложили также МФП, пригодный для описания структуры полимерных слоев на поверхности твердого тела [9]. МФП основан на положениях статистической механики и, в связи с этим, является строгим. В настоящее время он является одним из немногих теоретических подходов, позволяющих по заданному потенциалу взаимодействия найти структурные и термодинамические характеристики изучаемых систем. В этом методе нет принципиальных ограничений, связанных с переходом к наноразмерным объектам, за исключением кластеров, содержащих несколько атомов. В этом случае не гарантировано, что с течением времени такой объект перейдет в состояние, для которого правомерно использование методов термодинамики. Также переход на наномасштабный уровень связан с необходимостью более точного задания бинарной корреляционной функции наноразмерных объектов, которая заранее не известна. Кроме этого, определенные трудности вызывает задача поиска потенциалов адекватных изучаемой системе. Несмотря на перечисленные проблемы, МФП позволяет достаточно точно рассчитать распределение плотности наноразмерных систем (пленках, каплях и др.) и вычислить их термодинамические характеристики.

Недостатки метода функционала плотности, связанные с необходимостью задания бинарных корреляционных функций и

потенциалов взаимодействия, могут восполнить методы прямого компьютерного моделирования. Значительный прогресс развития методов атомистического моделирования, таких как молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК), позволили выполнить изучение наноразмерных объектов и, в частности, тонких слоев различных жидкостей на твердых подложках [10]. Главное преимущество использования данных подходов заключается в том, что они исходят из общих уравнений аналитической механики и статистической физики, что позволяет создавать модели изучаемых систем на основе информации только об их молекулярном строении, количественном соотношении подсистем и физических условиях. Методы МД и МК с высокой степенью точности воспроизводят структурные характеристики различных систем на молекулярном уровне и дают информацию о потенциалах взаимодействия между различными типами молекул и наночастиц. Однако, использование атомистического моделирования обычно требует больших затрат времени, а процесс расчета многих термодинамических характеристик сильно затруднен.

Ультратонкие пленки жидкостей представляют собой уникальный физический объект для совершенствования теоретического описания малых систем. В данной работе мы выполнили моделирование структурных свойств слоя дихлорметана на двух твердых подложках, часто используемых при получении наноматериалов. Нашей главной целью было рассмотреть возможность использования двух принципиально разных методик моделирования как взаимодополняющих подходов при изучении наноразмерных систем. При этом метод МД выступает как метод, позволяющий извлекать параметры для задания взаимодействия между различными группами атомов, а МФП используется для расчета структурных и термодинамических свойств ультратонких пленок в широком диапазоне изменения различных макроскопических параметров. Мы изучали структуру пленки на графитовой подложке и на подложке, полученной на основе оксида кремния с гидроксильной поверхностью (далее мы ее будем обозначать как  $[SiO_2]_n$ ). Поскольку для первой подложки параметры, определяющие взаимодействие дихлорметана с графитом, хорошо известны из литературы, мы использовали ее для сравнения структурных свойств слоя дихлорметана, рассчитанных в рамках методов МФП и атомистической МД. Для второй подложки таких параметров нам найти не удалось, в связи с чем, мы использовали ее в качестве случая, когда требуется предварительное определение параметров взаимодействия с помощью МД с последующим их использованием в рамках МФП.

## Метод функционала плотности

Как уже отмечалось, основной задачей в рамках МФП является задача построения большого потенциала как функционала плотности. Для этого необходимо найти выражение для энергии Гельмгольца  $F[\rho(\mathbf{r})]$  изучаемой системы. Большой потенциал, как функционал плотности, можно представить в виде

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int [V(\mathbf{r}) - \mu] \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (1)$$

где  $V(\mathbf{r})$  – внешний потенциал (например, потенциал подложки),  $\mu$  – химический потенциал. Энергия Гельмгольца, в свою очередь, может быть разложена на сумму идеальной части

$$F_{id}[\rho(\mathbf{r})] = kT \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\ln \rho(\mathbf{r}) - 1] \quad (2)$$

и избыточной, соответствующей потенциалу отталкивания и притяжения:

$$F_{ex}[\rho(\mathbf{r})] = F_{hs}[\rho(\mathbf{r})] + F_{att}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3)$$

В последнем выражении  $F_{hs}[\rho(\mathbf{r})]$  – избыточная часть энергии Гельмгольца, связанная с отталкиванием твердых сфер. В рамках модифицированной теории Розенфельда [7] она выражается через взвешенные плотности  $n_i(\mathbf{r})$ :

$$F_{hs}[\rho(\mathbf{r})] = kT \int \Phi^{hs}[n_i(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r}, \quad (4)$$

где  $\Phi^{hs}$  – известная функция этих плотностей  $n_i(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \omega^{(i)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d^3\mathbf{r}'$ . Слагаемое  $F_{att}[\rho(\mathbf{r})]$  соответствует избыточной части энергии Гельмгольца, связанной с ван-дер-ваальсовым притяжением, потенциал которого  $u^{att}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ . В приближении среднего поля его можно записать в следующем виде:

$$F_{att} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r} u^{att}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}'). \quad (5)$$

В результате большой потенциал принимает вид:

$$\begin{aligned} \Omega[\rho(\mathbf{r})] = & kT \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\ln \rho(\mathbf{r}) - 1] + \\ & + \int \left\{ -n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{n_1 n_2 - \mathbf{n}_{V1} \mathbf{n}_{V2}}{1 - n_3} + \frac{1}{36\pi} \left[ n_3 \ln(1 - n_3) + \frac{n_3^2}{(1 - n_3)^2} \right] \frac{(n_3^3 - 3n_2 \mathbf{n}_{V2} \mathbf{n}_{V2})}{n_3^3} \right\} d^3\mathbf{r} + \\ & + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r} u^{att}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') + \int [V_M(\mathbf{r}) - \mu] \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (6)$$

В термодинамическом равновесии вариационная производная от большого потенциала по плотности равна нулю

$$\frac{\delta\Omega[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = 0. \quad (7)$$

С учетом (6) условие (7) представимо в виде интегрального уравнения для плотности системы

$$kT \ln \rho(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) - \mu = 0. \quad (8)$$

Решением полученного уравнения является искомое распределение плотности в неоднородной системе.

Для сравнения распределений плотности, полученных в рамках МФП и АМД, необходимо задать определенное значение химического потенциала, которое бы соответствовало среднему числу частиц большого канонического ансамбля, равному числу частиц, заложенному в расчетах АМД. Для этого перепишем уравнение (8) в виде

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{bulk} \exp\left(-\beta V(\mathbf{r}) + c^{(1)}(\rho(\mathbf{r})) - c^{(1)}(\rho_{bulk})\right), \quad (9)$$

где  $c^{(1)}(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{1}{kT} \frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})}$  – прямая корреляционная функция,  $\rho_{bulk}$  –

плотность массивной фазы. Среднее число частиц равно

$$\langle N \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \rho_{bulk} \exp\left(-c^{(1)}(\rho_{bulk})\right) \int \exp\left(-\beta V(\mathbf{r}) + c^{(1)}(\rho(\mathbf{r}))\right) d^3\mathbf{r}. \quad (10)$$

Учитывая (9), получим формулу для определения профиля плотности

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle N \rangle \frac{\exp\left(-\beta V(\mathbf{r}) + c^{(1)}(\rho(\mathbf{r}))\right)}{\int \exp\left(-\beta V(\mathbf{r}) + c^{(1)}(\rho(\mathbf{r}))\right) d^3\mathbf{r}}, \quad (11)$$

в которой  $\langle N \rangle$  равно числу частиц, заложенному в расчетах АМД.

## Параметризация изучаемой модели

В данной работе рассмотрена адсорбция и смачивание дихлорметана на плоских поверхностях графита и  $[SiO_2]_n$ . В рамках МФП условие образования пленки конечной толщины определяется несколькими параметрами: видом потенциала «дихлорметан-адсорбент», химическим потенциалом и температурой.

В случае графитовой подложки в качестве потенциала подложки выбран широко используемый потенциал Стила [11]:

$$V(z) = \varepsilon_w \left[ \frac{1}{5} \left( \frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^4 - \frac{\sigma_{sf}^4}{6\Delta(z + 0.61\Delta)^3} \right], \quad (12)$$

где  $\varepsilon_w = \left(\frac{10}{3}\right) \frac{6}{5} \pi \rho_s \sigma_{sf}^3 \varepsilon_{sf}$ ,  $\rho_s$  – плотность графита,  $\Delta$  – расстояние между ближайшими слоями графита. Энергетические и линейные параметры потенциала  $\sigma_{sf}$  и  $\varepsilon_{sf}$  определяются аналогичными параметрами Леннарда-Джонса для адсорбата и адсорбента по формулам Лоренца-Бертло:

$$\sigma_{sf} = \frac{1}{2}(\sigma_s + \sigma_f), \quad \varepsilon_{sf} = \sqrt{\varepsilon_s \varepsilon_f}. \quad (13)$$

Значения констант  $\rho_s$ ,  $\sigma_s$  и  $\Delta$  собраны в таблице. Параметры для дихлорметана определялись согласно формулам, предложенным в работе [12]:

$$\ln(p_{s,T=298K}) = 16.35 - 0.02 \frac{\varepsilon}{kT}, \quad (14)$$

$$\left(\frac{RT_c}{8p_c}\right)^{1/3} = 0.9337 + 0.5828\sigma + 0.03315\sigma^2. \quad (15)$$

Здесь  $T_c$  и  $p_c$  – критические значения температуры и давления флюида,  $p_{s,T=298K}$  – давление насыщенных паров при 298 К, а  $\sigma$  – диаметр жесткой сферы в ангстремах. В формуле (15) слева стоит выражение в см/моль<sup>1/3</sup>. В этой же работе указано значение энергетического параметра Леннарда-Джонса для дихлорметана  $\varepsilon_f/k = 465K$ . Согласно [13] плотность дихлорметана при температуре  $T = 293.15K$  равна 1.3266г/см<sup>3</sup>, а критическая температура дихлорметана  $T_c = 518.15K$ .

Таблица. Параметры потенциала графитовой подложки

расстояние между слоями $\Delta, \text{нм}$	плотность $\rho_s, \text{нм}^{-3}$
0.335	114
линейный параметр Леннарда-Джонса, $\sigma_s, \text{нм}$	энергетический параметр Леннарда-Джонса, $\varepsilon_s/k, K$
0.34	28

Для случая плоской подложки  $[SiO_2]_n$  в качестве потенциала выбран потенциал общего вида [14]:

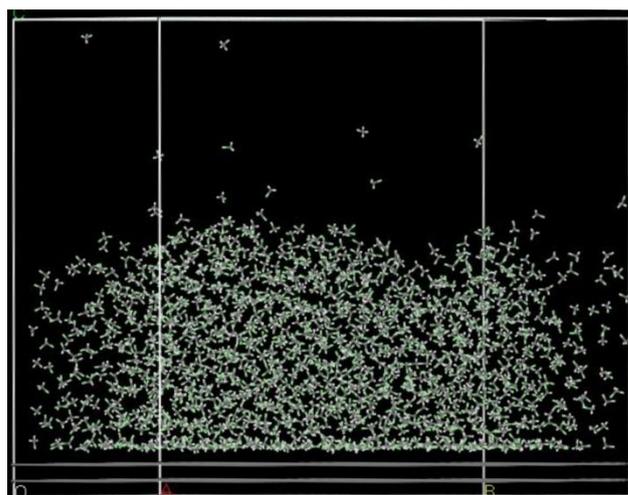
$$V(z) = \frac{\pi \rho_s}{6d^3} \tilde{N} \left[ \frac{1}{3} \left(\frac{d}{z}\right)^9 \left(\frac{z_0}{d}\right)^6 - \left(\frac{d}{z}\right)^3 \right], \quad (16)$$

в котором  $d$  – характерный диаметр адсорбата при данной температуре (диаметр жесткой сферы),  $z_0$  – линейный параметр потенциала,  $C$  – константа дисперсионного взаимодействия Лондона. Плотность атомов подложки равна  $\rho_s = 66.15 \text{ нм}^{-3}$  [15]. Обратим внимание на то, что

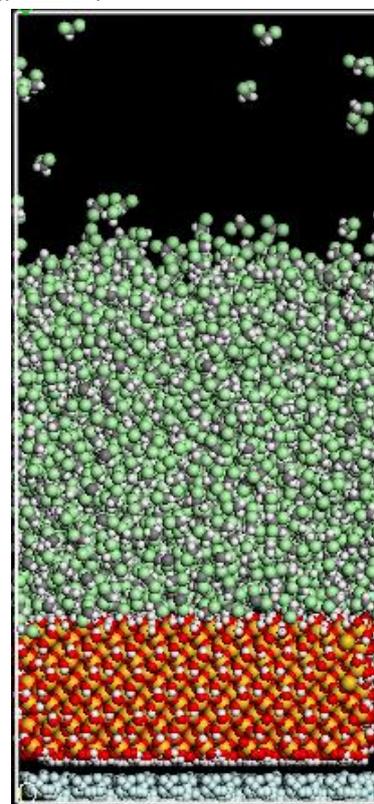
параметры потенциалов, как правило, определяют из сравнения с экспериментальными данными по давлению насыщения, плотности массивной жидкой фазы, поверхностному натяжению массивных фаз [15]. При этом, однако, находят  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_f$  по отдельности, а затем используют правила типа (13).

### Атомистическая модель

Для проверки результатов, полученных в рамках МФП, и параметризации параметров потенциала взаимодействия системы «подложка – слой растворителя» мы выполнили моделирование ультратонкой пленки дихлорметана на графитовой и  $[SiO_2]_n$  подложках в рамках метода атомистической молекулярной динамики.



а)



б)

Рис. 1. Мгновенный снимок внутреннего состояния ячейки моделирования: а) системы «графит – дихлорметан» и б) « $[SiO_2]_n$  – дихлорметан» после уравнивания в течении 2нс ( $NVT$ ,  $T = 300K$ ). Плоскость, рисунка расположена параллельно грани ячейки моделирования образованной векторами **В** и **С**.

Расчеты были выполнены с использованием пакета DL POLY 2.20 [16]. Взаимодействие атомов рассчитывалось на основе использования валентно-силового поля PCFF [17]. Моделирование производилось в

условиях  $NVT$  ансамбля ( $T = 298K$ , термостат Нозе-Хувера), для вычисления электростатического взаимодействия использовалась стандартная схема Эвальда.

В случае подложки на основе графита ячейка моделирования была построена в виде прямой призмы со сторонами 4.92нм, 9.84нм, 10нм вдоль главных векторов **A**, **B** и **C**. Векторы **A** и **B** образуют угол  $60^\circ$ . Основание ячейки моделирования вдоль векторов **A** и **B** соответствует форме графитовой подложки, которая была построена из двух слоев графена содержащих  $20 \times 15$  элементарных ячеек графита. Расстояние между слоями составляет 0.34нм (длины трех кристаллографических векторов **a**, **b**, **c** графита соответственно равны 0.24612нм, 0.67079нм и 0.34нм, углы между ними составляют  $\angle(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = 60^\circ$ ,  $\angle(\mathbf{a}, \mathbf{c}) = \angle(\mathbf{b}, \mathbf{c}) = 90^\circ$ ). Дополнительно, на расстоянии 0.34нм от “нижней” поверхности подложки был помещен экранирующий слой из атомов гелия (расположенных так же как и атомы углерода) для ослабления взаимодействия молекул  $CH_2Cl_2$  с подложкой через периодические граничные условия. Центры атомов гелия были фиксированы, для предотвращения разрушения экранирующего слоя. Полное число атомов углерода образующих подложку составляет 4800.

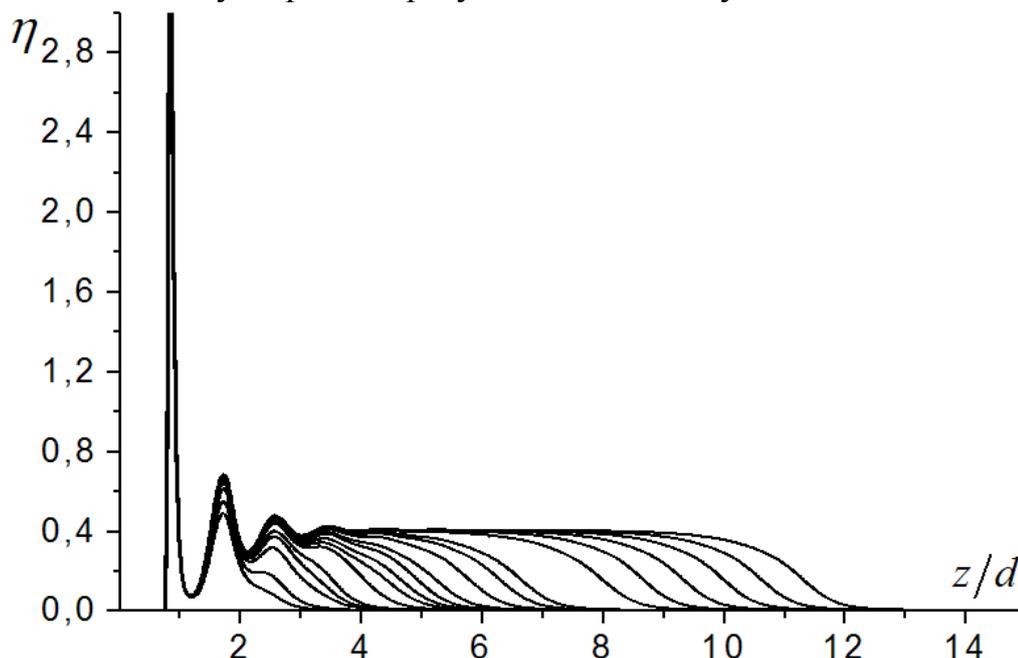


Рис. 2. Профили приведенной плотности  $\eta = \pi d^3 \rho / 6$  в зависимости от значения химического потенциала системы,  $d$  – характерный диаметр частиц адсорбата при данной температуре (диаметр жесткой сферы).

Моделирование слоя дихлорметана на подложке из оксида кремния с гидроксильной поверхностью осуществлялось в ячейке в форме параллелепипеда с периодическими граничными условиями. Размеры

ячейки вдоль трех главных направлений **A**, **B** и **C** были выбраны равными 6.24 нм, 6.24 нм и 13.39 нм. Подложка была построена из  $9 \times 9 \times 3$  элементарных ячеек  $\beta$ -кристабалита. Свободные валентные связи атомов кремния и кислорода на поверхности подложки были заполнены соответственно *ОН* группами и атомами водорода.

В построенные ячейки был помещен слой дихлорметана толщиной 5нм, с плотностью  $1.33\text{г/см}^3$ . Для приготовления слоя жидкости сначала была приготовлена ячейка в форме параллелепипеда  $9.65\text{нм} \times 9.65\text{нм} \times 9.65\text{нм}$ , в которую были помещены 8000 молекул  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  для получения плотности соответствующей континуальной фазе. После уравнивания системы в условиях *NVT* ансамбля при  $T = 300\text{K}$  в течении 100пс из ячейки были вырезаны два слоя молекул дихлорметана координаты которых лежат внутри слоя толщиной 5нм вдоль направления **C** выше атомов образующих подложки и находятся в границах соответствующих ячеек. После построения двух систем (из подложки и слоя жидкости, см. рис. 1) получившиеся ансамбли были уравновешены в течении 5нс пока число молекул  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , образующих газообразную фазу, не достигла равновесного значения (состояние насыщенного пара). Продолжительность рабочей прогонки для вычисления средних значений структурных характеристик слоев жидкости составила 1нс.

## Результаты расчетов

Результаты расчетов, выполненных в рамках МФП, представлены на рис. 2. Отметим, что в МФП плотность рассчитывается для модельных бесструктурных сферических частиц. В результате вычислений было установлено, что сформированные на поверхности тонкие адсорбционные пленки характеризуются высокой степенью упорядоченности. Иными словами, пленка имеет выраженную слоистую структуру, которая проявляется в резких пиках локальной плотности.

Толщина получившейся пленки зависит от давления в системе (или от химического потенциала системы). Чем больше давление, тем толще пленка. Причем существует такое значение давления, при котором плотность в пленке меньше плотности соответствующей массивной фазе.

На рис.3 представлены профили распределения локальной плотности точечных масс сопоставляемых молекулам дихлорметана на графитовой подложке и рассчитанных в рамках методов МФП и АМД. Заметим, что для сравнения с результатами МФП в АМД профиль плотности построен для центров масс молекул  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Сравнительный анализ профилей  $\rho(z)$  показывает, что профили локальной плотности, рассчитанные

независимыми методами моделирования, являются в большой степени подобными. Однако, в силу того, что молекулы  $CH_2Cl_2$  имеют асферическую форму, позиции первых пиков  $\rho(z)$ , отвечающие слою адсорбата, слегка расходятся.

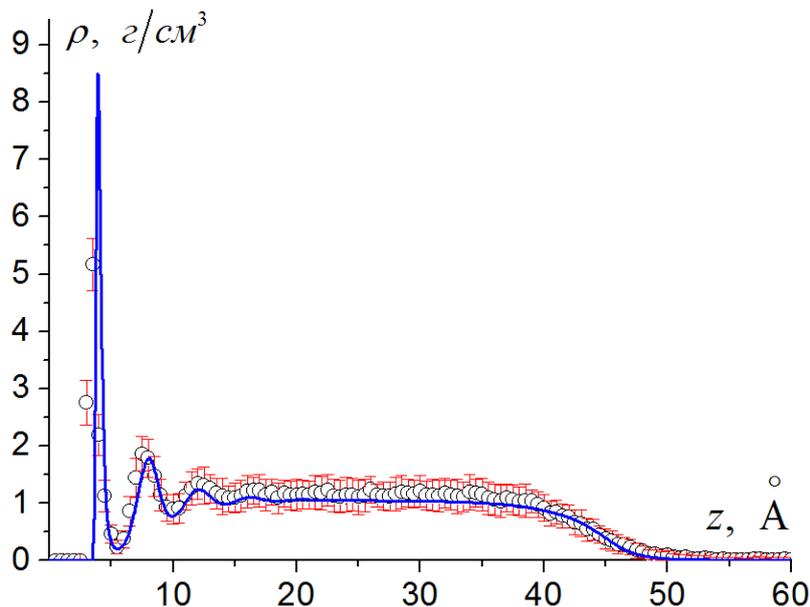


Рис. 3. Профили распределения локальных плотностей точечных масс (сопоставляемых молекулам дихлорметана) на графитовой подложке в рамках: МФП - сплошная кривая и АМД - круглые маркеры,  $T = 300K$ . В МФП плотность соответствует распределению бесструктурных сферических частиц, в АМД - распределению центров масс молекул  $CH_2Cl_2$ .

При этом слой молекул  $CH_2Cl_2$ , адсорбированных на поверхности графита, хорошо заметен на рис. 1 в виде сплошной непрерывной линии параллельной подложке. Также на рис. 1 хорошо видно строение границы раздела жидкость/газ. Как видно из рисунка в этой области присутствуют капиллярные волны с амплитудой  $\sim 20\text{Å}$ , что соответствует спаданию плотности жидкости на отрезке от  $40\text{Å}$  до  $60\text{Å}$ . В качестве толщины пленки  $h$  можно взять расстояние от поверхности подложки до эквимолекулярной разделяющей поверхности:

$$h = \frac{1}{\rho_l - \rho_v} \int_0^{\infty} (\rho(z) - \rho_v) dz. \quad (17)$$

Здесь  $\rho_l$  и  $\rho_v$  - плотности соответственно жидкой массивной фазы и насыщенного пара. Расчеты, проведенные в рамках МФП, показывают, что толщина получившейся пленки равна  $42.3\text{Å}$ .

Высокая степень согласия полученных профилей плотности позволяет сделать вывод об адекватности примененной модификации

МФП, что, в свою очередь, позволяет нам использовать описываемые подходы как взаимодополняющие друг друга.

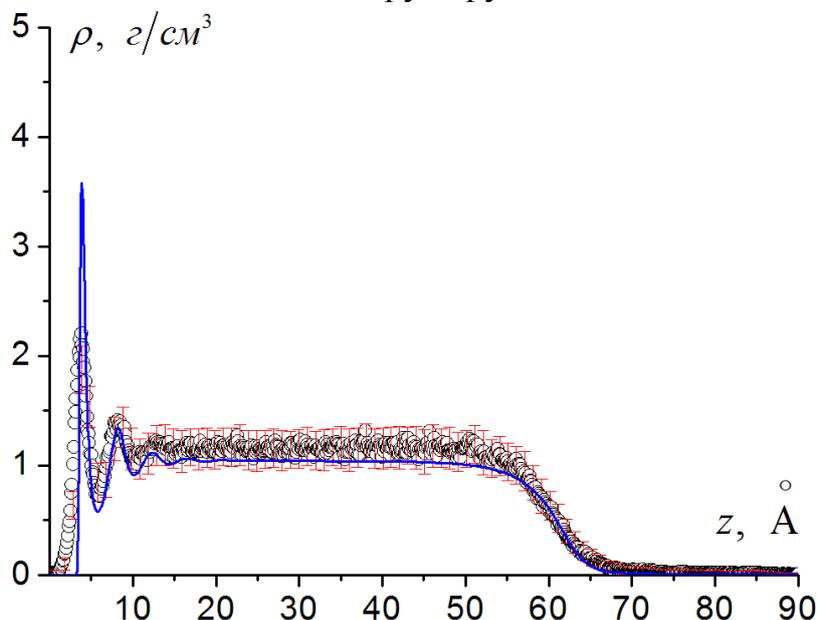


Рис. 4. Профили распределения локальных плотностей точечных масс (сопоставляемых молекулам дихлорметана) на поверхности  $[SiO_2]_n$  в рамках: МФП - сплошная кривая и АМД – круглые маркеры,  $T = 300K$ . В МФП плотность соответствует распределению бесструктурных сферических частиц, в АМД – распределению центров масс молекул  $CH_2Cl_2$ .

Например, неизвестные параметры потенциала, отвечающего взаимодействию атомов жидкости с атомами подложки, можно определить путем их подбора, добиваясь совпадения плотностей распределения, полученных в АДМ и МФП.

На рис. 4 показаны профили распределения локальной плотности точечных масс сопоставляемых молекулам дихлорметана на подложке из  $[SiO_2]_n$  и рассчитанных в рамках методов МФП и АМД. Сравнение распределений плотности показало, что параметры потенциала (16) рассматриваемой системы равны  $C = 1.2d^3$  и  $z_0 = 0.85d$ . Найденные значения позволяют восстановить потенциал подложки и, в дальнейшем, использовать его для нахождения структурных и термодинамических характеристик наноразмерных слоев на поверхности  $[SiO_2]_n$  при различных физических параметрах.

## Заключение

В данной работе мы выполнили моделирование структурных свойств слоя дихлорметана на плоской графитовой поверхности методами

молекулярной динамики и теории функционала плотности. Высокое согласие результатов, полученных независимым образом в рамках этих двух подходов, позволило сделать вывод, что выбранная нами модель МФП является адекватной рассматриваемой задаче и может быть использована для анализа стабильности ультратонких слоев жидкости на твердых подложках для широкого диапазона параметров, таких как толщина жидкого слоя и температура системы. В качестве примера совместного использования МФП и АДМ применительно к системе, для которой параметры взаимодействия «подложка – жидкость», необходимые для МФП являются неизвестными, нами была рассмотрена структура тонкого поверхностного слоя дихлорметана на подложке из оксида кремния с гидроксильной поверхностью. Полученное распределение плотности дихлорметана на  $[SiO_2]_n$  подложке позволило на основе АДМ и МФП определить параметры потенциала взаимодействия «подложка – жидкая пленка» для этой системы. Таким образом, нами показана эффективность использования данных подходов как взаимодополняющих методик для описания структурных и термодинамических характеристик поверхностных слоев нанометрового диапазона.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 09-03-00671-а). Авторы также благодарят суперкомпьютерный комплекс «Чебышев» НИИВЦ МГУ за предоставленные вычислительные мощности.*

### Библиографический список

1. Shimomura, M. Bottom-up strategy of materials fabrication: a new trend in nanotechnology of soft materials / M. Shimomura, T. Sawadaishi // Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 2001. – V.6. – P. 11-16.
2. Толмачев, А.М. Описание адсорбционных равновесий / А.М. Толмачев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т.9. – Вып.1. – С. 5-32.
3. Evans, R. Density functionals in the theory of nonuniform liquids, in Fundamentals of inhomogeneous fluids Ed. D. Henderson / R. Evans. – New York: M. Dekker, 1992. – P. 85-175.
4. Wu, J. Density Functional Theory for Chemical Engineering: From Capillarity to Soft Materials / J.Wu // AIChE Journal. – 2006. – V.52. – № 3. – P. 1169-1193.
5. Tarazona, P. Free-energy density functional for hard spheres / P. Tarazona // Phys. Rev. A. – 1985. – V. 31. – P. 2672-2679.
6. Rosenfeld, Y. Fundamental-measure free-energy density functional for hard spheres: Dimensional crossover and freezing / Y. Rosenfeld, M. Schmidt, H. Löwen, P. Tarazona // Phys. Rev. E. – 1997. – V. 55. – P. 4245-4263.
7. Yu, Y.-X. Structures of hard-sphere fluids from a modified fundamental-measure theory / Y.-X. Yu, J. Wu // J. Chem. Phys. – 2002. – V. 117. – № 22. – P. 10156-10164.
8. Wertheim, M.S. Thermodynamic perturbation theory of polymerization / M.S. Wertheim // J. Chem. Phys. – 1987. – V. 87. – № 12. – P. 7323-7331.

9. Yu, Y.-X. Density functional theory for inhomogeneous mixtures of polymeric fluids / Y.-X. Yu, J. Wu // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. – № 5. P. 2368-2376.
10. Duffy, D.M. The structure of liquid heptane at wax surfaces / D.M. Duffy, P.M. Rodger // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – V. 3. – P. 3580-3585.
11. Steele, W. A. The physical interaction of gases with crystalline solids I. Gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms / W. A. Steele // *Surface Science.* – 1973. – V. 36. – P. 317-352.
12. Matyushov, D.V. Calculation of Lennard-Jones energies of molecular fluids / D.V. Matyushov, R. Schmid // *J. Chem. Phys.* – 1996. – V. 104. – № 21. – P. 8627-8638.
13. Lide, D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* / D.R. Lide, ed. – Boca Raton, FL.: Taylor and Francis, 2009. – 2804 pp.
14. Лопаткин, А.А. Теоретические основы физической адсорбции / А.А. Лопаткин. – М.: МГУ, 1983. – 344с.
15. Ustinov, E.A. Nitrogen Adsorption on Silica Surfaces of Nonporous and Mesoporous Materials / E.A. Ustinov // *Langmuir.* – 2008. – V. 24. – P. 6668-6675.
16. Smith, W. / W. Smith, T.R. Forester // *J. Mol. Graph.* – 1996. – V. 14. – № 3. – P. 136-141.
17. Sun, H. Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes / H.Sun // *Macromol.* – 1995. – V. 28. – № 3. – P.701-712.

УДК 539.216.2:537.311.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЁНОК НА ЭЛЕКТРОКОНТАКТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

В.В. Измайлов, М.В. Новоселова

Тверской государственный технический университет,

170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 26

iz2v@tvcom.ru

Описаны результаты сравнительных испытаний электрической прочности плёнок на поверхности различных металлических электроконтактных материалов.

Свойства поверхностных плёнок, в том числе процессы их механического и электрического разрушения, оказывают большое влияние на надёжность и качество электроконтактных устройств различного назначения. В работе [1] описаны результаты экспериментального исследования механической прочности поверхностных плёнок на электроконтактных металлах. В данной статье представлены результаты испытаний на электрическую прочность непроводящих плёнок на поверхности электроконтактных материалов.

### Методика проведения экспериментов

Были исследованы две группы электроконтактных материалов. Первая группа представляет собой металлы с высокой твёрдостью: молибден *Mo*, вольфрам *W* и хром *Cr*. Данные металлы в виде порошков обычно используют для изготовления композиционных электроконтактных материалов. Вторая группа включает в себя традиционные широко используемые электроконтактные материалы: электротехническая медь *Cu*, латунь ЛС59-1 (60% *Cu*, 18% *Zn*, 2% *Pb*), технический алюминий, алюминиевый сплав АД31 (2% *Mg*, 0,5% *Si*).

Испытания поверхностных плёнок на электрическую прочность проводили на том же приборе, который использовался при исследовании механического разрушения плёнок [1]. Нагрузка на контакт соответствовала вероятности механического разрушения  $P \approx 30\%$ . На замкнутый контакт подавали линейно увеличивающееся напряжение, которое фиксировалось на самопишущем вольтметре. В момент пробоя плёнки наблюдалось резкое падение напряжения. Максимальное его значение принималось за величину напряжения пробоя  $U_{пр}$ . Отмечено, что величина  $U_{пр}$  существенно различается в различных точках одной и той же металлической поверхности. Это можно объяснить, во-первых, неоднородностью толщины

и свойств плёнок, во-вторых, наличием шероховатости на поверхности исследуемого образца. Вследствие шероховатости зонд контактирует с отдельными микровыступами с различным радиусом закругления вершины.

Экспериментальные результаты обрабатывали методами математической статистики с определением среднего значения пробивного напряжения и доверительного интервала при 95%-й доверительной вероятности.

## Результаты экспериментов и обсуждение

Результаты исследования электрического разрушения естественных поверхностных плёнок на твёрдометаллических материалах и электротехнической меди приведены в таблице 1. Естественные плёнки представляют собой поверхностные слои, образовавшиеся на образцах в обычных лабораторных условиях в течение нескольких месяцев без поддержания на каком-либо определенном уровне температуры, состава атмосферы, влажности и т.п.

По экспериментально определённой величине  $U_{np}$  и известной пробивной напряжённости  $E_{np}$  [2, 3] оценивали толщину  $d$  оксидных плёнок. Рассчитанные таким образом величины толщин поверхностных плёнок исследованных металлов согласуются с литературными значениями (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики поверхностных плёнок на электроконтактных металлах

Металл	<i>W</i>	<i>Mo</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>
Пробивное напряжение $U_{np}$ , В при 20 °С	0,62 ± 0,28	0,29 ± 0,13	2,91 ± 0,58	0,86 ± 0,05
Пробивная напряжённость $E_{np}$ , 10 <sup>8</sup> В/м	0,53	0,3	-	1,1
Расчётная толщина плёнок $d$ , нм	12	10	-	8
Толщина плёнок $d$ , нм (литературные данные)	~10 [4]	~10 [4]	-	~10 [5]
Температура контакта $T_{конт}$ , °С при $U_{np}$	2006 ± 905	973 ± 436	-	-
$T_{плав}$ , °С	3693	2893	2163	1356
Гомологическая температура контакта $\Theta = T_{конт}/T_{плав}$	0,54	0,34	-	-

Оценим температуру на пятне контакта в момент электрического пробоя плёнки. Для этого воспользуемся уравнением [5]

$$T_{\text{конт}}^2 - T_0^2 = U_{\text{пр}}^2 / (4L),$$

где  $T_{\text{конт}}$  – температура контакта;  $T_0 = 293\text{K}$ ;  $L = 2,44 \cdot 10^{-8} \cdot B^2 / K^2$  – число Лоренца. Как видно из таблицы 1, для вольфрамовых и молибденовых образцов температура контакта в момент пробоя достигает температуры рекристаллизации исследованных металлов, которая составляет примерно 0,4 – 0,5 абсолютной температуры плавления. При рекристаллизации происходит размягчение металла, поэтому напряжение, соответствующее температуре рекристаллизации, в теории электрических контактов называют напряжением размягчения [5]. Следствием рекристаллизации является уменьшения твердости металла, в результате чего увеличивается площадь контакта, снижаются его сопротивление и температура перегрева контакта. Все это свидетельствует о неразрывной связи процессов электрического и механического разрушения поверхностной плёнки.

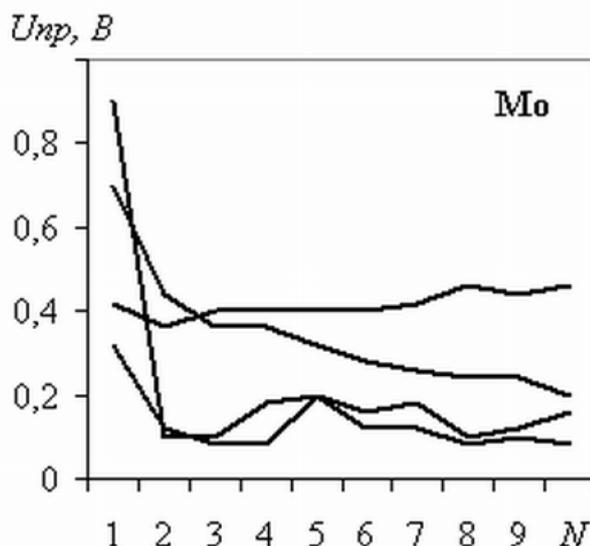


Рис. 1. Зависимость напряжения пробоя поверхностных плёнок от числа пробоев для различных точек поверхности образца.

Для хромовых и медных образцов расчётная температура контакта в момент пробоя превышает температуру плавления металла.

При многократном пробое в одной и той же точке пробивное напряжение после возможного первоначального снижения в дальнейшем остается постоянным (рис.1). Это можно считать проявлением эффекта самозалечивания, часто наблюдающегося в тонкоплёночных структурах [6].

Результаты экспериментов для второй группы металлов приведены в таблице 2. Образцы данных материалов окислялись при различной температуре в течение 5 часов. За это время происходит основное увеличение толщины плёнок, в дальнейшем прирост толщины незначителен [4, 7]. Затем производили измерение напряжения пробоя

плёнки в двух температурных режимах: непосредственно при температуре окисления и после остывания образца при комнатной температуре.

Таблица 2. Значения напряжения пробоя ( $U_{пр}$ , В) поверхностных плёнок на металлах. Числитель – при температуре окисления, знаменатель – при температуре 20 °С.

Металл	Температура окисления, °С			
	20	50	100	150
Медь	<u>0,86 ± 0,09</u>	<u>0,26 ± 0,05</u>	<u>0,95 ± 0,38</u>	<u>2,86 ± 0,43</u>
	0,86 ± 0,09	1,05 ± 0,19	1,32 ± 0,11	12,7 ± 1,21
Латунь ЛС59-1	<u>1,66 ± 0,56</u>	<u>0,35 ± 0,04</u>	<u>0,20 ± 0,02</u>	<u>0,16 ± 0,05</u>
	1,66 ± 0,56	0,40 ± 0,07	0,37 ± 0,04	0,95 ± 0,34
Алюминий технический	<u>1,66 ± 0,10</u>	<u>11,5 ± 2,3</u>	<u>2,76 ± 0,57</u>	<u>1,13 ± 0,11</u>
	1,66 ± 0,10	5,67 ± 1,56	6,13 ± 1,72	3,93 ± 0,85
Алюминиевый сплав АД31	<u>1,88 ± 0,12</u>	<u>9,58 ± 2,25</u>	<u>1,27 ± 0,25</u>	<u>1,38 ± 0,16</u>
	1,88 ± 0,12	5,85 ± 1,56	1,67 ± 0,09	2,69 ± 0,23

Из анализа данных таблицы 2 следует, что у исследованных металлов при комнатной температуре напряжение пробоя лежит в диапазоне 1 – 2 В. При повышенных температурах в горячих контактах наблюдается противоположное влияние двух факторов: повышение температуры способствует пробоем, поэтому пробивное напряжение снижается с ростом температуры, но в то же время растет толщина поверхностной плёнки, что приводит к увеличению напряжения пробоя. У тех металлов, на которых толщина плёнки увеличивается незначительно в исследованном диапазоне температур (латунь, алюминий и сплав АД31), преобладает первый фактор и напряжение пробоя падает. У меди, на которой толщина плёнки существенно увеличивается с температурой, преобладает второй фактор, и напряжение пробоя сначала падает, затем растет.

В холодном контакте (температура испытания 20°С) напряжение пробоя плёнки на меди растет монотонно вслед за ростом толщины плёнки. Более сложное поведение напряжения пробоя на латуни и алюминии можно, на наш взгляд, объяснить следующим. Уменьшение напряжения пробоя на латуни для плёнок, полученных при температуре 50 и 100°С, по сравнению с естественной плёнкой, связано, по-видимому, с десорбцией физически адсорбированных молекул при нагреве. В результате хотя толщина оксидной плёнки практически не меняется, общая толщина плёнки при нагреве уменьшается и напряжение пробоя падает. Небольшое уменьшение напряжения пробоя плёнок на алюминии можно объяснить наличием остаточных механических напряжений в плёнке, возникающих при охлаждении образца из-за разницы температурных коэффициентов расширения алюминия и его оксида.

Таблица 3. Значения характерных напряжений для электроконтактных металлов

Металл	Медь	Алюминий
Напряжение пробоя, В	0,86	1,7
Напряжение размягчения, В	0,12	0,10
Напряжение плавления, В	0,43	0,30

Интересно сравнить величину пробивного напряжения с так называемыми напряжениями размягчения (рекристаллизации) и плавления металлов [8] (табл. 3).

И для меди, и для алюминия напряжение пробоя превышает напряжение плавления металла, откуда можно заключить, что процесс электрического разрушения связан скорее с явлениями в самой плёнке, чем в металлической подложке.

Для подтверждения рассчитаем напряжённость электрического поля в плёнке при наступлении пробоя. Для этого используем значения пробивного напряжения (табл. 2) и толщин плёнок на электроконтактных металлах второй группы из работы [1]. Рассчитанные таким образом величины пробивной напряжённости приведены в таблице 4.

Таблица 4. Расчётные значения напряжённости электрического поля ( $E_{np}, 10^8 \text{ В/м}$ ) в плёнке в момент пробоя. Числитель – при температуре окисления, знаменатель – при температуре 20°C.

Металл	Температура окисления, °C			
	20	50	100	150
Медь	<u>4,3</u>	<u>0,26</u>	<u>0,19</u>	<u>0,26</u>
	4,3	1,05	0,26	1,15
Латунь ЛС59-1	<u>16,6</u>	<u>2,3</u>	<u>0,15</u>	<u>0,10</u>
	16,6	2,7	0,28	0,58
Алюминий технический	<u>5,5</u>	-	<u>3,7</u>	<u>1,3</u>
	5,5	-	8,2	4,4
Алюминиевый сплав АД31	<u>6,3</u>	-	<u>1,6</u>	<u>1,5</u>
	6,3	-	2,1	3,0

Следует отметить, что в таблице 4 в целом наблюдаются все типичные зависимости  $E_{np}$  от внешних факторов. Согласно работе [6], пробивная напряжённость уменьшается с ростом толщины плёнки. При температуре 20°C самые тонкие пленки на латуни [1], для нее самая большая пробивная напряженность. С ростом толщины плёнки и температуры окисления величина  $E_{np}$ , как правило, уменьшается.

Относительное постоянство пробивной напряженности для данных металлов свидетельствует о наличии общих механизмов пробоя в поверхностных плёнках. Полученные значения  $E_{np}$  характерны для пробоя различных по природе структур металл-диэлектрик-металл и металл-

полупроводник-металл [6]. Характерно, что для всех основных механизмов пробоя, а именно: эмиссии электронов с катода, ударной ионизации диэлектрика, образования отрицательного объемного заряда – требуется напряженность электрического поля в диапазоне  $10^8 - 10^9$  В/м. Для ударной ионизации в работе [6] приводится выражение для электрической прочности диэлектрика

$$E_{np} = \left[ 4(2m)^{1/2} \phi_{эфф}^{3/2} W / (3\hbar q^2) \right]^{1/2} (1/d)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $q$  и  $m$  – заряд и масса электрона;  $\hbar$  – постоянная Планка,  $W$  – разность между энергиями электрона до и после ионизации;  $\phi_{эфф}$  – эффективная высота потенциального барьера;  $d$  – толщина плёнки. В таблице 5 приведены значения  $E_{np}$ , рассчитанные по формуле (1) для типичных значений  $\phi_{эфф}$  и  $d$ . Эти значения пробивной напряжённости не противоречат нашим экспериментальным результатам (табл. 4).

Таблица 5. Значения  $E_{np}$ , 10<sup>8</sup> В/м, рассчитанные по формуле (1)

$d$ , нм	$\phi_{эфф}$ , эВ				
	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
5	4,3	7,2	14,4	24,1	40,6
10	3,0	5,1	10,2	17,1	28,7
50	1,4	2,3	4,5	7,6	12,8
100	1,0	1,6	3,2	5,4	9,1

### Библиографический список

1. *Измайлов, В.В.* Исследование механического разрушения поверхностных плёнок на электроконтактных материалах / Измайлов В.В., Новоселова М.В. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. – Тверь: Твер. Гос. ун-т, 2009. – Вып. 1. – С. 42-48.
2. *Технология тонких пленок: Справочник. Т. 2.* – М.: Сов. радио, 1977. – 768 с.
3. *Tamai, T.* Electrical conduction mechanisms of electric contact covered with contaminant films / T. Tamai // Surface contamination: genesis, detection and control. V.2. N.Y. – London: Plenum Press, 1979. – P. 967-981.
4. *Окисление металлов / под ред. Ж. Бенара.* – М.: Металлургия, 1969. – Т.2. – 444 с.
5. *Хольм, Р.* Электрические контакты / Р. Хольм. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. – 464 с.
6. *Воробьев, Г.А.* Пробой тонких диэлектрических плёнок / Г.А. Воробьев, В.А. Мухачев. – М.: Сов. радио, 1977. – 72 с.
7. *Свиташева, С.Н.* Исследования процессов образования пленки естественного окисла на поверхности меди методом эллипсометрии / С.Н. Свиташева, Р.И. Любинская, К.К. Свиташев // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1986. – № 11. – С. 80-85.
8. *Основы теории электрических аппаратов / Под ред. И.С. Таева.* – М.: Высшая школа, 1987. – 352 с.

УДК: 532.64: 546.311

## ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И АДГЕЗИОННО-АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СВИНЦА, ОЛОВА И ИНДИЯ

А.З. Кашежев<sup>1)</sup>, А.Г. Мозговой<sup>2)</sup>, М.Х. Понежев<sup>1)</sup>, В.А. Созаев<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ),  
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

<sup>2)</sup>Учреждение Российской академии наук Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), 125412, г. Москва, ул. Ижорская, 13

<sup>3)</sup>Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ),  
362021, г. Владикавказ, ул. Николаева, 44

sozaevv@kbsu.ru

В работе приводится обзор по влиянию малых добавок щелочных, щелочноземельных и адгезионно-активных элементов на политермы и изотермы бинарных сплавов на основе свинца, олова и индия

### Введение

Данные по поверхностному натяжению (ПН) и плотности сплавов, содержащих щелочные и щелочноземельные добавки, представляют значительный практический интерес, поскольку подобные добавки из-за высокой активности могут существенно изменять многие физико-химические свойства металла-растворителя. В отличие от расплавов щелочных металлов, концентрационные зависимости ПН сплавов с участием щелочных и щелочноземельных металлов изучены преимущественно в ограниченных концентрационных интервалах, а число изученных подобных систем невелико [1].

Особый интерес вызывают исследования поверхностных свойств сплавов  $Pb-Li$ ,  $Pb-Na$ ,  $Pb-K$ . Свинцово-литиевые расплавы доэвтектического и эвтектического состава перспективны в качестве теплоносителей в ядерных установках. Расплавы  $Pb-Na$  и  $Pb-K$  с определенными концентрациями натрия и калия перспективны в качестве жаростойких теплоносителей ядерных установок. Исследования поверхностных свойств сплавов с малыми добавками щелочных металлов важны также для разработки новых высокоактивных припоев и систем металлизации.

При разработке катодных материалов, в которых используются покрытия из щелочных и щелочноземельных металлов и их сплавов, возникает проблема стабильности самих покрытий. Поэтому на практике используют либо композиционные (гетерофазные) катодные материалы, либо в более тугоплавкой металлической матрице растворяют щелочные или щелочноземельные добавки, которые непрерывно, вследствие

поверхностной сегрегации, обогащают поверхность матрицы. К таким системам относят и литий-содержащие сплавы, например,  $Cu - Li$ ,  $Pb - Li$ , которые предлагается использовать в качестве катодов Спиндта и в других изделиях вакуумной микро- и наноэлектроники. Определенный интерес в качестве подобных катодов для некоторого класса электронных приборов могут представлять сплавы  $Sn - Ba$ .

Необходимо отметить, что в ранних экспериментах использовались недостаточно очищенные металлы (в частности, литий), в процессе исследований недостаточно учитывались процессы образования оксидов и изменения состава (за счет испарения щелочных металлов), недостаточное внимание уделялось использованию современных информационных технологий при определении поверхностных свойств расплавов. Температурный интервал измерений был ограниченным, поскольку в опытах применялись приборы, в основном, из молибденового стекла.

Наибольшие затруднения при осуществлении подобных экспериментов обусловлены тем, что в процессе изотермической выдержки возможно проявление эффекта «выгорания» добавки щелочного или щелочноземельного металла, тем более ощутимого тогда, когда измерение ПН проводится на границе металл – вакуум, а не в среде инертного газа.

Данные по ПН систем  $Pb - Li, Pb - Rb, Pb - Cs, Pb - Na, Pb - K$  в литературе встречаются крайне редко [1].

Поверхностные свойства (ПН, углы смачивания, кинетика растекания) бессвинцовых расплавов на основе олова и индия изучены пока так же недостаточно. Особое внимание в литературе уделено припоям на основе эвтектики олова (или расплавов околоэвтектического состава), например, системе  $Sn - Ag$ , а также системам  $Sn - Bi (Sn - Bi - Cu)$ ,  $Sn - Zn, Sn - Sb$  [2-9].

С теоретической точки зрения изучение ПН олова с малыми добавками примесей важно для изучения эффекта температурной буферности ПН [10], который не всегда обнаруживается экспериментально, процессов самоорганизации на поверхности расплавов, влияния эффекта поверхностной сегрегации на ход политерм и изотерм ПН.

Теоретические исследования ПН на основе олова с использованием большого термодинамического потенциала проводили в работе [11], авторы которой рассчитали изотермы систем  $Sn - Zi$  при  $T = 600K$ ,  $Sn - Zn$  при  $T = 723K$ ,  $Sn - Ag$  при  $T = 1250K$  и  $Sn - In$  при  $T = 700K$ . В [11] показано, что существенное влияние на ход изотерм ПН оказывает поверхностная сегрегация второго компонента. Необходимо отметить, что

в области малых концентраций от 0 до 10 ат.% расчеты не проводились. Именно в области малых концентраций примеси наблюдаются наиболее существенные эффекты смачивания. Так, например, в работе Н. Эстатопулоса и сотр. [12] при изучении смачивания сапфира расплавами системы  $Sn - Al$  обнаружено, что при концентрации 1,15 ат.% алюминия в олове наблюдается резкое снижение угла смачивания от  $160^\circ$  до  $\sim 60^\circ$  при  $T \sim 1200K$ .

В работах Н.В. Губенко и сотр. [13, 14] на изотермах ПН были обнаружены «осцилляции», объясняемые протеканием процессов упорядочения на поверхности расплава. При этом самоорганизация структуры поверхностного слоя повторяется с ростом концентрации. Аналогичные «осцилляции» в системе  $Pb - Sn$  были обнаружены в работе [15], в то время как в [16] они не наблюдались.

До недавнего времени строение поверхностного слоя не могло быть детально изучено из-за отсутствия адекватных экспериментальных методов. Только благодаря усовершенствованному методу малоуглового рассеяния было установлено, что поверхностный слой жидкостей при температурах на несколько градусов выше точки плавления представляет собой двумерную квазикристаллическую структуру. Толщина поверхностного слоя оценивается в 1-2 молекулярных (атомных) диаметра. Эти данные так же указывают на возможность самоорганизации поверхностного слоя жидкостей при определенных температурах и концентрациях.

Б.Д. Сумм и М.И. Иванова показали [17], что поверхностный слой (ПС) чистой жидкости имеет агрегатное состояние, отличное от состояния в объеме, т.е. процесс образования ПС можно рассматривать как фазовый переход жидкость – двумерное твердое тело. В рамках этой модели поверхностное натяжение  $\sigma_m$  вблизи температуры плавления  $T_m$  пропорционально теплоте плавления  $Q_m$ , откуда следует, что

$$\sigma_m = Q_m \rho_s \delta = Q_{sl} , \quad (1)$$

где  $\rho_s$  – плотность твердой фазы,  $Q_{sl}$  – теплота плавления ПС в расчете на единицу площади. В первом приближении толщина ПС  $\delta = a$  (где  $a$  – параметр кристаллической решетки данного вещества). Соотношение (1) подтверждено экспериментально.

Таким образом, вопрос о влиянии малых примесей на ПН металлов остается актуальным и необходимо больше экспериментальных данных по ПН разбавленных расплавов, полученных с использованием более чистых металлов и с привлечением более точных методов измерений.

## Методика измерений

Измерения ПН разбавленных сплавов на основе свинца, олова и индия проводились на оригинальной установке (с водоохлаждаемым корпусом) [18] методом лежащей капли с погрешностью менее 1 % в широком интервале температур в атмосфере гелия (или в вакууме  $\sim 0,01$  Па).

Перед фотографированием с помощью цифровой камеры капля выдерживалась при постоянной температуре в течение 10 мин.

Обработка цифрового изображения капли проводилась двумя путями. Первый, традиционный, заключается в обмере профиля капли по методикам Д.В. Хантадзе [19] и Дорсея [20], в то время как второй реализуется с применением численных методов.

Типичный вид капли исследуемого вещества и ее параметры на снимке представлены на рис. 1.

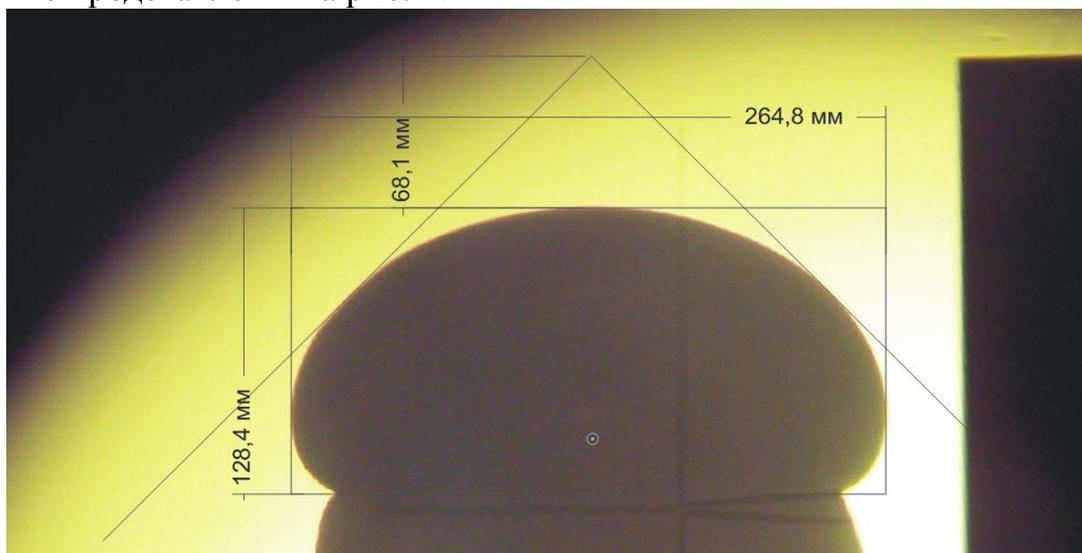


Рис. 1. Типичная фотография в методе большой капли. (Указанные на снимке параметры соответствуют изображению, а не самой капле)

Обмер капли проводился с использованием быстродействующего программного комплекса, позволяющего обрабатывать цифровое изображение капли и проводить оптимизационную процедуру для определения коэффициента поверхностного натяжения жидкости методами лежащей капли (на подложке), «большой» капли (в чашке), отрыва капли (висящей капли) [21]. В основе методики лежит идеология численного интегрирования уравнения Юнга-Лапласа, записанного в виде

$$-\frac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}} + \frac{1}{y(1+y'^2)^{1/2}} = \frac{H-x}{a^2} + \frac{2}{R_0}, \quad (2)$$

где  $a^2 = \sigma/(\Delta\rho g)$  – капиллярная постоянная,  $\sigma$  – коэффициент

поверхностного натяжения,  $H$  – высота капли,  $[x, y(x)]$  – координаты границы меридионального сечения капли,  $R_0$  – радиус кривизны в верхней точке капли,  $\Delta\rho$  – разность плотностей жидкости и окружающего газа.

Автоматизированный комплекс, в котором последовательно реализуются три блока, разработан в виде приложения для операционных систем Windows с использованием среды программирования DELPHI.

Блок обработки изображений осуществляет считывание графических файлов, содержащих изображения меридионального сечения капли и выделение профиля капли. Граница капли определяется в два этапа: 1) цифровая обработка изображения с использованием высокочастотного фильтра; 2) определение контура капли методом пространственного дифференцирования. Результатом второго этапа является зависимость диаметра горизонтального сечения от высоты капли.

В вычислительном блоке рассчитываются теплофизические свойства жидкости с использованием линейных моделей. Возможно применение более сложных нелинейных моделей, но в этом случае время счета существенно увеличивается.

Блок вывода результатов формирует файл отчета обработки экспериментальных данных.

Сплавы систем  $Sn - Ba$ ,  $Sn - Sr$  и  $Pb - Ca$  готовились в стеклянных ампулах в атмосфере гелия в Физико-техническом институте низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины (г. Харьков). Слитки твердых растворов (ТР) и образцы из них до проведения опытов хранились в вакуумном масле марки ВМ-1.

При измерениях ПН использовались графитовые чашечки, в которые капля сплава подавалась через стеклянную воронку с вытянутым капилляром. Внутренний объем чашечек калибровался по ртути. Нами предварительно проводились измерения температурных зависимостей краевых углов смачивания подложек исследуемыми веществами. Оказалось, что углы смачивания уменьшаются с ростом температуры, но во всех случаях  $\Theta > \pi/2$ , что указывает на отсутствие заметного взаимодействия между расплавом и графитом.

### **Система $Pb - Li$**

ТР системы свинец – литий получали сплавлением исходных чистых навесок свинца марки С0000 и лития чистотой 99,8 мас.% в стеклянных ампулах в атмосфере гелия. Концентрации ТР выбирались ниже предела растворимости и контролировались по остаточному сопротивлению.

Необходимые для оценки ПН значения плотности оценивали по

профилю капли методом [19] с использованием таблиц Башфорта–Адамса, а обмер капли проводился по методу [20].

На рис. 2 приведены политермы ПН расплавов  $Pb-Li$ , полученные в интервале от точки плавления до  $\sim 1100K$ , из которого видно, что с увеличением температуры ПН понижается линейно [22].

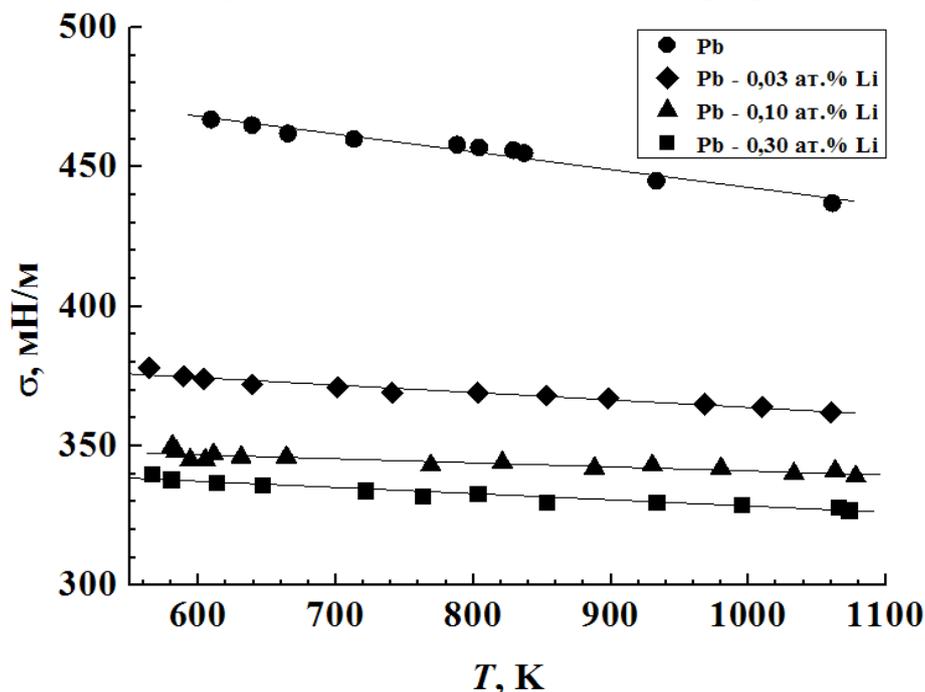


Рис. 2. Политермы ПН системы  $Pb-Li$

На рис. 3 представлена изотерма ПН расплавов  $Pb-Li$  при  $T = 973K$ .

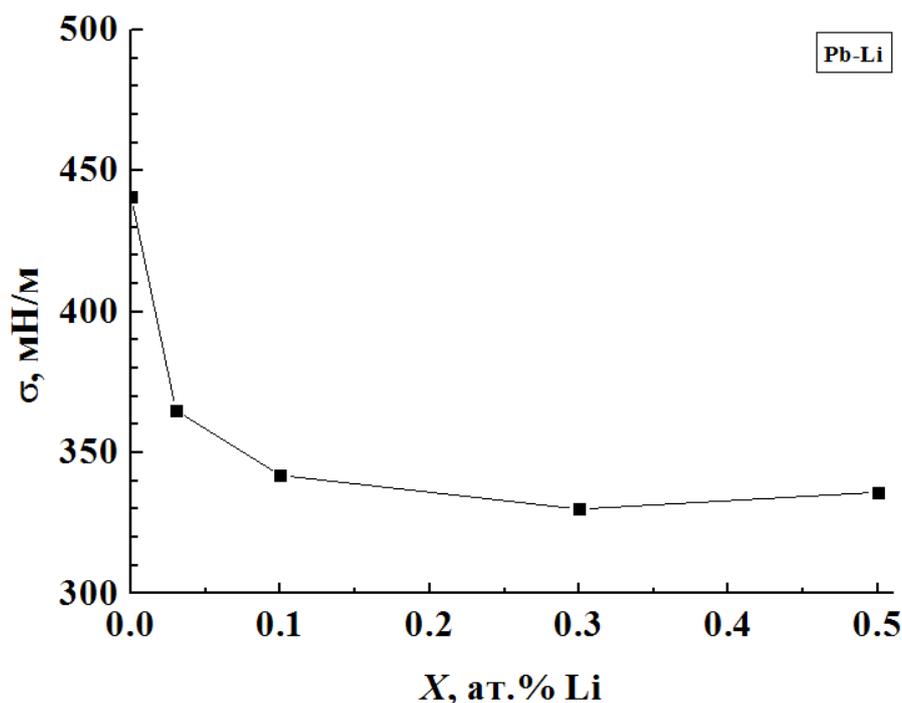


Рис. 3. Изотерма ПН расплавов  $Pb-Li$

Результаты измерений ПН жидкого свинца настоящей работы сравнивались с рекомендуемыми данными [23]. Литературные данные существенно отличаются друг от друга, так как они были получены с помощью различных методов измерений и на разных подложках, в одних случаях измерения проводились в вакууме, в других – в атмосфере инертных газов. Кроме того, в опытах использовался свинец разной чистоты.

Например, в работе [24] для свинца марки С00 при температуре плавления 600,5 К для ПН получены значения  $\sigma = 488,8 \text{ мН/м}$  и  $d\sigma/dT = -0,08 \text{ мН/(м}\times\text{К)}$ . К сожалению, в [24] не указана степень вакуумирования опытной установки. Рекомендуемые значения  $\sigma$  и  $d\sigma/dT$  для Pb (99,999 мас.%) при  $T_{пл}$  приводятся в работе [25]:  $\sigma = 470 \text{ мН/м}$ ,  $d\sigma/dT = -0,085 \text{ мН/(м}\times\text{К)}$ . Условия проведения эксперимента, наиболее близкие к нашим, были реализованы в работе [26], где с использованием графитовых подложек в атмосфере гелия в интервале температур от 823 до 1273 К при  $d\sigma/dT = -0,11 \text{ мН/(м}\times\text{К)}$  было получено значение ПН в точке плавления  $\sigma = 462 \text{ мН/м}$ , что на 2% отличается от наших данных ( $\sigma = 472 \text{ мН/м}$ ). Плотность в работе [26] не измерялась, а была заимствована из работы [27], что могло повлиять на значения  $\sigma$ .

Значение  $d\sigma/dT = -0,085 \text{ мН/(м}\times\text{К)}$ , полученное нами, совпадает с рекомендуемым в [25].

Отметим, что теоретические оценки  $\sigma$  и  $d\sigma/dT$  для свинца при температуре плавления по С.Н. Задумкину и П.П. Пугачевичу дают  $\sigma = 462 \text{ мН/м}$  и  $d\sigma/dT = -0,1 \text{ мН/(м}\times\text{К)}$  соответственно [28], а по С.И. Попелю  $\sigma = 454 \text{ мН/м}$  [25]. Интересно сравнить наши данные по свинцу с данными Х.И. Ибрагимова и др. [29], где использовался свинец особой чистоты (99,9999 мас.%): при 623 К ими было получено значение ПН  $\sigma = 437,9 \text{ мН/м}$ , что близко к нашим данным.

К сожалению, результаты измерений ПН расплавов с концентрациями лития от 0 до 0,05 ат.% сравнить затруднительно, так как подобные данные в литературе отсутствуют. Но обращает на себя внимание тот факт, что малые добавки лития существенно понижают ПН свинца (рис. 2). Так, например, добавка 0,3 ат.% Li снижает  $\sigma$  более, чем на 100 мН/м. Во всем температурном интервале исследования зависимости  $\sigma(T)$  линейны и  $d\sigma/dT < 0$ , что указывает на отсутствие химических соединений на поверхности расплава данного состава. Однако при переходе от состава к составу степень упорядоченности в поверхностном слое может меняться. Этим, по-видимому, объясняется разный наклон политерм.

## Система Sn - Ba

В последнее десятилетие интерес к исследованию ПН олова и сплавов на его основе вновь возрос [30-34], поскольку подобные расплавы могут быть использованы при создании легкоплавких припоев для бесфлюсовой пайки алюминия и его сплавов [34, 35].

В настоящем разделе представлены результаты исследований политерм ПН и плотности расплавов олово-барий. Образцы готовились сплавлением олова чистотой 99,9995 мас. % и бария чистотой 99,9 мас. %.

Для обработки изображений капель, получаемых в экспериментах, использовалась автоматизированная система, позволяющая оперативно получать данные по ПН [36, 37].

Результаты измерений ПН для системы Sn – Ba показаны на рис. 4, 5. Малые добавки бария резко снижают ПН сплавов, что объясняется поверхностной активностью бария по отношению к олову ( $\sigma_{Sn} = 580 \text{ мН/м}$ ,  $\sigma_{Ba} = 224 \text{ мН/м}$ ) и на политермах ПН наблюдается излом (рис. 4). Уравнения политерм плотности изученных систем приведены в таблице.

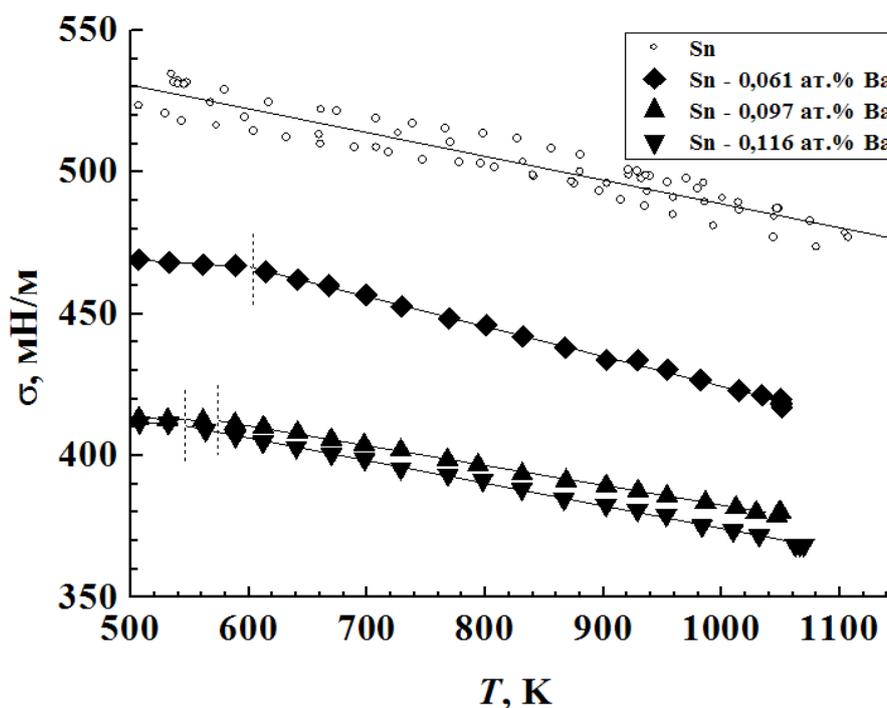


Рис. 4. Политермы ПН системы Sn – Ba .

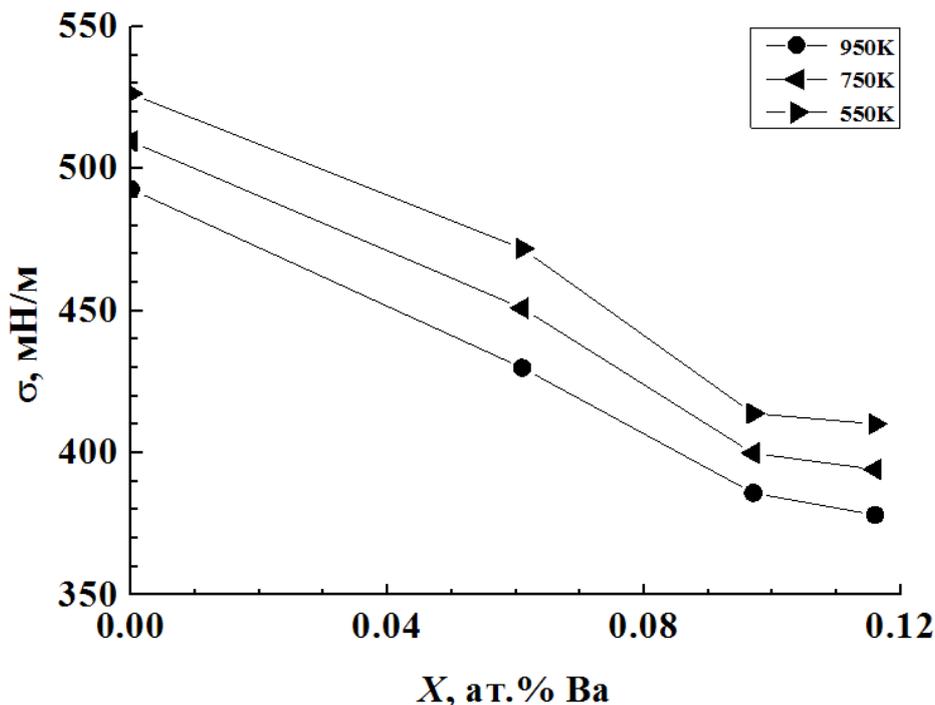


Рис. 5. Изотермы ПН расплавов Sn – Ba .

Значения ПН чистого олова удовлетворительно согласуются с аппроксимацией результатов Х.И. Ибрагимова и др. [29]:

$$\sigma = 569,53 - 0,0548T \text{ (мН/м)}, \quad (3)$$

а также с данными работы Парка с сотр. [38], в которой приводится

$$\sigma = 580,00 - 0,0650T \text{ (мН/м)}. \quad (4)$$

Таблица 1. Коэффициенты A, B линейных аппроксимаций плотности  $\rho = A - B \cdot T$  в расплавах на основе свинца, олова и индия

Расплав	A, кг/м <sup>3</sup>	B, кг/(м <sup>3</sup> × К)	Расплав	A, кг/м <sup>3</sup>	B, кг/(м <sup>3</sup> × К)
Sn	7309	0,641	Pb	10468	0,59
Sn – 0,061 ат. % Ba	7299	0,626	Pb – 0,03 ат.% Li	9539	0,31
Sn – 0,097 ат. % Ba	7297	0,620	Pb – 0,10 ат.% Li	9524	0,32
Sn – 0,116 ат. % Ba	7279	0,614	Pb – 0,30 ат.% Li	9045	0,52
Sn – 0,01 ат. % Ag	7302	0,616	Pb – 0,50 ат.% Li	8969	0,61
Sn – 0,03 ат. % Ag	7315	0,627	Pb – 0,019 мас.% Ca	11768	0,18
Sn – 0,05 ат. % Ag	7342	0,642			
Sn – 0,10 ат. % Ag	7356	0,651	In	7240	0,537
Sn – 3,80 ат. % Ag	7363	0,682	In – 0,1 ат. % Ti	7205	0,601
Sn – 0,591 ат. % Sr	7277	0,582	In – 0,3 ат. % Ti	7195	0,589
Sn – 1,928 ат. % Sr	7319	0,635	In – 0,5 ат. % Ti	7173	0,574

ПН расплавов  $Sn - Ba$  снижается с увеличением температуры, при этом температурные коэффициенты ПН близки к  $d\sigma/dT$  для чистого олова. Данные по политермам ПН расплавов олово-барий в литературе, насколько нам известно, отсутствуют. Некоторый излом на зависимостях  $\sigma(T)$ , видимо, объясняется изменением концентрации бария в ПС расплава.

Из рис. 5 видно, что малые добавки бария к олову приводят к резкому снижению ПН ( $\sim 100 \text{ мН/м}$ ). Отмеченный факт объясняется тем, что в данной системе барий является поверхностно-активной добавкой.

### Системы $Sn - Sr$ и $Sn - Ag$

Сплавы системы  $Sn - Sr$  готовились в стеклянных ампулах в атмосфере гелия из исходных металлов чистотой: олово – 99,9995 мас. % (марка ОВЧ-000), стронций – 99,5 мас. %. Сплавы системы  $Sn - Ag$  готовились сплавлением исходных навесок в кварцевых ампулах в вакууме  $\sim 0,01 \text{ Па}$  из такого же олова и серебра чистоты 99,999 мас. %.

Для обработки изображений капель использовалась система [36, 37].

На рис. 6 представлены политермы ПН олово-серебряной эвтектики, а на рис. 7 – данные по сплавам системы олово – серебро. На рис. 8 приведены политермы ПН сплавов олово – стронций.

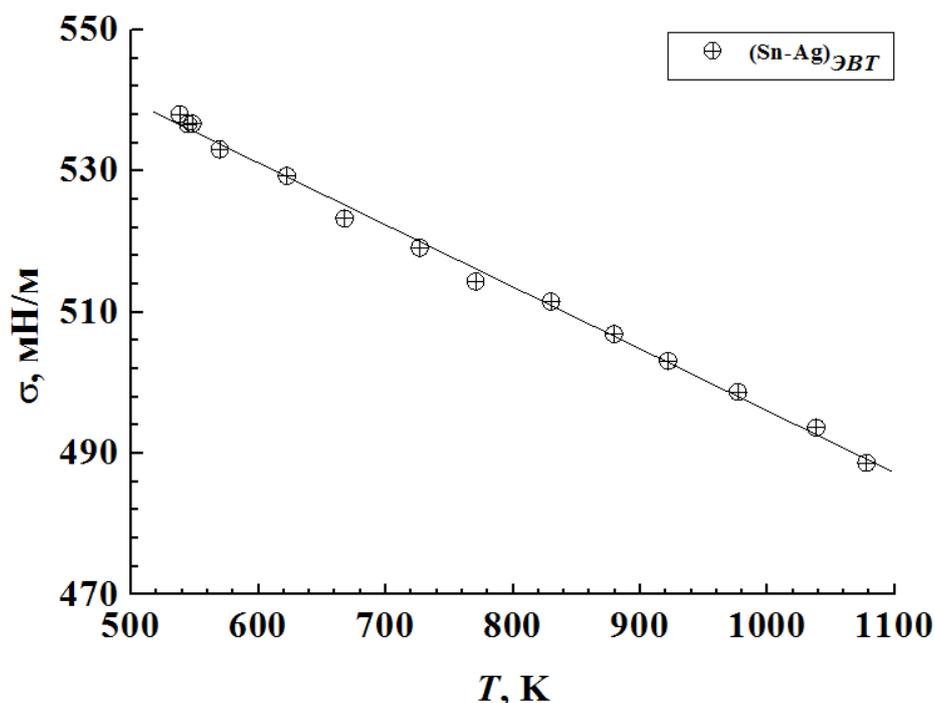
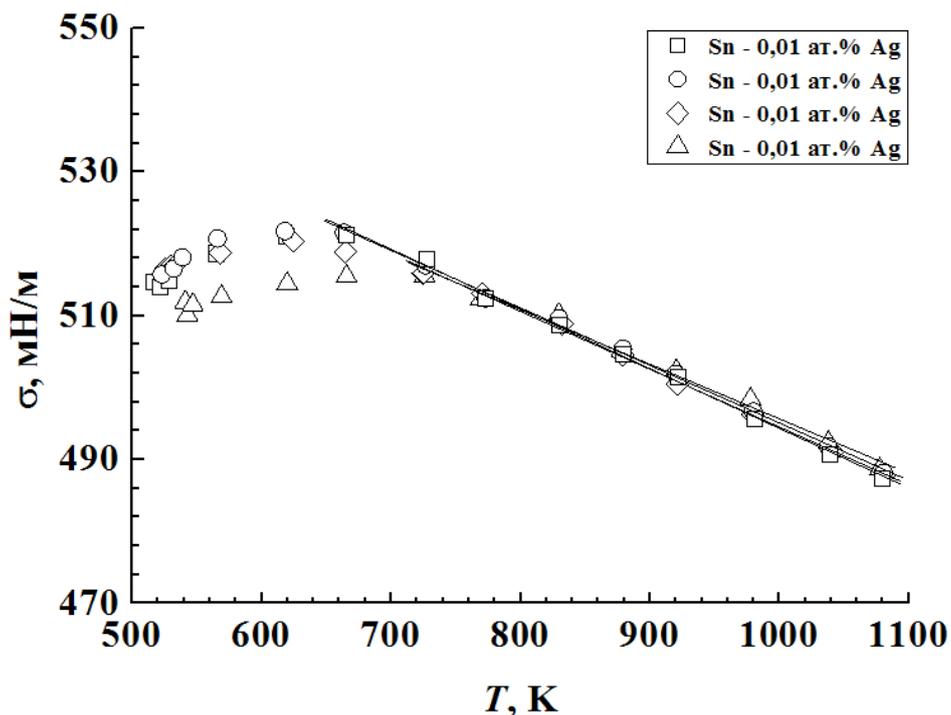
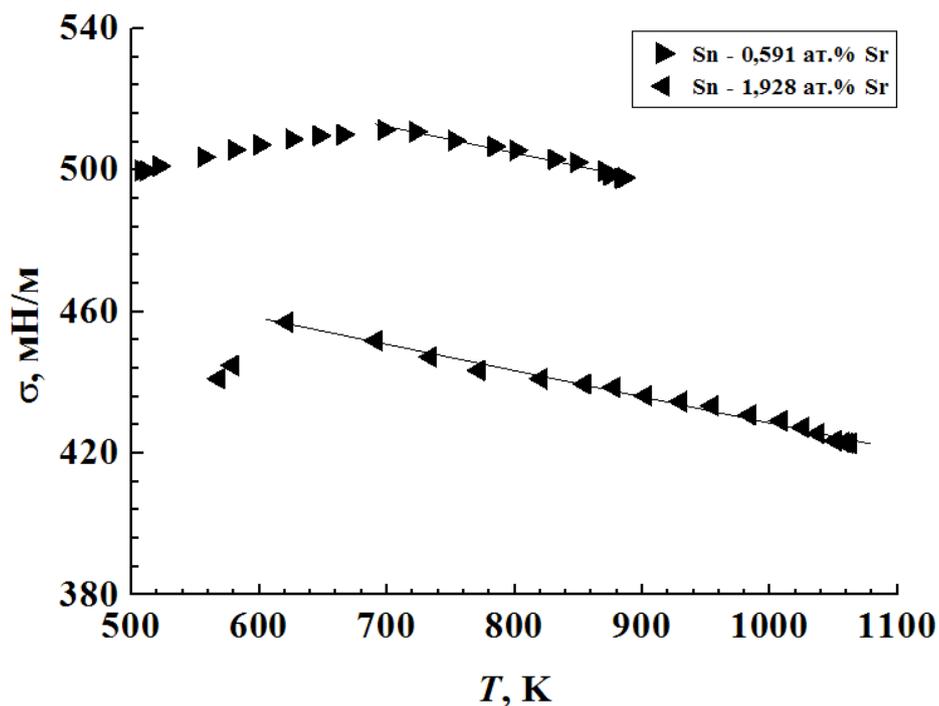


Рис. 6. Политерма ПН сплава  $Sn - 3,8 \text{ ат.}\% \text{ Ag}$

Рис. 7. Политермы ПН системы  $Sn - Ag$ Рис. 8. Политермы ПН системы  $Sn - Sr$ 

На политермах ПН в системах  $Sn - \{0,01, 0,03, 0,05, 0,10\}$  ат.% Ag и  $Sn - \{0,591; 1,928\}$  ат.% Sr имеются изгибы (рис. 7, 8). ПН в области справа от максимумов хорошо аппроксимируются линейным приближением.

Появление максимума на политермах ПН в системах  $Sn - Ag$  и  $Sn - Sr$  можно объяснить на основе уравнения С.И. Попеля и В.В. Павлова

для температурного коэффициента ПН (ТКПН) [10], описывающего эффект «температурной буферности».

В сплавах  $Sn-Sr$  дополнительной причиной нелинейности политерм ПН могло стать частичное испарение стронция (хотя исследования проводились в атмосфере гелия). На это указывают отклонения плотности от линейной зависимости в области высоких температур.

### Система $Pb-Ca$

На рис. 9 приводится политерма ПН сплава  $Pb + 0,019 \text{ мас.}\% Ca$ .

Значения плотности в системе свинец-кальций хорошо описываются линейной зависимостью (см. таблицу), в то время как на политерме ПН обнаружен максимум при температуре  $T \sim 1115K$  (рис. 9), справа от которого ПН линейно убывает.

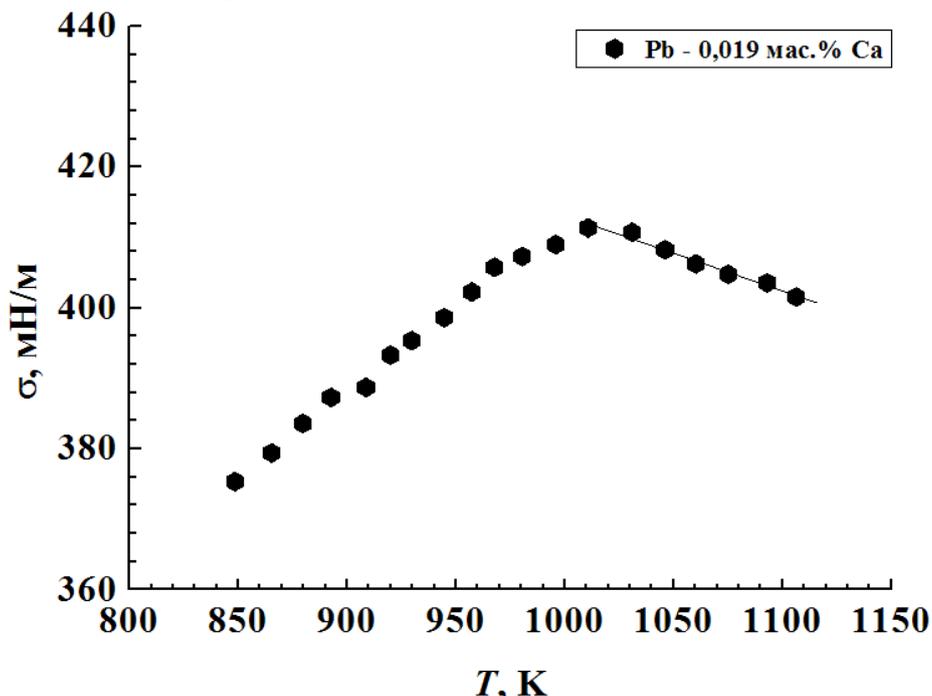


Рис. 9. Политерма ПН расплава  $Pb + 0,019 \text{ мас.}\% Ca$

В системе  $Pb-Ca$  дополнительной причиной нелинейности политермы ПН могло стать частичное испарение кальция (хотя исследования проводились в атмосфере гелия). Следует отметить, что в системе  $Pb-Ca$  коэффициенты линейного уравнения, аппроксимирующего экспериментальные данные справа от обнаруженного максимума, близки к значениям, как полученным нами для аналогичных зависимостей чистого свинца [22], так и рекомендуемым [25].

Появление максимума на политерме ПН в системе свинец-кальций можно так же объяснить также на основе уравнения [10].

## Система $In - Ti$

Температурная зависимость ПН расплавленного чистого индия изучена достаточно хорошо [39-41], в то время как имеющиеся в литературе опытные данные по ПН жидких индиевых сплавов весьма ограничены и противоречивы. Так, измерения ПН жидких сплавов индия с медью и серебром были проведены в [41], где показано, что политермы ПН линейны во всей области исследованных температур и концентраций. ПН расплавленных индий-оловянных сплавов исследовалось в [40, 42], причем в [42] изотермы ПН представляют собой прямые, а в [41] они нелинейны при температурах 525 и 1213 К.

Большой практический интерес представляют исследования малых добавок адгезионно-активного титана на ПН индия. Опытные данные по ПН жидких сплавов системы  $In - Ti$  в литературе отсутствуют. Лишь в [43, 44] был обнаружен порог смачивания расплавленными индий-титановыми сплавами с концентрацией  $Ti$  не более 0,5 ат.% фторида кальция в температурном диапазоне 1173-1423 К. В работе [44] с целью выявления механизма этого явления был расширен круг исследованных металлов ( $Ga$ ,  $Ge$ ,  $In$ ,  $Sn$  и  $Au$ ), в которые вводились малые добавки титана.

В настоящем разделе приводятся результаты исследований политерм плотности и ПН чистого индия и трех индий-титановых сплавов в жидкой фазе в диапазоне от температуры плавления до  $\sim 1150K$ . На рис. 10 представлены политермы, а на рис. 11 – изотермы ПН расплавов  $In - Ti$ .

Доверительная погрешность результатов проведенных экспериментов, объединяющая систематическую и случайную составляющие, рассчитывалась по методике [45] и составила 1% для плотности и 2% для ПН металлических расплавов. Из рис. 10 видно, что ПН вначале увеличивается, а затем уменьшается с повышением температуры. Величина этого эффекта превышает погрешность измерений ПН металлических расплавов.

Необходимо отметить, что ПН жидких сплавов системы  $In - Ti$  увеличивается с ростом концентрации титана.

Регрессионно-статистический анализ результатов такой обработки с использованием критерия Фишера [46] показал, что во всех случаях оптимальным является линейное аппроксимирующее уравнение. Среднее квадратическое отклонение опытных данных по плотности и ПН исследованных расплавов от рассчитанных по аппроксимирующему уравнению не превышало 0,4%.

Так как литературные данные по плотности и ПН индий-титановых сплавов в жидкой фазе отсутствуют, то надежность и точность

выполненных измерений проверялись по соответствующим результатам для чистого индия.

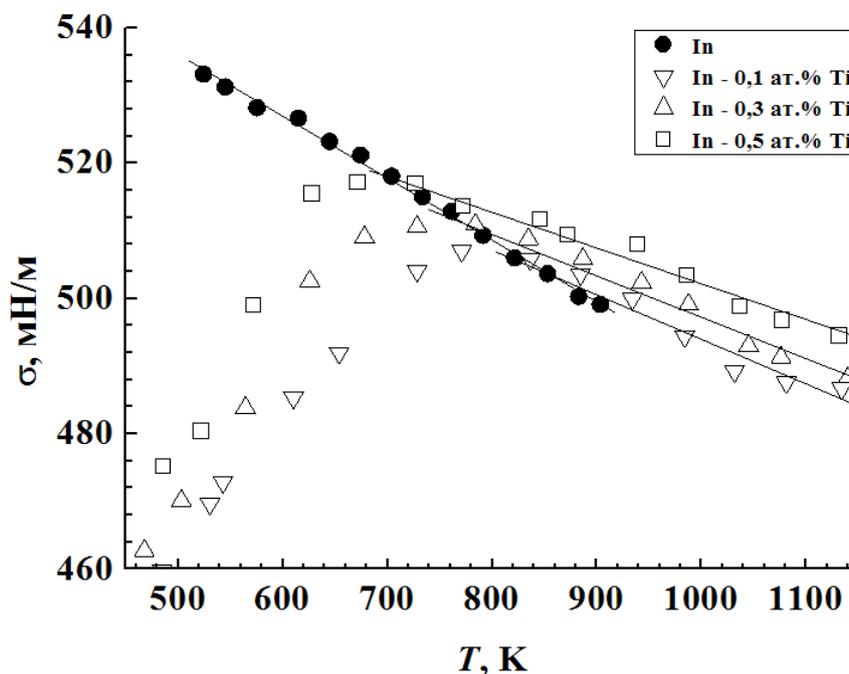


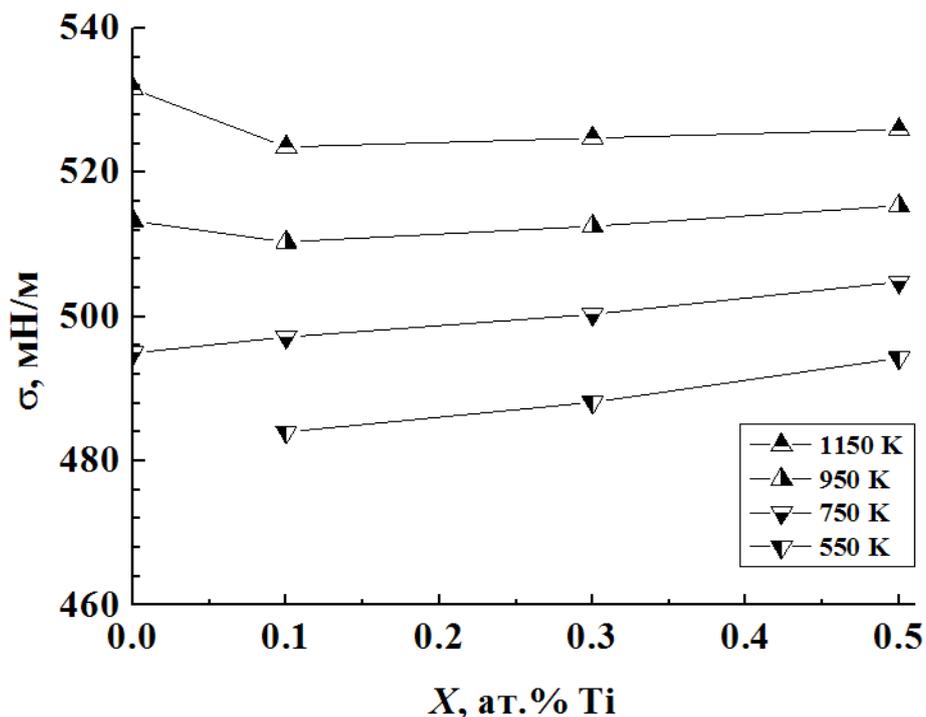
Рис. 10. Политермы ПН системы  $In-Ti$

Оказалось, что расхождение между ними и рекомендуемыми справочными данными по плотности [47] и ПН [48] расплавленного индия лежит в пределах оцененной ранее доверительной погрешности проведенных экспериментов.

Появление максимума на политермах ПН жидких сплавов системы  $In-Ti$  можно объяснить на основе уравнения [10].

Температурная зависимость ПН изученных [49] индий-титановых сплавов определяется двумя конкурирующими процессами. С одной стороны, рост температуры приводит к снижению их ПН, с другой – с повышением температуры увеличивается поверхностная концентрация титана – компонента сплавов с более высоким значением ПН в жидкой фазе, чем индий ( $\sigma_{Ti} = 1558 \text{ мН/м}$ ,  $\sigma_{In} = 556 \text{ мН/м}$  [25]), что, в конечном счете, приводит к увеличению ПН этих металлических расплавов.

На рис. 11 приводятся изотермы ПН системы индий – титан, из которого видно, что при температурах 950 К и 1150 К добавки титана приводят к увеличению ПН индия, т.е. в указанном диапазоне температур титан ведет себя как инактивная добавка.

Рис. 11. Изотермы ПН расплавов  $In-Ti$ 

При более низких температурах (550 К и 750 К) добавка 0,1 ат.% титана приводит к снижению ПН. Дальнейшее увеличение концентрации титана в индии приводит к росту ПН. Подобное поведение требует дальнейшего исследования.

Интересно отметить, что наибольшие пороги смачивания индий-титановыми расплавами, представленные в работе [50], наблюдаются как раз при сравнительно низких температурах. Это, видимо, связано с тем, что на поверхности расплава происходят некоторые процессы упорядочения структуры, подобные описанным Н.В. Губенко [13, 14].

### Система $In-Na$

Результаты изучения ПН в системе  $In-Na$  представлены на рис. 12 и 13. Из рис. 12 видно, что политермы ПН индия и расплавов  $In-\{0,02; 0,1; 0,3 \text{ и } 0,5\}$  ат.% Na линейно понижаются с увеличением температуры [51]. Малые добавки натрия снижают ПН индия, т.е. натрий является поверхностно-активной добавкой (рис. 12, 13).

Из рис. 13, где показана зависимость ПН расплавов  $In-Na$  от концентрации при температуре  $T=1073K$ , видно так же, что с увеличением концентрации натрия на зависимости  $\sigma(X)$  наблюдается минимум при  $X=0,02$  ат.% Na, что, возможно, связано с изменением межатомного взаимодействия по мере увеличения концентрации натрия.

Эта особенность проявляется и на углах смачивания расплавами *In* – *Na* реакторной стали 12Х18Н9Т [52].

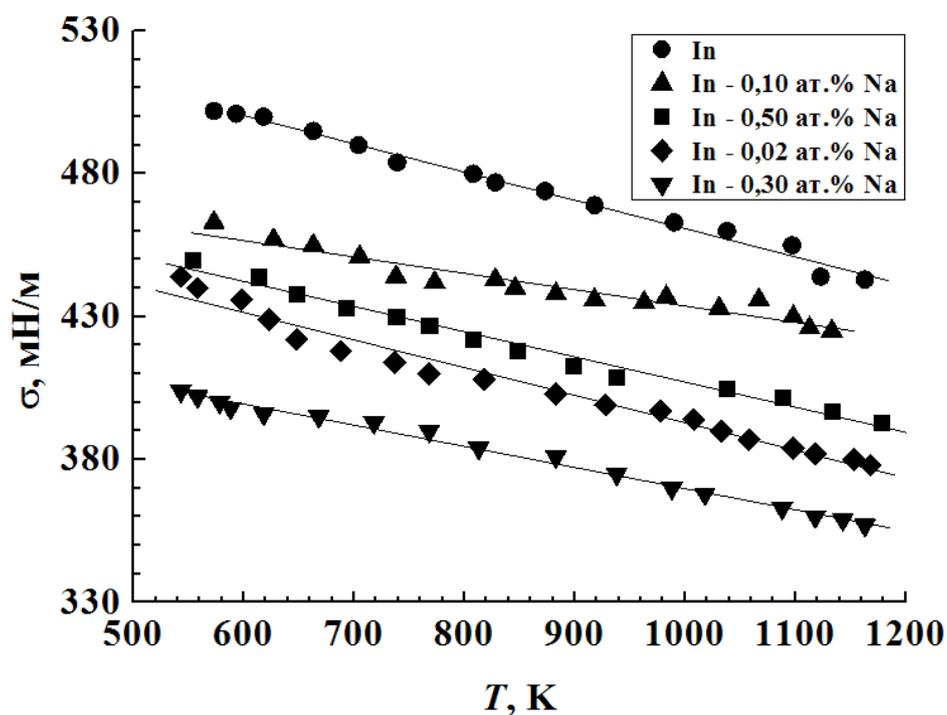


Рис. 12. Политермы ПН системы *In* – *Na*

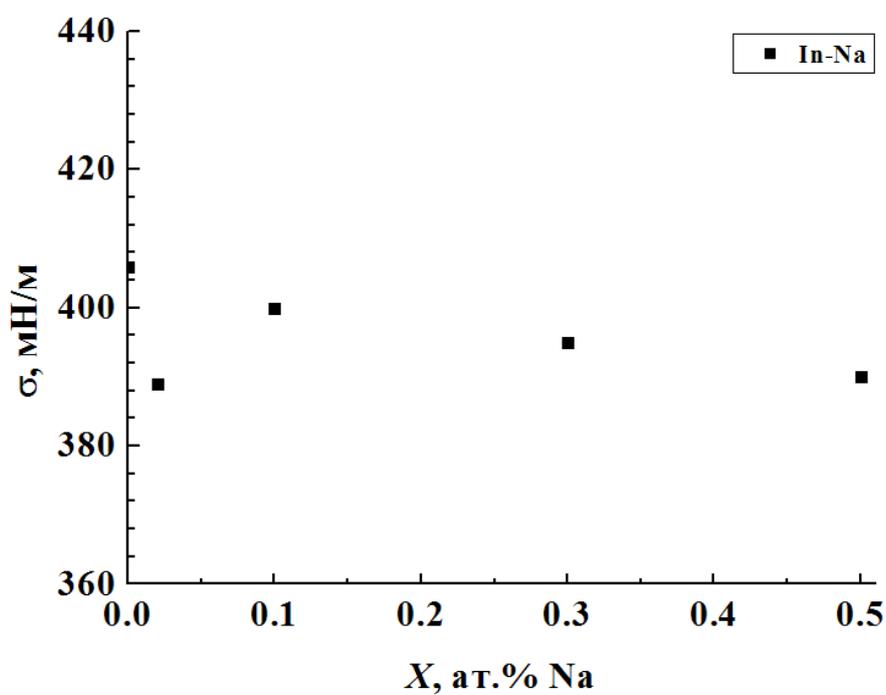


Рис. 13. Изотерма ПН расплавов *In* – *Na*

## Заключение

С использованием графитовых подложек получены политермы поверхностного натяжения  $\sigma$  и плотности свинца  $\rho$  разбавленных расплавов:  $Pb-Li$ ,  $Pb-Ca$ ,  $Sn-Ba$ ,  $Sn-Sr$ ,  $Sn-Ag$ ,  $In-Ti$ ,  $In-Na$  в широком интервале температур. Установлено, что политермы ПН и плотности в системах  $Pb-Li$ ,  $Sn-Ba$ ,  $In-Na$  удовлетворительно описываются линейными уравнениями с отрицательными температурными коэффициентами  $d\sigma/dT$  и  $d\rho/dT$ . В системах  $Sn-Sr$ ,  $Sn-Ag$ ,  $Pb-Ca$ ,  $In-Ti$  обнаружены нелинейные политермы ПН, объясняемые, главным образом, эффектом «температурной буферности» ПН.

На изотермах ПН изученных систем существенных особенностей не обнаружено, за исключением системы  $In-Na$ . Показано, что в области малых концентраций при  $X=0,02$  ат.%  $Na$  на зависимости  $\sigma(X)$  расплавов индий-натрий наблюдается минимум.

## Библиографический список

1. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение щелочных металлов и сплавов с их участием / Б.Б. Алчагиров // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. – М. ИВТАН, 1991. – № 3-4. – С. 1-178.
2. Hareesh, M. Ramirez and Sungho Jin Lead-Free Universal Solders for Optical and Electronic Devices / M. Hareesh, G. Ainissa // Journal of Electronic Materials, Special Issue Paper. – 2002. – V. 31. – №11. – P. 1160-1165.
3. Lee, K.Y. Interfacial Microstructure Evolution in Pb-Free Solder Systems / K.Y. Lee, M. Li // Journal of Electronic Materials. – 2003. – V.32. – № 8. – P. 906-912.
4. Liu, X.J. Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Sn-Au-Ni System / X.J. Liu, M. Kinaka, Y. Takaku, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida // Journal of Electronic Materials. – 2005. – V.34. – № 5. – P. 670-679.
5. Lauerma, I. Oberflächenspannungsmessungen VIII. Die Oberflächenspannungen von schmelzflussigen Silber, Zinn und Silber-Zinn-Legierungen / I. Lauerma, G. Metzger, F. Sauerwald // Z. Phys. Chem. (DDR). – 1961. – B. 216. – № 1-4. – S. 42-49.
6. Ohnuma, I. Pb-free solders: Part II / I. Ohnuma, K. Ishida, Z. Mozer, W. Gasior, K. Bukat, J. Pasturz, R. Kiesel, J. Sitek // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2006. – V. 27. – № 3. – P. 245-254.
7. Mozer, Z. Surface tension of liquid Ag-Sn alloys: experiment versus modelling / Z. Mozer, W. Gasior, J. Pstrus // J. Phase Equilib. – 2001. – V. 22. – № 3. – P. 254-258.
8. Mozer, Z. Database on Pb-free soldering materials, surface tension and density, experiment vs modeling / Z. Mozer, W. Gasior, A. Debski // Data Sci. J. – 2005. – V. 4. – P. 195-208.
9. Liu, X.J. Experimental determination and thermodynamic calculation of the phase equilibria and surface tension of Ag-Sn-In system / X.J. Liu, Y. Inohana, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, Z. Mozer, W. Gasior, J. Pstrus // Journal of Electronic Materials. – 2002. – V. 3. – P. 1139-1151.
10. Попель, С.И. Термодинамический расчет поверхностного натяжения растворов /

- С.И. Попель, В.В. Павлов // В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: КБГУ, 1965. – С. 46-60.
11. Prasad, L.C. Surface tension and viscosity of Sn-based binary liquid alloys / L.C. Prasad, R.K. Jha // Phys. Stat. Sol. A. – 2005. – № 14. – P. 2709-2719.
12. Lee, J.G. Wettability of sapphire by Sn-Al alloys / J.G. Lee, D. Chatain, L. Coudurier, N. Eustathopoulos // Journal of materials science letters. – 1988. – V. 7. – P. 961-963.
13. Губенко, А.Я. Влияние структурных превращений в расплаве на его поверхностное натяжение / А.Я. Губенко, А.Н. Шотаев, В.А. Ерманченков // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1982. – № 9. – С. 47-52.
14. Губенко, А.Я. Влияние примесей на объемные и поверхностные свойства жидких сплавов / А.Я. Губенко // Известия АН СССР. Металлы. – 1986. – № 3. – С.25-29.
15. Алчагиров, Б.Б. Влияние малых примесей свинца на поверхностное натяжение олова / Б.Б. Алчагиров, А.М. Чочаева, Т.М. Таова // Вестник КБГУ. Сер. Физическая. – Нальчик: КБГУ. – 2001. – Вып. 6. – С. 20-21.
16. Ибрагимов, Х.И. Исследования поверхностного натяжения систем олово-висмут и олово-свинец / Х.И. Ибрагимов, Н.Л. Покровский, П.П. Пугачевич, В.К. Семенченко // в кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное изд-во, 1965. – С. 269-276.
17. Сумм, Б.Д., Иванова, М.И. Объекты и методы коллоидной химии и нанохимии // Успехи химии. – 2000. – Т. 59. – № 11. – С. 995-1008.
18. Понежев, М.Х. Поверхностные свойства некоторых жидкометаллических систем на основе меди, алюминия: автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / М. Х. Понежев. – Нальчик: КБГУ, 1998. – 15 с.
19. Хантадзе, Д.В. Некоторые приложения теории капиллярности при физико-химическом исследовании расплавов. / Д.В. Хантадзе, Э.Г. Оникашвили, Ф.Н. Тавадзе. – Тбилиси: Мецниереба, 1971. – 115 с.
20. Dorsey, N.E. A new equation for the determination of surface tension from the form of a sessile drop or bubble. / N.E. Dorsey // J. Wash. Acad. Sci. – 1928. – V. 18. – № 19. – P. 505–509.
21. Директор, Л.Б. Вычислительный комплекс для определения теплофизических свойств жидкостей / Л.Б. Директор, А.З. Кашежев, И.Л. Майков, А.Г. Мозговой, М.Х. Понежев, В.А. Созаев // Тезисы докладов Межведомственного семинара «Технология щелочных жидкометаллических теплоносителей» (Теплофизика-2009), 28-30 октября 2009. – Обнинск, 2009. – С. 46-47.
22. Канчуков, В.З. Политермы поверхностного натяжения и плотности расплавов системы свинец-литий / В.З. Канчуков, М.Х. Понежев, А.Б. Созаева, В.А. Созаев // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т. 47. – № 92. – С. 311-314.
23. Ниженко, В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
24. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение расплавленных галлия, индия, свинца и висмута при температурах до 800 К / Б.Б. Алчагиров, А.Г. Мозговой, М.А. Покрасин и др. // Труды XI Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» 14-16 сентября 2004. – Т. 2. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – С. 77-80.
25. Попель, С.И. Поверхностные явления в расплавах. / С.И. Попель. – М.: Металлургия, 1994. – 432 с.
26. Joud, J.-C. Determination de la tension superficielle des alliages Ag–Pb et Cu–Pb par la methode de la goutte possee / J.-C. Joud, N. Eustathopoulos, A. Bricard, P. Desre // J. Chim. Phys. et de Phys.-Chim. Biol. – 1973. – Т.70. – № 9. – P. 1290-1294.

27. *Sauerwald, F.* The densities of molten alloys with Segregation Tendencies / F. Sauerwald // *Advances Phys.* – 1967. – V. 16. – № 63. – P. 545-550.
28. *Задумкин, С.Н.* Температурная зависимость поверхностного натяжения металлов / С.Н. Задумкин, П.П. Пугачевич // *ДАН СССР.* – 1962. – Т. 146. – № 6. – С. 1363–1366.
29. *Ибрагимов, Х.И.,* Исследование поверхностного натяжения систем: олово-висмут и олово-свинец / Х.И. Ибрагимов, Н.Л. Покровский, П.П. Пугачевич, В.К. Семенченко // в сб.: *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах.* – Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное изд-во, 1965. – С. 269-276.
30. *Ниженко, В.И.* Температурная зависимость плотности и поверхностного натяжения расплавов системы Al–Sn / В.И. Ниженко, Д.И. Смирнов // *Расплавы.* – 1996. – № 1. – С. 3-8.
31. *Ахкубеков, А.А.* Исследование паяных соединений керамических плат с алюминиевыми основаниями / А.А. Ахкубеков, М.Х. Понежев, В.А. Созаев // *Труды Международной научно – практической конференции «Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения» (Пьезотехника–99) 15-21 августа 1999.* – Ростов-на-Дону, 1999. – Т. 1. – С. 20-25.
32. *Moser, Z.* Database on Pb–free soldering materials, surface tension and density, experiment vs modeling / Z. Moser, W. Gasior, A. Debski // *Data Sci. J.* – 2005. – V. 4. – P. 195-208.
33. *Liu, X.J.* Experimental determination and thermodynamic calculation of the phase equilibria and surface tension of Ag–Sn–In system / X.J Liu, L. Inohana, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, Z. Moser, W. Gasior, J. Pstrus // *Journal of electronic materials.* – 2002. – V. 31. – P. 1139-1151.
34. *Патент СССР. – №1274907. В23К35126.* Припой для лужения и пайки алюминия и его сплавов. / Созаев В.А., Шидов Х.Т., Шухостанов А.К. // *БИ.* – 1992. – № 41.
35. Способ пайки алюминия и его сплавов: а.с. 1792023 СССР: Кл. В 23Л1/00 / А.А. Ахкубеков, С.Д. Мельников, В.А. Созаев и др. (СССР).
36. *Директор, Л.Б.* Автоматизированный программный комплекс для обработки цифрового изображения в статических методах определения коэффициента поверхностного натяжения жидкости / Л.Б. Директор, И.Л. Майков, А.З. Кашежев // *Труды V Российской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов» (ФСМиС) 16-18 ноября 2009.* – Екатеринбург, 2009. – С. 72-77.
37. *Директор, Л.Б.* Усовершенствованный метод лежащей капли для определения поверхностного натяжения жидкостей / Л.Б. Директор, В.М. Зайченко, И.Л. Майков // *ТВТ.* – 2010. – Т. 48. – № 2. – С. 193-197.
38. *Jae, Y.P.* Study on the soldering in partial melting state (1) analysis of surface tension and wettability / Y.P. Jae, J.S. Ha, C.S. Kang, K.S. Shin, M.I. Kim, J.P. Jung // *Journal of Electronic Materials.* – 2000. – V. 29. – № 10. – P. 1145-1152.
39. *Куршев, О.И.* Плотность, поверхностное натяжение и работа выхода электрона легкоплавких металлов и сплавов: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14/ Куршев Оли Ибрагимович. – Нальчик: КБГУ, 2005. – 164 с.
40. *Алчагиров, Б.Б.* Поверхностное натяжение жидкого индия вблизи температуры плавления / Б.Б. Алчагиров, А.Г. Мозговой, О.И. Куршев // *ЖФХ.* – 2004. – Т. 78. – № 12. – С. 2298-2299.
41. *Lee, J.* Temperature dependence of surface tension of liquid Sn–Ag, In–Ag and In–Cu alloys / J. Lee, W. Shimoda, T. Tanaka // *Meas. Sci. Technol.* – 2005. – V. 16. – P. 438-442.
42. *Anusionwu, B.C.* Thermodynamic and surface properties of Sb-Sn and In-Sn liquid alloys / B.C. Anusionwu // *Pramana Journal of Physics.* – 2006. – V. 67. – № 2. – P. 319-330.

43. *Froumin, N.* Wetting induced by near-surface Ti-enrichment in the  $\text{CaF}_2/\text{In-Ti}$  and  $\text{CaF}_2/\text{In-Ti}$  systems / N. Froumin, S. Barzilai, M. Aizenshtein // *Materials Science and Engineering*. – 2008. – V. 495. – № 1. – P. 181-186.
44. *Lomberg, M.* The effect of thermodynamic properties of Me-Ti melts (Me = In, Ga, Ge, Au and Sn) on the wetting nature of the  $\text{CaF}_2/\text{Me-Ti}$  systems / M. Lomberg, M. Aizenshtein, M. Dariel, N. Frage // *Abstracts of the 6 International conference “High Temperature Capillarity”*, Greece, Athens: University of Patras, 2009. – P. 141.
45. *ГОСТ 8.207-76.* Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 10 с.
46. *Худсон, Д.* Статистика для физиков / Д. Худсон. пер. с англ. 2-ое доп. изд. – М.: Мир, 1970. – 294 с.
47. *Станкус, С.В.* Плотность и коэффициент объемного термического расширения галлия, индия и их эвтектического сплава в конденсированном состоянии в диапазоне температур 273,15...1500 К / С.В. Станкус, Р.А. Хайруллин, А.Г. Мозговой // *Таблицы стандартных справочных данных, ГСССД № 244-2009*. – М.: Стандартинформ, 2009. – 34 с.
48. *Keene, B.J.* Review of data for the surface tension of pure metals / B.J. Keene // *Intern. Mater. Rev.* – 1993. – V. 39. – № 3. – P. 157-192.
49. *Директор, Л.Б.* Влияние малых добавок титана на плотность и поверхностное натяжение жидкого индия / Л.Б. Директор, А.З. Кашежев, И.А. Майков, А.Г. Мозговой, М.Х. Понежев, В.А. Созаев // *Физика и химия обработки материалов*. – 2010. – № 2. – С.75-78.
50. *Найдич, Ю.В.* Смачиваемость фторидов магния, бария и кальция металлическими расплавами / Ю.В. Найдич, В.П. Красовский, Ю.Н. Чувашов // *Адгезия расплавов и пайка материалов*, Киев: Наукова Думка, 1990. – Вып. 24. – С. 33-40.
51. *Далакова, Н.В.*, Поверхностные свойства сплавов индий-натрий в твердом и жидком состояниях / Н.В. Далакова, О.Л. Еналдиева, Т.А. Орквасов, М.Х. Понежев, А.Б. Созаева, В.А. Созаев // *Материалы 9-го Международного симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» (ОМА-9) 5-9 сентября 2006*. – Ростов-на-Дону (п. Лоо), 2006. – Т. 2. – С. 139-144.
52. *Понежев, М.Х.* Политермы углов смачивания расплавами In-Na стали 12X18H9T / М.Х. Понежев, А.Б. Созаева, В.А. Созаев // *Теплофизика высоких температур*. – 2008. – Т. 46. – № 2. – С. 310-312.

УДК 536.245: 539.2 + 548.51

## ОЖИДАЕМОЕ И РЕАЛЬНОЕ ПРЕДЕЛЬНОЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ РАСПЛАВОВ ЭЛЕМЕНТОВ

Б.И. Кидяров

*Институт физики полупроводников СО РАН,  
630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 13  
kidyarov@isp.nsc.ru*

Построены множества ожидаемых и реальных относительных предельных переохлаждений расплавов элементов в функции температуры плавления веществ ( $\Delta T_m/T_m = F(T_m)$ ). Показано, что гипотеза «адиабатической нуклеации» частично правильно предсказывает предельные переохлаждения для гомогенной нуклеации расплавов металлов, но не вполне приемлема для описания кристаллизации расплавов полуметаллов и полупроводников с ковалентными химическими связями. Для последних веществ оценки ожидаемого переохлаждения ( $\Delta T_p/T_m$ ) значительно завышены, так что температура начала кристаллизации оказывается ниже температуры стеклования. Это возможно обусловлено двух-стадийным механизмом нуклеации расплавов неметаллов, протекающим через кратковременную стадию «образования-взаимопревращения» иных метастабильных фаз.

### Постановка задачи

Начальные стадии образования кристаллов из жидкой фазы протекают в области нано - размеров новой фазы, и являются сложным нестационарным процессом «роста-распада» возникающих до-зародышей от исходных кластеров до устойчивого кристаллического зародыша [1]. Механизм процесса зависит как от химической природы жидкой и твердой фазы, так и от структурно-физических свойств образующихся кристалликов [1-2]. Определенные особенности тех или иных таксонов веществ, и задаваемые параметры процесса обязательно отражаются на результатах процесса. Поэтому сопоставление ожидаемых и реальных предельных переохлаждений расплавов элементов является необходимым первым этапом в проверке создаваемых моделей о механизме кристаллогенезиса. Ранее нами была проведена систематизация данных по основным параметрам, определяющим характеристики процессов «плавления (растворения) - кристаллизации»: температуре ( $T_m$ ), теплоте плавления ( $\Delta H_m$ ) и предельному относительному переохлаждению расплавов (растворов) элементарных и простых веществ ( $\Delta T_m/T_m$ ) с учетом структуры жидкости и образующейся твердой фазы [2-4]. Здесь мы сопоставим выводы этих работ с еще более ранней работой известных авторов по оценке возможного максимально достижимого переохлаждения

на примере расплавов элементарных веществ [5]. В этой работе выдвинута гипотеза, что предельно возможное переохлаждение при гомогенной нуклеации расплавов  $\Delta T_m = (T_m - T_n)$  достигается при температуре  $T_n$ , при которой теплота плавления  $\Delta H_m$  равна теплу, выделяемому при охлаждении твердой фазы от  $T_m$  до  $T_n$  (гипотеза «адиабатической» нуклеации). Отсюда согласно справочным данным [6-7] были вычислены величины «возможного максимально достижимого относительного переохлаждения»  $\Delta T_p / T_m = \Delta H_m / (C_p \cdot T_m)$  для 22 металлов и полуметаллов, где  $C_p$  – теплоемкость твердой фазы в точке плавления.

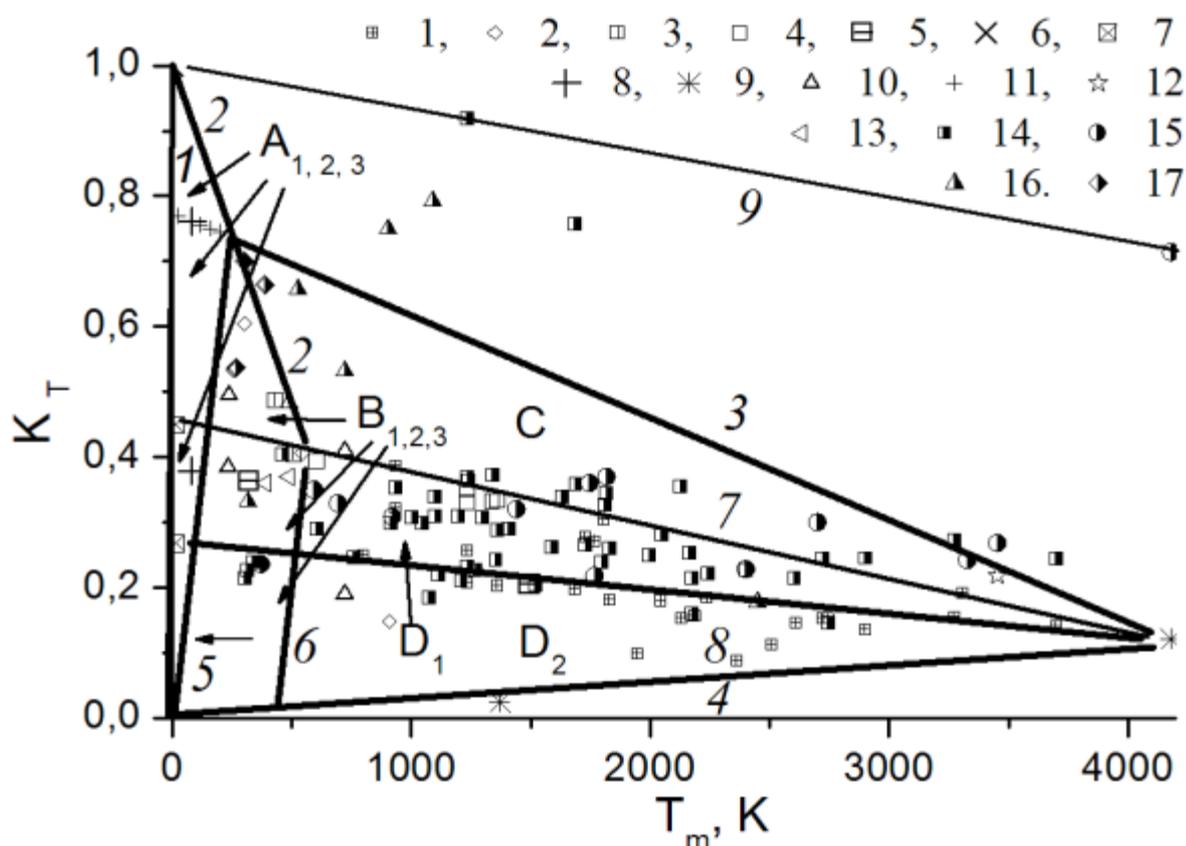


Рис. 1. Относительное переохлаждение расплавов элементов  $K_T = (\Delta T_m / T_m)$  при различных температурах плавления веществ ( $T_m$ ). Символы 1-17 относятся к кристаллам, имеющим следующие структуры: 1, 14 -  $O_h$ , 2, 16 -  $R3m$ ,  $R3\bar{m}$ ,  $P3_121$ ; 3, 17 -  $Cmc2_1$ ,  $Cmcm$ ; 4 -  $\bar{1}4/mmm$ ,  $\bar{1}4/amd$ ; 5 - нано-островковые пленки металлов кубической структуры,  $O_h$ ; 6 - гелий,  $O_h$ ; 7 - P, Mn,  $I4\bar{3}m$ ; 8- водород,  $O_h$ ; 9 – Ag,  $O_h$ ; 10 – другие инертные газы,  $O_h$ ; 11- углерод; 12 - рений,  $P/6_3mmc$ ; 13 - сера,  $P/2_1c$ , селен,  $P/2_1a$ .

Используя график реальных предельных относительных переохлаждений расплавов более 40 элементов (точки 1-13) [4], мы добавили в него вычисленные нами по данным [8-10] оценки ожидаемых относительных переохлаждений « $\Delta T_p/T_m$ » для более 70 кубических, гексагональных, тригональных и ромбических кристаллов элементов, точки 14-17 соответственно (рис. 1).

Здесь множество реальных значений  $\Delta T_m/T_m$  для расплавов элементов ограничено вогнуто-выпуклым четырехугольником со сторонами 1-2-3-4. Описание таксономии реального множества  $\sim 40$  значений  $\{K_T - T_m\}$  приведено в работе [4]. Здесь наиболее существен факт нечеткой зависимости  $\Delta T_m/T_m = F(T_m)$ , так что низкокипящие газы, и легкоплавкие вещества имеет большой разброс значений  $\Delta T_m/T_m$ , однако в среднем с возрастанием  $T_m$  реальные относительные величины  $\Delta T_m/T_m$  убывают до предельного значения  $\Delta T_m/T_m = 0.125$  для графита. Проведена четкая таксономия множества  $\{K_T - T_m\}$  на класс легкокипящих жидкостей (область  $A_{1,2,3}$ ), легкоплавких (область  $B_{1,2,3}$ ) и тугоплавких расплавов (область  $C$  и  $D_{1,2}$ ).

Видно, что полученные согласно гипотезе [5] оценки « $\Delta T_p/T_m$ » как правило лежат выше точек реального множества  $\{K_T - T_m\}$ . Прежде всего, это относится к элементам, имеющим ковалентные связи и полуметаллам: тригональным кристаллам сурьмы и мышьяка, кубическим кристаллам германия и кремния, гексагональному графиту. На рис.1 точки для перечисленных элементов лежат между линиями 3 и 9, то - есть вне четырехугольника 1-2-3-4, включающего точки реального множества  $\{K_T - T_m\}$ . Кроме того, чуть выше линии 3 лежат точки для тугоплавких металлов: кубических осмия и вольфрама, и гексагонального рения. Это возможно связано с неточными термодинамическими данными для этих элементов. Однако другие точки (14-17) для вычисленных оценок « $\Delta T_p/T_m$ » лежат внутри четырехугольника 1-2-3-4 в основном выше реальных значений  $K_T = (\Delta T_m/T_m)$ . Это достаточно хорошо видно на рис.1, поскольку точки для « $\Delta T_p/T_m$ » на графике обозначены полутемными символами, в то время как реальные значения  $\Delta T_m/T_m$  обозначены пустыми символами. Несмотря на превышение величин « $\Delta T_p/T_m$ » над реальными значениями эти оценки во многих случаях близки к реальным, и в ряде случаев располагаются в тех же выделенных таксонах, либо на один таксон выше, чем реальные значения  $\Delta T_m/T_m$  (рис.1).

## Обсуждение результатов и заключение

Известно, что область температур от 0 до  $T_m$  разбивается для каждого вещества на три характерные области (в градусах Кельвина, или в долях,  $T/T_m$ ). 1) Область от 0К до температуры стеклования вещества,  $T_g$ . 2) От  $T_g$  до максимума температуры гомогенной нуклеации в расплавах этих веществ,  $T_n$  (область «no man's land») [11]. 3) От  $T_n$  до  $T_m$ . При этом часто используемое масштабирование температуры веществ относительно температуры плавления необходимо в дальнейшем при установлении специфики протекания тех или иных физико-химических процессов в указанных интервалах температур [3-4, 12]. При недостатке данных по величинам  $\Delta T_m/T_m$  полученные оценки « $\Delta T_p/T_m$ » полезны для выяснения причин их превышения над реальными данными.

На наш взгляд это обусловлено известной асимметрией процессов «плавления-кристаллизации»: плавятся кристаллы не тех структурных классов, которые образуются в начальной стадии кристаллогенезиса [1]. Например, плавятся кубические кристаллы германия и кремния, в то время как на первой стадии из расплава образуются металлические германий и кремний с вероятной ромбической или иной структурой. Это явление уже наблюдалось для простых полупроводниковых соединений: антимонида индия и теллура [13-14]. Соответственно, на графике  $\{\Delta H_m - T_m\}$  ковалентные элементы образуют отдельную полосу, лежащую выше основной полосы металлических элементов [3].

Основным недостатком «адиабатической» гипотезы является неверное предсказание температур начала кристаллизации ( $T_p$ ) полуметаллов и элементов с ковалентными химическими связями. Эти температуры ( $T_p$ ) оказываются ниже температур стеклообразования ( $T_g$ ) указанных веществ, что в принципе невозможно. Это относится к точкам для *Sb*, *As*, *Ge*, *Si*, для которых  $T_g$  лежит выше оценок  $T_p$  [15].

Более детальный анализ достижимого переохлаждения требует учета температурной зависимости работы образования критического зародыша, зависящей от разности свободных энергий жидкой и твердой фазы,  $\Delta\varphi(T)$ . В зависимости от переохлаждения расплава более точное приближение величины  $\Delta\varphi(T)$  имеет вид [16]:

$$\begin{aligned} \Delta\varphi(T) = & (\Delta H_m \cdot \Delta T_m)/T_m + (\Delta T_m)^2 \cdot (C_p^T - C_p^{жк})/2T_m - \\ & - (\Delta T_m)^3 \cdot (\partial C_p^T/\partial T - \partial C_p^{жк}/\partial T)/6T_m \end{aligned} \quad (1)$$

Таким образом, в число многих факторов, предопределяющих реальное значение « $\Delta T_m / T_m$ » входят различные свойства как жидкой, так и твердой фазы, и точный вид взаимозависимости всех требуемых для расчетов величин не известен [16-18]. Отметим также, что величина теплоемкости переохлажденной жидкой фазы  $C_p^{жс}$ , также как перегретой аморфной фазы, в области глубоких переохлаждений в принципе в настоящее время не измеримы [6, 11, 16]. Поэтому проведенный феноменологический анализ, оценка и сопоставление кристаллизационных свойств различных таксонов расплавов элементов и других веществ являются полезными в изучении и уточнении механизмов процессов «плавления – кристаллизации».

### Библиографический список

1. Кидяров, Б.И. Механизм и кинетика постадийного образования зародышей кристаллов из жидкой фазы. / Б.И. Кидяров // «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». Межевз. сб. науч. тр. / Общ. ред. В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков. – Тверь: Твер. Гос. Ун-т, 2009. – Вып. 1. – С. 58-64.
2. Kidyarov, B.I. Structural physical regularities of the mechanism and kinetics of formation of the piezoelectric and ferroelectric crystals from a liquid phase / B.I. Kidyarov // Physics of the Solid State. – 2009. – V. 51. – № 7. – P. 1357-1360.
3. Кидяров, Б.И. Систематизация элементарных веществ по данным об их «температуре - теплоте» плавления. / Б.И. Кидяров // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 1. – С. 41-44.
4. Кидяров, Б.И. Систематизация и таксономия элементов по данным о «переохлаждении их расплавов - температуре плавления». / Б.И. Кидяров // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №1. – С. 128-131.
5. Крестовников, А.Н. Некоторые физико-химические особенности поверхностных явлений в расплавах при высоких температурах / А.Н. Крестовников, К.М. Розин, В.Н. Вигдорович / «Поверхностные явления в металлургических процессах». Сб. науч. тр. Металлургиздат. – 1963. – С. 53-60.
6. Hollomon, H., Turnbull D. Homogeneous nucleation / H.Hollomon, D.Turnbull. // Progress in Metal Physics. – London, 1953. – P. 109-142.
7. Брицке, Э.В. Термические константы неорганических веществ./ Э.В. Брицке, А.Ф. Капустинский и др. Изд-во АН СССР. 1949. – 1011 с.
8. Верятин, У.Д. Термодинамические свойства веществ. Справочник. / У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев, В.И. Тарасов, Б.Д. Рогозин, И В. Коробов. под ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с
9. Глазов, В.М. Фазовые диаграммы для простых веществ / В.М. Глазов, В.Б. Лазарев В.В. Жаров / Отв. ред. чл.- корр. АН СССР Я.И. Герасимов. – М.: Наука, 1980. – 270 с.
10. Эмсли, Джон. Элементы. 2-е изд./ Джон Эмсли. – М.: Изд-во Мир, 1993. – 257 с.
11. Moore, E.V. Ice crystallization in water's "no-man's land". / E.V. Moore, V. Molinenko // J. Chem. Phys. – 2010. – V.132. – P. 244504-244513.
12. Скрипов, В.П. Фазовые переходы кристалл-жидкость-пар и термодинамическое подобие / В.П. Скрипов, М.З. Файзуллин. – М.: Физматлит, 2003. – 160 с.

13. *Васин, О.И.* Особенности кинетики фазовых превращений, структура и свойства метастабильных фаз в импульсно-конденсированных пленках системы индий-сурьма: автореферат дисс. к.ф.-м.наук: 01.04.07 / Васин О.И. – Новосибирск, ИФП СО АН СССР, 1982. – 18 с.
14. *Кидяров, Б.И.* Исследование кристаллизации расплава теллура методом радиационного и термического анализа / Б.И. Кидяров, И.В. Николаев, А.П. Кожаро // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* – 2005. – Т.2. – № 2. – С.70-73.
15. *Кидяров, Б.И.* Систематизация и таксономия веществ по данным об их «температуре плавления и стеклообразования» / Б.И. Кидяров // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2010. – № 1. – С.48-51.
16. *Мирошниченко, И.С.* Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М.: Металлургия. 1982. – 168 с.
17. *Таран, Ю.Н.* Структура эвтектических сплавов / Ю.Н.Таран, В.И Мазур. – М.: Металлургия. – 1978. – 312 с.
18. *Скрипов, В.П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука. 1984. – 232 с.

УДК 539.21:681.786.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЁНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Д.А. Ким, Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов

*Тверской государственной университет, 170002, Тверь, Садовый пер. 35*

*nsdobnyakov@mail.ru*

В данной работе с использованием фотометрического спектроэллипсометра «Эльф» было проведено определение толщины слоя  $SiO_2$  на кремниевой подложке  $Si$  на основе сравнения эталонного экспериментального спектра эллипсометрических углов  $\Delta$  и  $\psi$  с расчетным.

### Введение

Совершенствование методов измерений является важнейшим фактором прогресса в любой области, как естественных наук, так и технологий. Если говорить о науке, то практически всякое новое знание так или иначе связано с повышением чувствительности, точности, или же расширением диапазона условий, в которых проводятся измерения. В технологии же уровни точности и достоверности измерений способны либо стимулировать развитие соответствующих отраслей, либо служить сдерживающим фактором. Это в полной мере относится и к нанотехнологии, бурно развивающейся в настоящее время во всем мире. В нанотехнологии, как нигде более, актуален тезис «если нельзя измерить, то невозможно создать».

Для успешного продвижения вперед в области нанотехнологий необходимо создание приборной базы, которая будет пригодной для научных исследований, и для технологического контроля в процессе производства. Причем, это может быть как создание новых методов исследования, так и совершенствование, и расширение областей применения существующих. Среди последних - такие общеизвестные методы, как электронная микроскопия [1], зондовая микроскопия [2], метод малоуглового рентгеновского рассеяния [3], а также относительно менее известные, к которым относится эллипсометрия [4]. Несмотря на свои большие возможности, этот метод не является общеизвестным.

Одним из важных преимуществ данного метода является скорость измерения. Кроме того, метод оптической эллипсометрии обладает высокой чувствительностью к весьма слабым эффектам, имеющим место на границе раздела сред. Так, Арчер Гобели еще тридцать лет назад при исследовании хемосорбции кислорода на поверхности кремния эллипсометрическим методом смогли измерить адсорбционные покрытия с точностью до 0,02 монослоя. В настоящее время этот результат улучшен

более чем на порядок. Важно также отметить еще одно положительное качество – это отсутствие воздействия на исследуемый объект. Главная особенность метода – отсутствие возмущающего воздействия, что в совокупности с высокой чувствительностью делает его привлекательным для целого ряда применений в различных областях знаний: физике полупроводников, физики и химии поверхности, материаловедении, химии, биологии и других.

Можно отметить еще ряд существенных достоинств этого метода делают его крайне привлекательным. Прежде всего, универсальность данного метода исследования. Оптические константы (показатели преломления  $n$  и поглощения  $k$ ), которые, в конечном счете, и определяют результат эллипсометрических измерений, есть фундаментальные характеристики вещества.

Любое внешнее воздействие приводит, как правило, к изменению оптических свойств измеряемого объекта. Поэтому с помощью метода эллипсометрии можно характеризовать широкий спектр физических параметров: состав композиционных соединений, плотность инородных нановключений, структурное совершенство материала, качество границ раздела; регистрировать изменения, обусловленные изменением температуры или воздействием электрических, магнитных, механических полей и многое другое. При этом, в отличие, например, от дифракции электронов, эллипсометрия одинаково хорошо применима, как к кристаллическим веществам, так и к аморфным. Можно еще добавить, что эллипсометрические измерения имеют высокую чувствительность: к изменению показателя преломления она составляет порядка 0,001, а к изменению толщины пленки достигает долей монослоя. При оптимизации условий эксперимента, приведенные значения улучшаются на порядок.

Еще одно важное свойство метода – это неразрушающее и невозмущающее воздействие измерений. Энергия зондирующих фотонов составляет всего несколько электрон-вольт. Их воздействие на исследуемую структуру пренебрежимо мало по сравнению, например, с электронным пучком, где энергия электронов на 3-4 порядка выше. Это делает возможным использование эллипсометрии для таких деликатных химических соединений, как белки, и даже для живых объектов в микробиологии.

Глубина проникновения света зависит от поглощения материала и составляет, как правило, около сотни нанометров. Именно с такой глубины «считывается» вся полезная информация о структуре. Поэтому нет необходимости проводить послойное удаление материала, тем самым разрушая образец, чтобы измерить параметры глубинных слоев или делать его профилирование. Нужно только правильно расшифровать полученную

информацию. Таким образом, данный метод с успехом может использоваться для контроля при ионной имплантации полупроводников [5], при измерении спектров оптических постоянных материалов [6], как аналитический метод контроля процессов синтеза [7], для контроля микроструктуры и квантово-размерной структуры материалов [8], качества поверхности [9], процессов абсорбции [10] и т.д. Объектами исследования могут служить тонкие пленки, поверхности различных материалов, в том числе анизотропных и жидких.

### Экспериментальные исследования

Спектральная эллипсометрия является наиболее информативным методом. Она применяется для исследования физико-химических свойств поверхности и многослойных тонкопленочных структур и позволяет решать такие задачи как:

- ✓ измерение спектров оптических постоянных материалов, в том числе тонких пленок;
- ✓ изучение структурных свойств тонких пленок и межфазных границ;
- ✓ определение толщин и физических характеристик многослойных структур.

Эллипсометрический эксперимент предполагает:

- проведение измерений;
- создание оптической модели, адекватной исследуемой структуре;
- определение оптических параметров этой модели из сопоставления расчетных значений с экспериментом;
- определение физических характеристик исследуемой структуры.

В данной работе с использованием фотометрического спектроэллипсометра «Эльф» было проведено определение толщины слоя  $SiO_2$  на кремниевой подложке  $Si$  на основе сравнения эталонного экспериментального спектра эллипсометрических углов  $\Delta$  и  $\psi$  с расчетным. На рис. 1-4 представлены данные для эллипсометрических углов  $\psi$ ,  $\Delta$  слоя  $SiO_2$  при различных значениях толщины  $d_1$  и поправки  $dd$ , на кремниевой подложке  $Si$ , полученной методом термического окисления. Заметим, что для  $\tan\psi$  имеется три ярко выраженных максимума при  $L \approx 420, 620, 1000 \text{ нм}$ . Максимальное значение  $\tan\psi$  достигает порядка 9 ( $\psi \approx 83^\circ$ ). Для зависимости  $\cos\Delta(L)$  обнаруживается ряд максимумов и резко выраженных минимумов, причем  $\min(\cos\Delta) \approx -1$ , а для  $\max(\cos\Delta) \approx 0,9$ . Заметим, что на рис. 4 можно наблюдать почти полное совпадение экспериментального графика с графиком тестового образца (черная кривая).

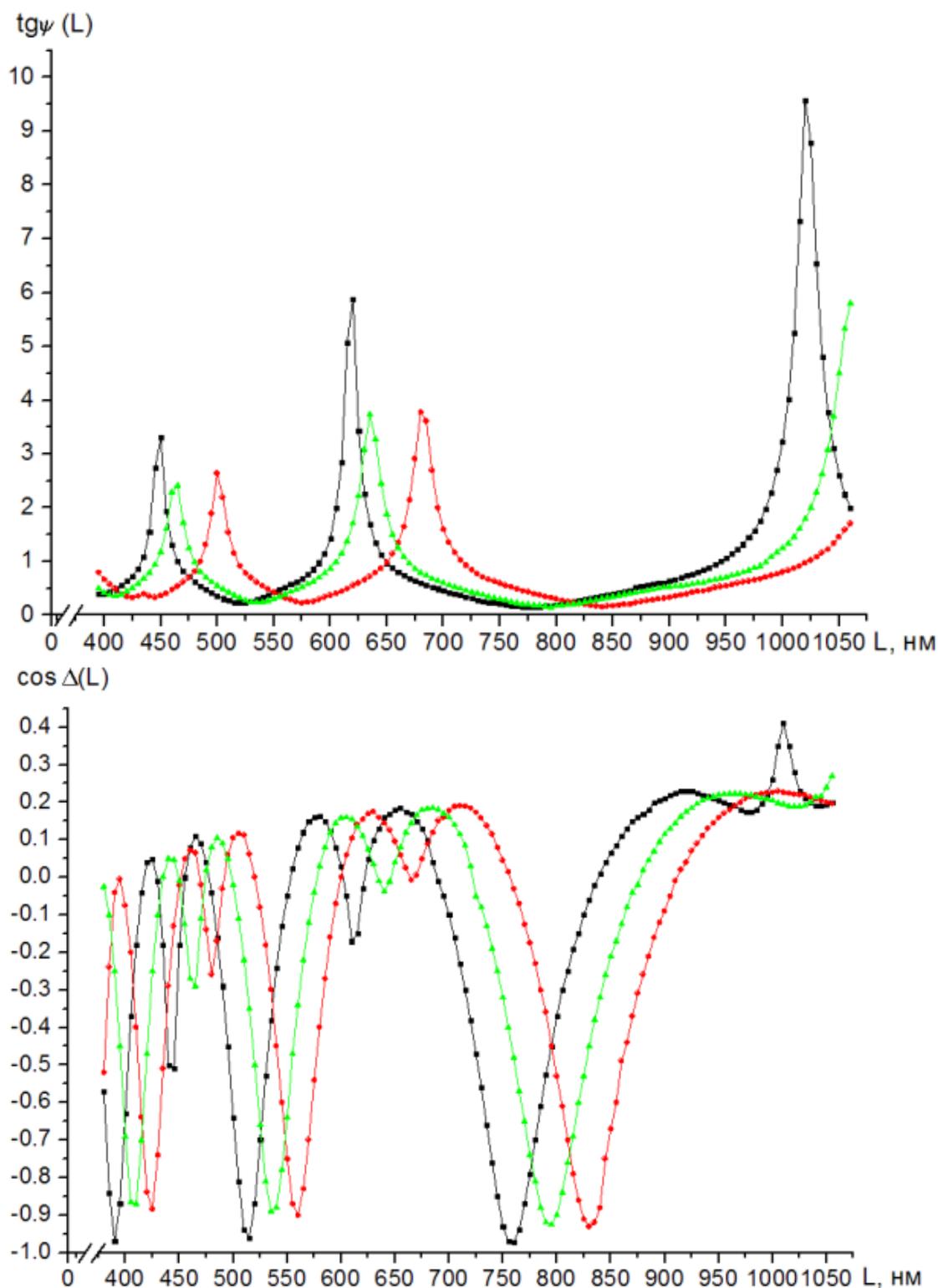


Рис. 1. Зависимости эллипсометрических углов  $\psi$ ,  $\Delta$  слоя  $\text{SiO}_2$  на кремниевой подложке  $\text{Si}$ , полученной методом термического окисления. Измерение проводится при шаге равном  $5\text{нм}$ . Для кривой 1 (зеленая кривая) были заданы параметры  $d_1 = 750\text{нм}$  с учетом поправки  $dd = 30\text{нм}$ , для кривой 2 (красная кривая) -  $d_1 = 730\text{нм}$ ,  $dd = 30\text{нм}$ .

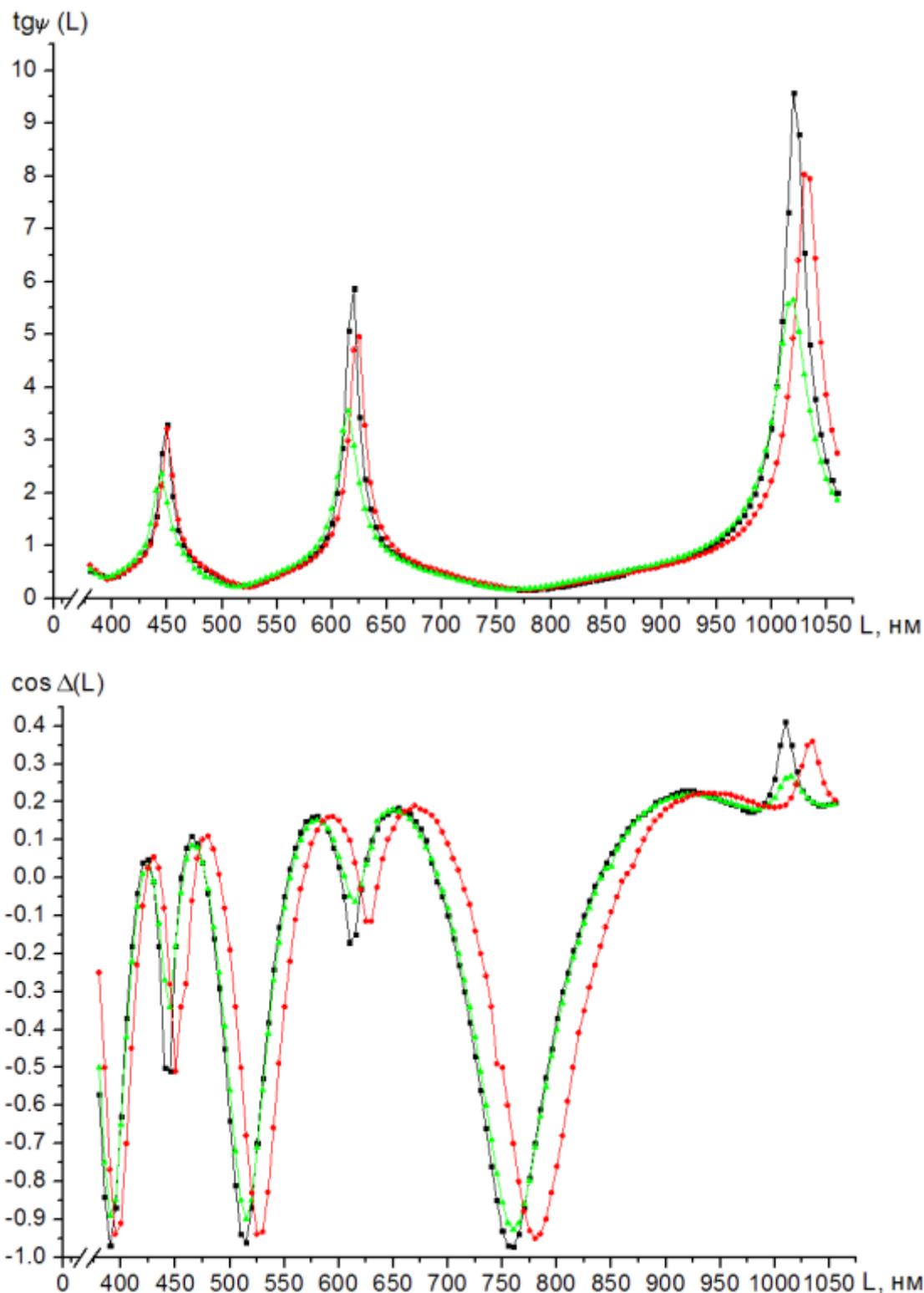


Рис. 2. Зависимости эллипсометрических углов  $\psi$ ,  $\Delta$  слоя  $\text{SiO}_2$  на кремниевой подложке  $\text{Si}$ , полученной методом термического окисления. Измерение проводится при шаге равном 5 нм. Для кривой 1 (зеленая кривая) были заданы параметры  $d_1 = 690 \text{ нм}$  с учетом поправки  $dd = 30 \text{ нм}$ , а для кривой 2 (красная кривая) -  $d_1 = 700 \text{ нм}$ ,  $dd = 20 \text{ нм}$ .

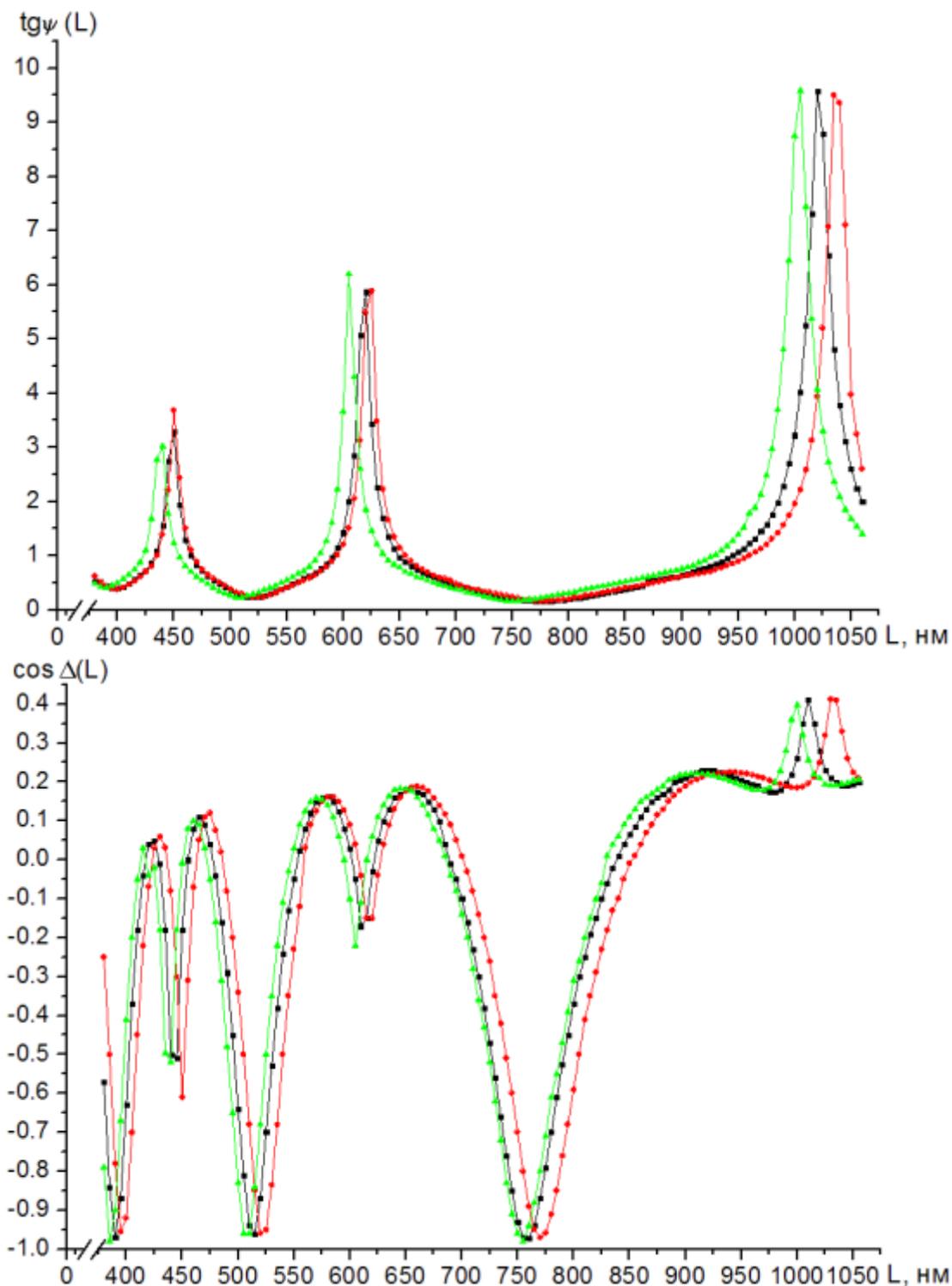


Рис. 3. Зависимости эллипсометрических углов  $\psi$ ,  $\Delta$  слоя  $\text{SiO}_2$  на кремниевой подложке  $\text{Si}$ , полученной методом термического окисления. Измерение проводится при шаге равном 5 нм. Для кривой 1 (зеленая кривая) были заданы параметры  $d_1 = 700$  нм с учетом поправки  $dd = 16$  нм, а для кривой 2 (красная кривая) -  $d_1 = 680$  нм,  $dd = 16,16$  нм.

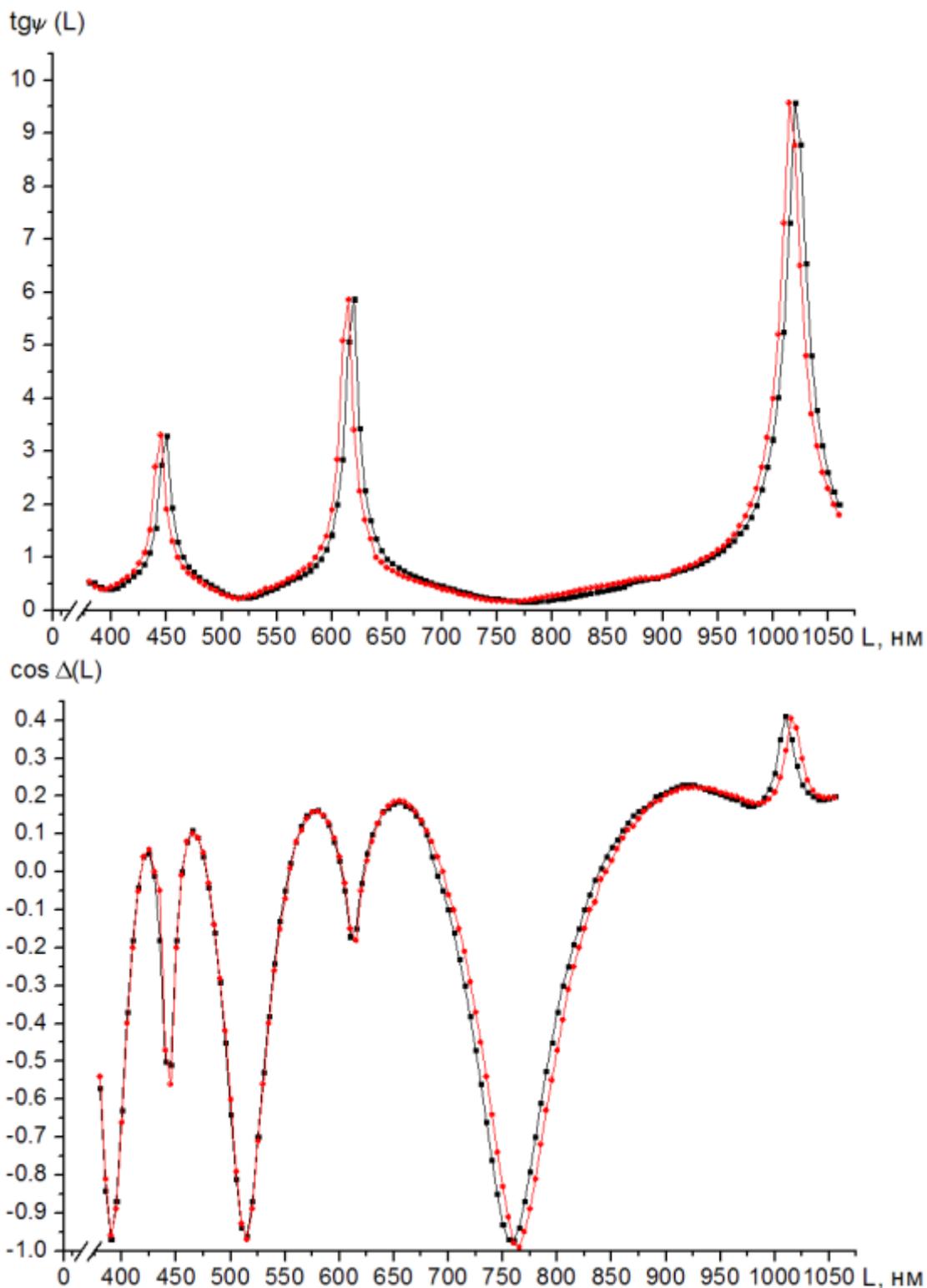


Рис. 4. Зависимости эллипсометрических углов  $\psi$ ,  $\Delta$  слоя  $\text{SiO}_2$  на кремниевой подложке  $\text{Si}$ , полученной методом термического окисления. Измерение проводится при шаге равном  $5\text{нм}$ . Экспериментальная кривая (красная кривая) были заданны параметры  $d_1 = 689\text{нм}$  с учетом поправки  $dd = 16,16\text{нм}$ .

## Обсуждение

Возможности спектральной эллипсометрии хорошо видны на примере исследования структур «кремний на изоляторе», с отсеченным слоем кремния, полученных методом сращивания (Smart-Cut технология) [7]. Измеренные спектры эллипсометрических параметров такой структуры показаны на рис. 5.

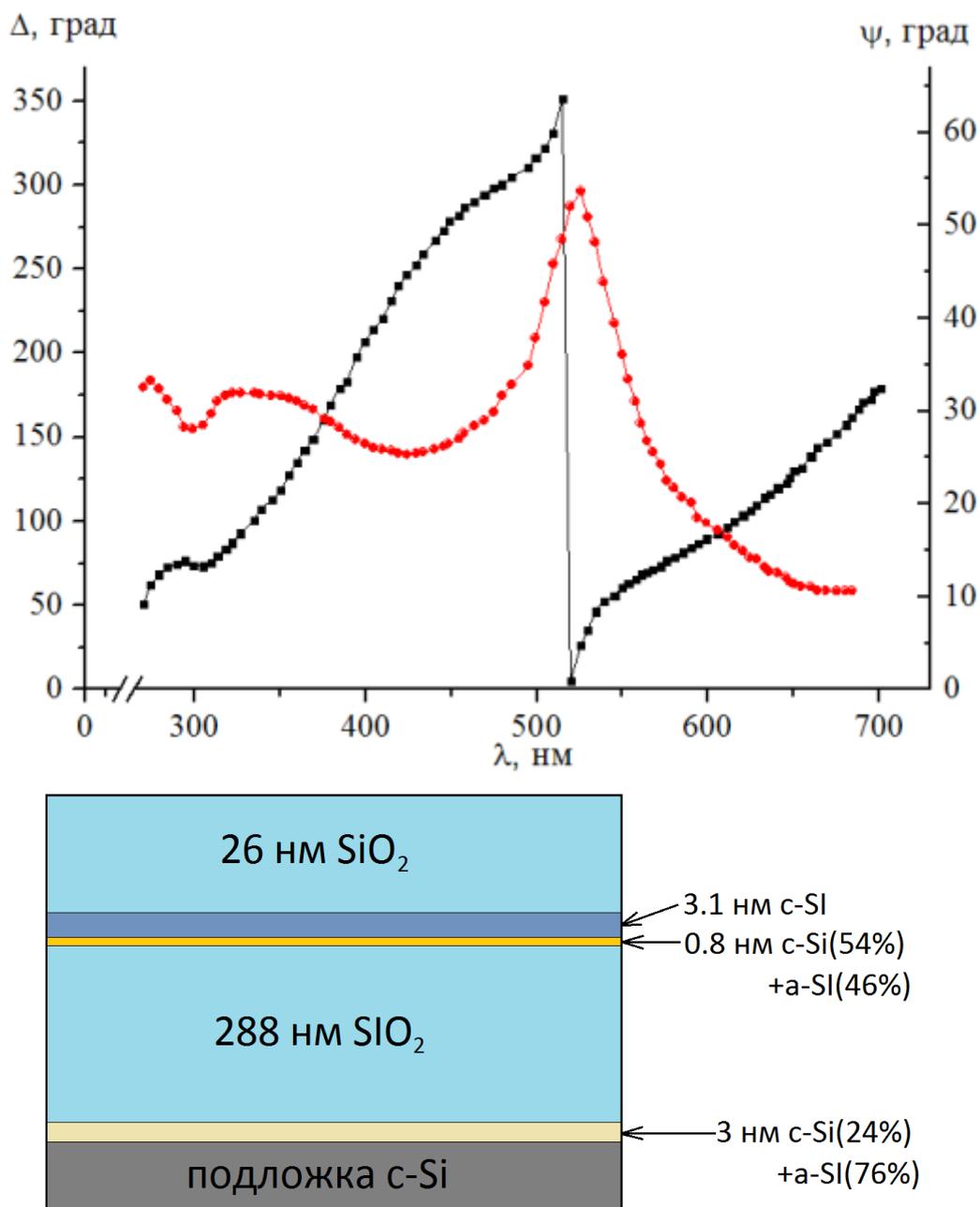


Рис. 5. Спектры эллипсометрических параметров для структуры «кремний на изоляторе» (верхний рисунок) и восстановленные по результатам эллипсометрических измерений значения параметров этой структуры (нижний рисунок).

Используя стандартную трехслойную модель  $SiO_2/Si/SiO_2$  на кремниевой подложке удастся подобрать толщины всех трех слоев таким образом, чтобы максимально совместить измеренные спектры с расчетными. Однако при этом все равно имеет место некоторое расхождение между экспериментом и расчетом. Это расхождение удастся устранить только введением в модель переходных слоев на границах кремния и  $SiO_2$ , состоящих из смеси аморфной и кристаллической модификаций кремния. В результате моделирования были найдены толщины переходных слоев и их состав при которых наблюдается полное совпадение экспериментальных и расчетных спектров. Результаты таких расчетов приведены на рис. 6-7. Точность определения искомых параметров составляет доли нанометра по толщине и несколько процентов по составу. Кроме того, в [7] отмечается, что спектры оптических постоянных исследуемых слоев тесно связаны с энергетической структурой кристаллов, и спектральная эллипсометрия широко применяется в качестве инструмента для исследования зонной структуры полупроводников, диэлектриков и металлов.

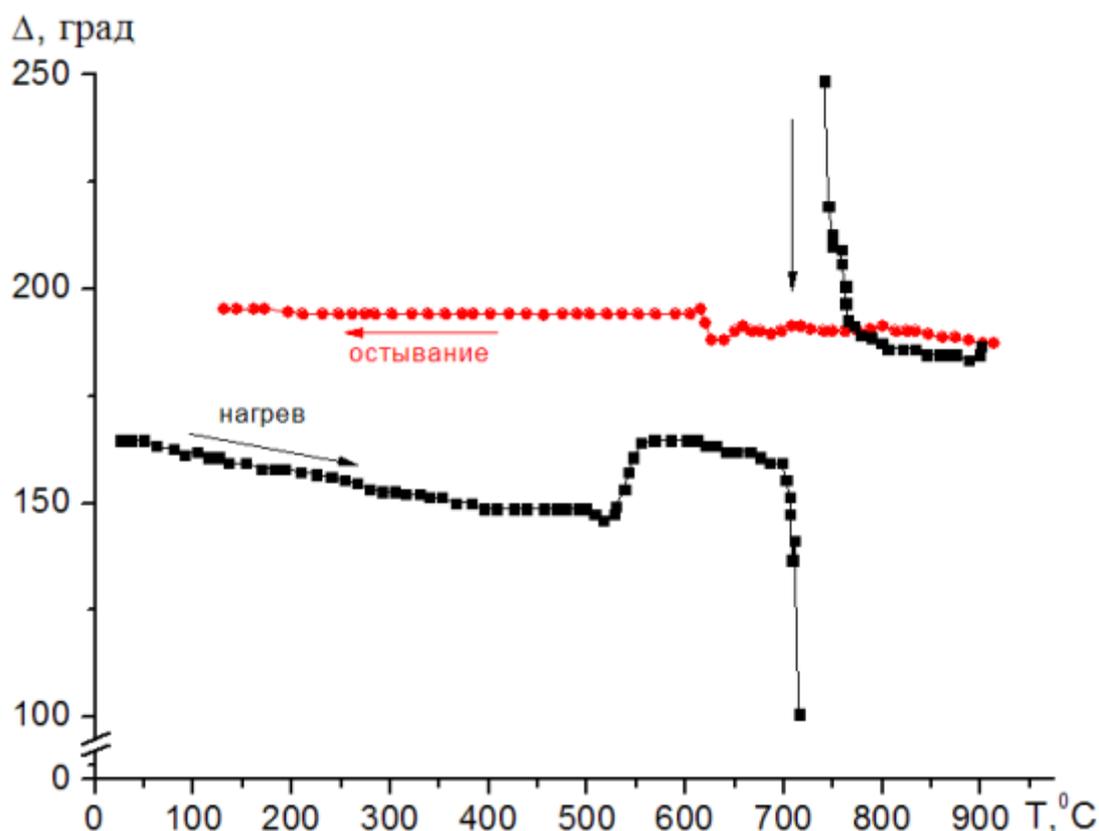


Рис. 6. Изменение параметра  $\Delta$ , в процессе нагрева - охлаждения структуры  $SiO_2/Ge/SiO_2/Si$ . Стрелкой отмечены резкие изменения в  $\Delta$ , соответствующие плавлению  $Ge$ .

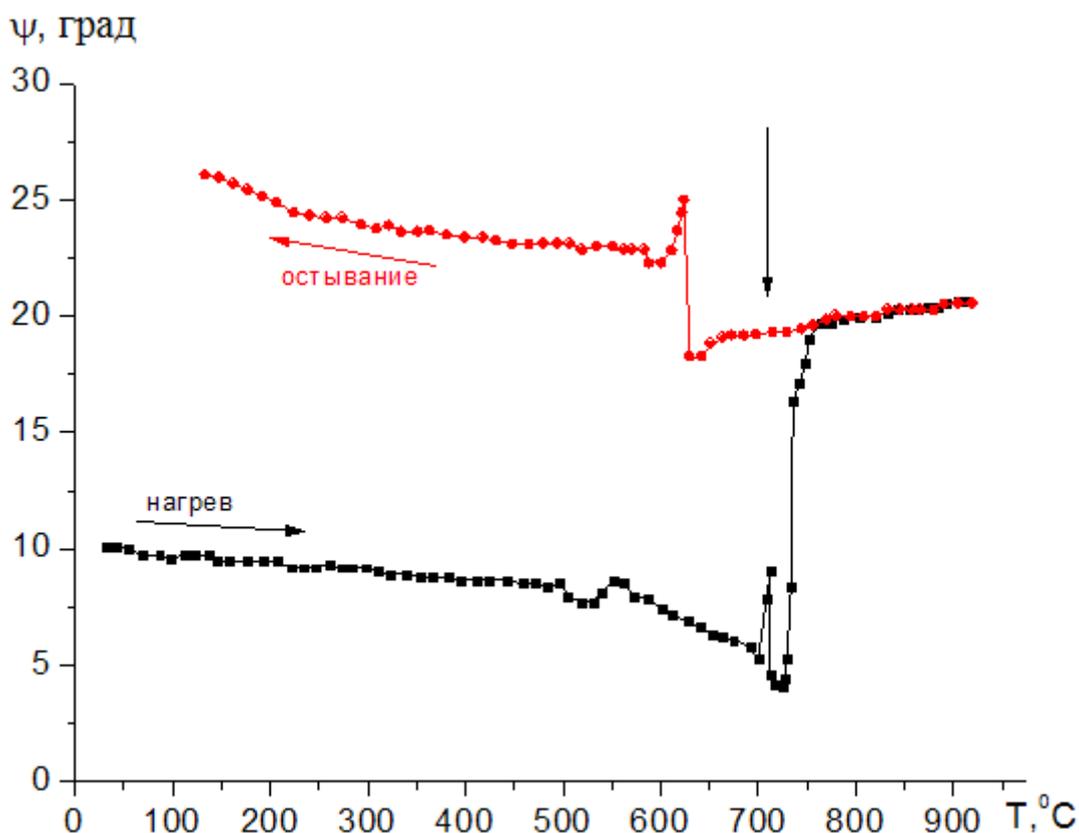


Рис. 7. Изменение параметра  $\psi$ , в процессе нагрева - охлаждения структуры  $SiO_2/Ge/SiO_2/Si$ . Стрелкой отмечены резкие изменения в  $\psi$ , соответствующие плавлению  $Ge$ .

Таблица 1. Требования к характеристикам фотометрического спектроэллипсометра

Характеристика	Диапазон
Спектральный диапазон длин волн:	380 – 1050 нм
Спектральное разрешение:	2,5 - 4 нм
Воспроизводимость и стабильность при измерении:	
- эллипсометрических углов $\psi$ и $\Delta$ без микроприставки в диапазоне длин волн 400-1000 нм	не хуже $0,01^\circ$
- толщины, нм	не хуже 0,1
- показателя преломления	0,005 *)
Диапазон устанавливаемых углов падения:	$45^\circ - 90^\circ$ с интервалом $2,5^\circ$
Диапазон измеряемых толщин:	0,1 нм – 5 мкм*)
Время измерения на одной длине волны:	0,5-2,0 сек.
Дискретность измерений:	до 400 точек на спектр

\*) для тестовой системы  $SiO_2/Si$

### Основные функции и технические характеристики фотометрического спектроэллипсометра «Эльф»:

- измерение толщины пленок и слоев в тонкопленочных структурах (металлы, полупроводники, диэлектрики, твердые и жидкие пленки;

- определение спектры оптических постоянных и диэлектрические свойства материалов и жидких сред в оптическом диапазоне;
- исследование структуры материалов с определением процентного соотношения компонентов в неомогенной системе, пористости, пространственной неоднородности, наличие дефектов, других характеристик);
- проведение анализ состояния поверхности и структуры тонких поверхностных слоев.

Прибор обеспечивает возможность построения пространственной карты вышеперечисленных характеристик.

## Заключение

Примеры эллипсометрического исследования различных структур и процессов показывают высокую чувствительность метода и его информативность. В сочетании с мягким воздействием на изучаемый объект эллипсометрия в некоторых случаях выступает в качестве безальтернативного аналитического метода измерений, позволяющего решать задачи научного исследования и технологического контроля.

## Библиографический список

1. Сушкин, Н.Г. Электронный микроскоп / Н.Г. Сушкин. – М.-Л.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1949. – 276 с.
2. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. – Нижний Новгород: РАН, Институт физики микроструктур, 2004. – 110 с.
3. Свергун, Д.И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. – М.: Наука, 1987. – 280 с.
4. Ржанов, А.В. Основы эллипсометрии / отв. редактор А.В. Ржанов, К.К. Свиташев и др. – Новосибирск: Наука, 1979. – 422 с.
5. Зорин, Е.И. Ионное легирование полупроводников / Е.И. Зорин. – М.: Энергия. 1975. – 128с.
6. Андреев, С.В. Определение оптических постоянных тонких металлических покрытий по спектрофотометрическим измерениям / С.В. Андреев, Н.Н. Карасев. // Тезисы докладов XXXI конференции ППС. – СПб: ГИТМО (ТУ), 2000.
7. Рыхлицкий, С.В. Эллипсометрия физико-химических процессов на межфазных границах / С.В. Рыхлицкий, В.А. Швец, Е.В. Спесивцев, Н.Н. Михайлов. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т.8, – №4. – С. 327-333.
8. Свиташев, К.К. Эллипсометрия: теория, методы, приложения / отв. редакторы К.К. Свиташев, А.С. Мардежов. – Новосибирск: Наука, 1991. – 253 с.
9. Ржанов, А.В. Эллипсометрия - метод исследования поверхности / отв. редактор А.В. Ржанов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 180 с.
10. Рамм, В.М. Абсорбция газов / В.М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – 655 с.

УДК 537.612.4:620.22+539.216.2+537.621

**ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗИНГОВСКОГО НАНОМАГНЕТИКА НА  
ПОРОГ ОДНОМЕРНОГО ПРОТЕКАНИЯ ПРИ НАЛИЧИИ  
МАГНИТНОГО ПОЛЯ**

Е.П. Лаюров, В.Н. Удодов

*Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова  
655017 г. Абакан ул. Ленина 90  
evgeniy2007-85@mail.ru*

Изучено влияние энергии взаимодействия во второй, третьей и четвёртой координационных сферах на порог протекания магнетика нанометровых размеров в рамках модифицированной модели Изинга при наличии постоянного внешнего магнитного поля.

### **Введение**

Исследование магнетизма является одной из важнейших задач современной физики конденсированного состояния [1]. В последние десятилетия большое внимание специалистов занимающихся исследованием и созданием новых материалов вызвали наноструктурные материалы [2]. Значительные усилия были направлены на изучение примесных и дефектных структур и при этом были синтезированы вещества, которые можно рассматривать как аналоги низкомерных магнитных систем [2, 3]. Моделирование таких систем может позволить продвинуться в создании теории конструирования принципиально новых наноструктурных материалов [4]. В этом отношении моделирование магнитных фазовых переходов представляют собой обширную и еще не завершённую область исследований, где в последние десятилетия активно выясняется природа переходов в магнитоупорядоченное состояние в самых разнообразных кристаллических телах [5]. Наибольший интерес представляет рассмотрение так называемых «смешанных» физических систем, в которых одновременно наблюдается сразу несколько явлений. С технической точки зрения большое значение представляет рассмотрение хорошо известного явления протекания применительно к магнитным системам.

Таким образом, целью работы является исследование методом компьютерного моделирования зависимости порога протекания от энергии взаимодействия во второй, третьей и четвёртой координационных сферах в псевдоодномерном магнетике при наличии внешнего магнитного поля. Для решения поставленной задачи использовалась модифицированная

модель Изинга, гамильтониан которой с учётом взаимодействия до четвёртой координационной сферы включительно имеет следующий вид:

$$\frac{E_0}{\omega_1} = -h \sum_{i=1}^N S_i - \sum_{i=1}^{N-1} S_i S_{i+1} - J_2 \sum_{i=1}^{N-2} S_i S_{i+2} - J_3 \sum_{i=1}^{N-3} S_i S_{i+3} - J_4 \sum_{i=1}^{N-4} S_i S_{i+4}, \quad (1)$$

где  $S_i$  – безразмерная проекция вектора спина на некую выделенную ось. Если  $S_i = 1$  спин направлен вверх, если  $S_i = -1$  спин направлен вниз,  $h$  – безразмерная напряженность магнитного поля (проекция на ту же ось),  $E_0$  – энергия кристалла,  $\omega_1$  – энергия взаимодействия в первой координационной сфере,  $J_2 = \omega_2/\omega_1$  – относительный энергетический параметр взаимодействия во второй координационной сфере,  $J_3 = \omega_3/\omega_1$  и  $J_4 = \omega_4/\omega_1$  – относительный энергетический параметр взаимодействия в третьей и четвёртой координационных сферах соответственно.

Температура системы  $\theta$  измеряется в безразмерных единицах:

$$\theta = kT/\omega_1, \quad (2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $\omega_1$  – энергия взаимодействия в первой координационной сфере;  $T$  – абсолютная температура. При перколяционном подходе [6]  $S_i = -1$  считается заблокированным узлом, а  $S_i = +1$  – целым.

### **Зависимость порога протекания от взаимодействия во второй координационной сфере**

В ходе компьютерного эксперимента были построены графики зависимости порога протекания  $P_c$  от относительного энергетического параметра взаимодействия во второй координационной сфере  $j_2$  для случая малой наномангнитной структуры при радиусе протекания  $R = 3$  (третья координационная сфера включительно), температуре  $\Theta = 0,1$  и постоянном магнитном поле без учета взаимодействия в третьей и четвёртой координационных сферах. Из полученных графиков видно (рис.1), что с увеличением величины взаимодействия во второй координационной сфере (параметр  $j_2$ ) порог протекания увеличивается от 0,5 и стремится к 1 при положительном значении  $j_2$ .

Данное поведение можно объяснить с помощью диаграмм основных состояний. На соответствующей диаграмме (рис.2) область  $a$  представляет собой ферримагнетик, а  $\Phi 1$  – ферромагнетик. Если увеличивать взаимодействие во второй координационной сфере  $j_2$ , то порог

протекания в магнитной фазе из ферримагнетика в ферромагнетик испытывает скачок.

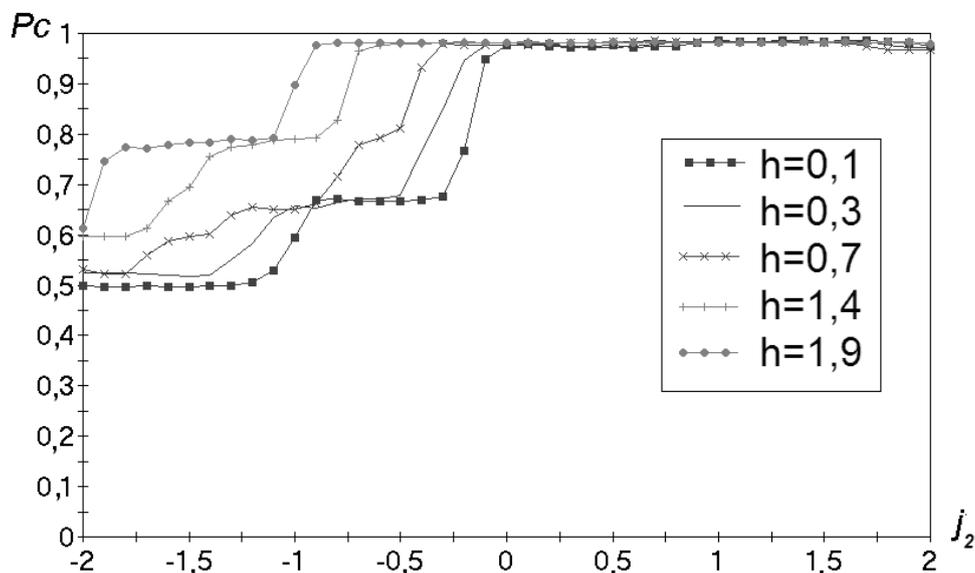


Рис.1 Зависимость порога протекания  $P_c$  от взаимодействия во второй координационной сфере  $j_2$ ,  $R=3$ ,  $\Theta=0,1$ .

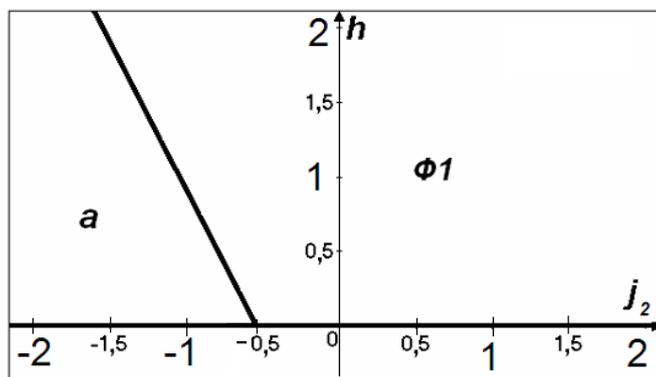


Рис.2 Диаграмма основных состояний псевдоодномерного магнетика.

При этих же параметрах, была исследована зависимость порога протекания  $P_c$  от  $j_2$  при разной начальной температуре  $\Theta$  и фиксированном значении внешнего магнитного поля. Данная зависимость представлена на рис. 3. Из анализа полученных данных можно сделать вывод, что с увеличением температуры  $\Theta$  графики становятся более плавными. Стоит отметить, что при разной температуре все графики проходят через одну точку в области  $-0,5 < j_2 < -1,5$ . Это можно объяснить тем, что именно в этой области находится граница между фазами  $a$  и  $\Phi 1$  (рис. 2).

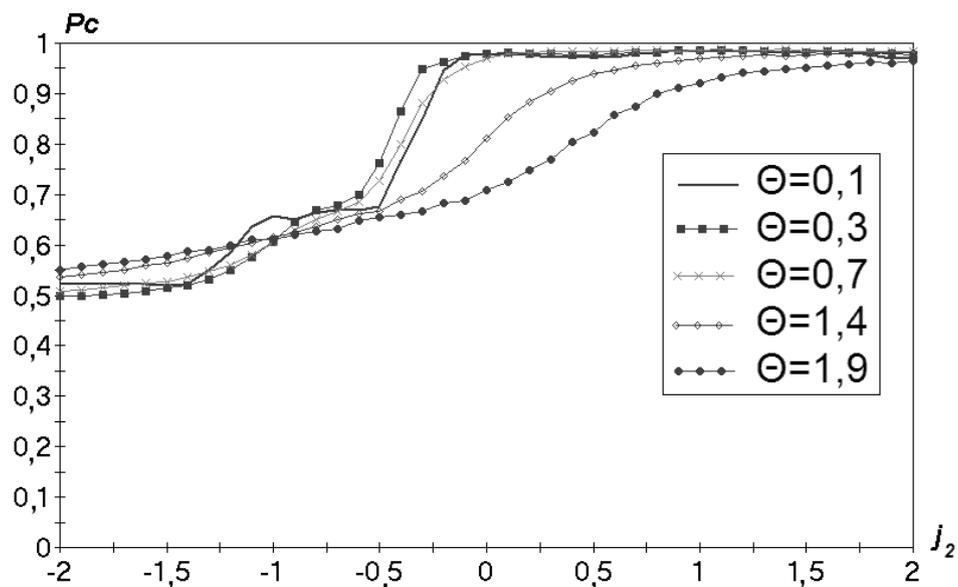


Рис.3 Зависимость порога протекания  $P_c$  от взаимодействия во второй координационной сфере  $j_2$ ,  $R=3$ ,  $h=0,3$ .

### Зависимость порога протекания от взаимодействия в третьей и четвёртой координационных сферах

При исследовании зависимости порога протекания  $P_c$  от взаимодействия в третьей  $j_3$  и четвёртой  $j_4$  координационных сферах (рис. 4 и 5) соответствующие им диаграммы основных состояний обладали большим количеством различных магнитных фаз. Так на диаграммах присутствуют ферромагнетик, ферримагнетик и некоторые другие промежуточные магнитные фазы (рис. 6 и 7).

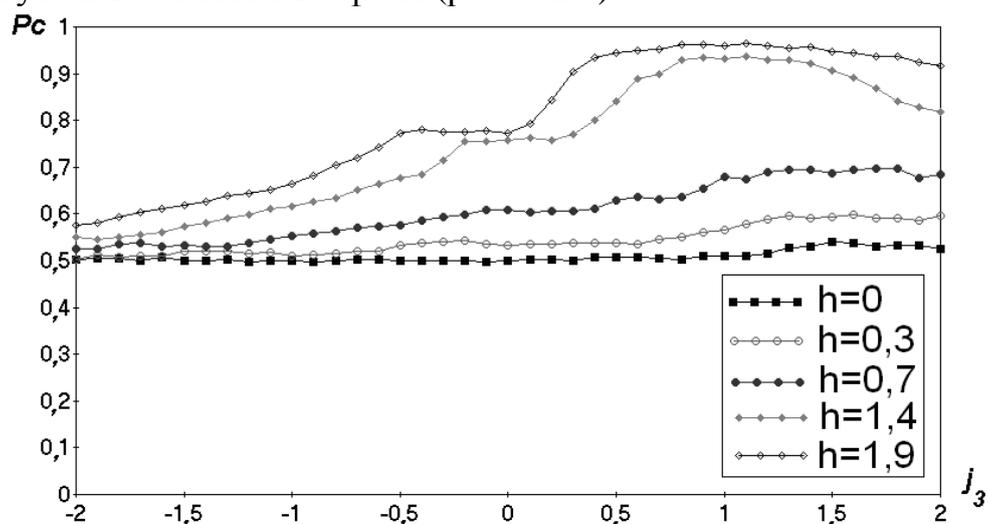


Рис.4 Зависимость порога протекания  $P_c$  от  $j_3$ ,  $R=3$ ,  $j_2=-1,3$ ,  $\Theta=0,3$ ,  $h>0$ .

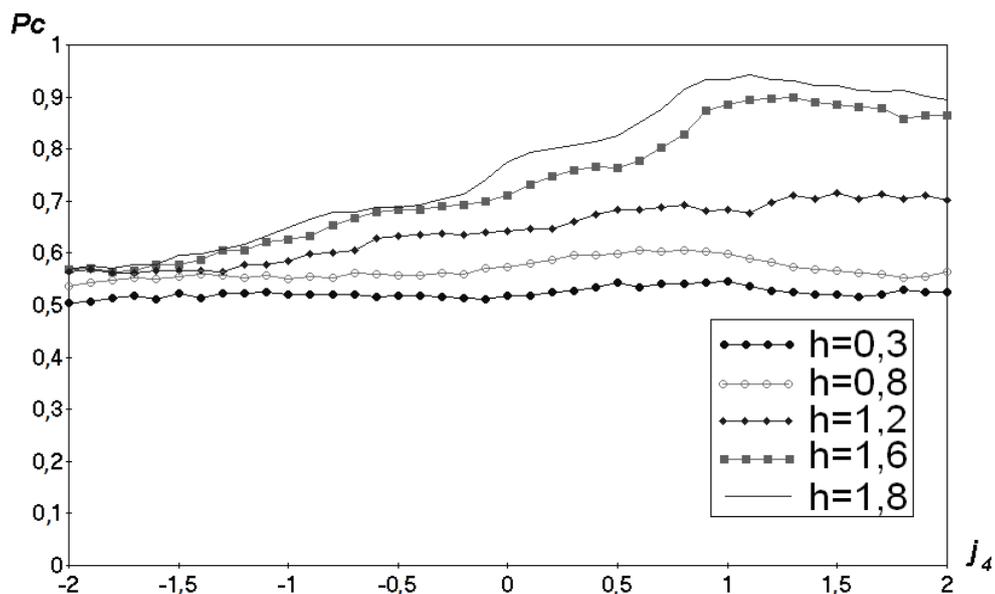


Рис.5 Зависимость порога протекания  $P_c$  от  $j_4$ ,  $R=3$ ,  $j_2=-0,7$ ,  $j_3=-1,0$ ,  $\Theta=0,3$ ,  $h>0$ .

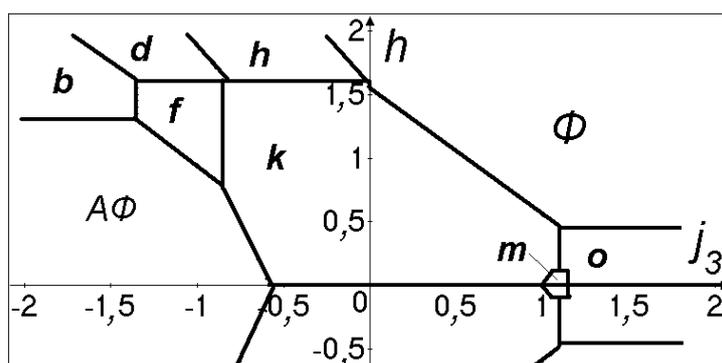


Рис.6 Диаграмма основных состояний псевдоодномерного магнетика, при  $j_2 = -1,3$ .  
 $\Phi$ : 1111111111;  $A\Phi$ : 11-1-1-1111-1-1;  $b$ : 111-1-1-1111-1;  $d$ : 1111-1-1-1111;  $f$ : 111-1-1111-1-1;  $h$ : 11111-1-1111;  $k$ : 11-1-111-1-111;  $m$ : 11-1-111-1-111;  $o$ : -111-111-111-1.

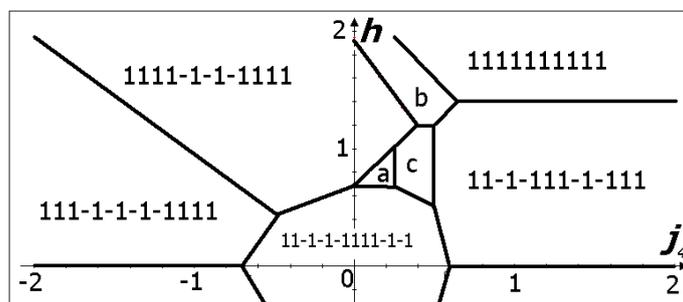


Рис.7 Диаграмма основных состояний псевдоодномерного магнетика,  $j_2 = -0,7$ ,  $j_3 = -1,0$ .  $a$ : 111-1-1-1111-1;  $b$ : 11111-1-1111;  $c$ : 111-1-1111-1-1.

Из-за того, что на диаграмме основных состояний присутствует много промежуточных магнитных фаз, характер изменения порога протекания различный. Если увеличивать взаимодействие в третьей и четвёртой координационных сферах, то при отсутствии внешнего магнитного поля ( $h = 0$ ) график представляет почти прямую линию, то есть дальнейшее взаимодействие практически не влияет на порог протекания. При значительном магнитном поле ( $h \approx 1,9$ ) порог протекания возрастает в зависимости от тех фаз на диаграмме, в которые попадает при увеличении  $j_3$  или  $j_4$ , то есть взаимодействие в третьей и четвёртой координационных сферах сильно влияет на порог протекания (рис. 6 и 7).

Проведённые дальнейшие исследования показали схожесть зависимостей порога протекания от взаимодействия в третьей и четвёртой координационных сферах. Различие заключается в разных областях стабильности тех или иных магнитных фаз, что дает разный характер возрастания порога протекания. Данный вывод хорошо виден из анализа рисунков 4 и 5.

## **Заключение**

Таким образом, взаимодействие во второй, третьей и четвёртой координационных сферах и величина магнитного поля существенно влияют на порог одномерного протекания. Показано, что при увеличении температуры графики зависимости порога протекания магнитной системы от параметров взаимодействия во второй, третьей и четвёртой координационных сферах становятся более плавными. Температура сглаживает графики не зависимо от радиуса протекания и размеров моделируемой системы.

Увеличение внешнего магнитного поля приводит к изменению характера зависимости порога протекания от параметра взаимодействия во второй, третьей и четвёртой координационных сферах. Порог протекания возрастает при значительном увеличении магнитного поля, а при его отсутствии практически не изменяется. В отличие от взаимодействия во второй координационной сфере, диаграммы основных состояний с учётом взаимодействия в третьей и четвёртой координационных сферах имеют больше различных магнитных фаз.

По диаграммам основных состояний можно судить о магнитных фазах в том или ином состоянии, что позволяет проследить изменение порога протекания с учётом влияния внешнего магнитного поля и температуры.

### Библиографический список

1. *Носкова, Н.И.* Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы / Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 279 с.
2. *Удодов, В.Н.* Моделирование фазовых превращений в низкоразмерных дефектных наноструктурах / В.Н. Удодов, А.И. Потекаев, А.А. Попов и др. – Абакан: Издательство ХГУ им. Н. Ф. Катанова, 2008. – 158 с.
3. *Ландау, Л.Д.* Статистическая физика. Часть 1. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1976. – 584 с.
4. *Камилов, И.К.* Исследование фазовых переходов и критических явлений методами Монте – Карло / И.К. Камилов, А.К. Муртазаев, Х.К. Алиев // УФН. – 1999. – Т. 169. – №7. – С. 773-795.
5. *Санников, Е.В.*, Фазовые переходы в одномерных магнетиках / Е.В. Санников, Р.А. Козлитин, В.Н.Удодов, А.И. Потекаев // Известия ВУЗов. Серия «Физика». – 2006. – № 3. – С. 54–58.
6. *Эфрос, А.Л.* Физика и геометрия беспорядка / А. Л. Эфрос. – М.: Наука, 1982. – 270 с.

УДК 548.5

**СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ЭНЕРГИЯМИ АКТИВАЦИИ  
ПРОЦЕССОВ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА КРИСТАЛЛОВ В  
КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ НУКЛЕАЦИИ ПРИ УЧЁТЕ  
СОЛЬВАТАЦИИ ЧАСТИЦ КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕГОСЯ  
ВЕЩЕСТВА В РАСТВОРЕ**

О.Д. Линников

*Институт химии твёрдого тела УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91  
linnikov@mail.ru*

Предпринята попытка учесть влияние процесса сольватации частиц растворённого вещества на зарождение и рост кристаллов при кристаллизации из растворов в классической термодинамической теории нуклеации. Получен ряд интересных соотношений между энергиями активации процессов зарождения и роста кристаллов. Проведено сопоставление с опубликованными литературными данными.

Согласно классической термодинамической теории образования новой фазы [1-5], гомогенное зародышеобразование является флуктуационным процессом. Его скорость определяется концентрацией критических зародышей, возникших в объёме метастабильной материнской фазы, и частотой присоединения к ним частиц кристаллизующегося вещества [3, 5]:

$$J = Z \cdot \omega \cdot n_c^* \quad (1)$$

$$n_c^* = n^* \exp\left(-\frac{A_c}{k_B T}\right) \quad (2)$$

$$A_c = \frac{4}{3} \pi R_c^2 \sigma \quad (3)$$

где  $J$  – скорость объёмного зародышеобразования (в объёме пара, газа, расплава или раствора),  $c^{-1}m^{-3}$ ;  $Z$  – неравновесный фактор Зельдовича;  $\omega$  – частота, с которой частицы кристаллизующегося вещества присоединяются к зародышам критического размера, превращая их в стабильно растущие центры кристаллизации,  $c^{-1}$ ;  $n_c^*$  – концентрация критических зародышей новой фазы (зародышей, находящегося в равновесии с пересыщенной материнской фазой),  $m^{-3}$ ;  $n^*$  – концентрация частиц кристаллизующегося вещества в пересыщенной материнской фазе,  $m^{-3}$ ;  $k_B$  – постоянная Больцмана, Дж/К;  $T$  – абсолютная температура, К;  $A_c$  – работа образования критического зародыша новой

фазы,  $Dж$ ;  $R_c$  – радиус критического зародыша новой фазы,  $м$ ;  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение),  $Дж / м^2$ .

Приведённые выше уравнения справедливы для кристаллизации из паровой и газовой фазы. При кристаллизации в молекулярных расплавах, в отличие от кристаллизации в паровой или газовой фазе, по-видимому, необходимо учитывать энергетический барьер, связанный с преодолением частицами кристаллизующегося вещества связывающих их межмолекулярных сил. Вследствие этого формула (2) должна быть преобразована к виду:

$$n_c^* = n^* \exp\left(-\frac{A_c}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (4)$$

где  $E_D$  – энергия активации процесса диффузии частиц кристаллизующегося вещества в объёме конденсированной среды,  $Дж/моль$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $Дж/(К \cdot моль)$ .

Если образующийся зародыш новой фазы имеет форму сферы с радиусом  $R_c$ , то при кристаллизации в расплаве множитель  $\omega$  в уравнении (1) определяется выражением [2, 5]:

$$\omega = 4\pi R_c^2 K_n n^* a f_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (5)$$

где  $K_n$  – коэффициент пропорциональности, включающий в себя стерический фактор (вероятность подходящей ориентации частиц кристаллизующего в момент столкновения с зародышем) и ряд других неучтённых факторов;  $a$  – длина диффузионного скачка частицы кристаллизующегося вещества,  $м$ ;  $f_0$  – частота тепловых колебаний частиц кристаллизующегося вещества,  $с^{-1}$ .

Радиус критического зародыша может быть найден по уравнению Гиббса – Томпсона [3-5]:

$$R_c = \frac{2\sigma \cdot \Omega}{k_B N_A T \ln\left(\frac{n^*}{n_0}\right)} \quad (6)$$

где  $\Omega$  – объём одного моля вещества зародыша,  $м^3/моль$ ;  $n_0^*$  – равновесная концентрация частиц кристаллизующегося вещества в материнской фазе при данной температуре,  $м^{-3}$ ;  $N_A$  – число Авогадро,  $моль^{-1}$ .

С учётом формул (1) – (6) для скорости зародышеобразования в молекулярном расплаве можно получить уравнение:

$$J = \frac{16Z\pi af_0 K_n \sigma^2 \Omega^2 \cdot (n^*)^2}{(RT)^2 \ln^2 \left( \frac{n^*}{n_0} \right)} \exp \left( -\frac{E_1}{RT} \right) \exp \left( -\frac{16\pi N_A \sigma^3 \Omega^2}{3(RT)^3 \ln^2 \left( \frac{n^*}{n_0} \right)} \right) \quad (7)$$

где  $R = k_B N_A$ ;  $E_1$  – энергия активации процесса зародышеобразования в объёме конденсированных сред, Дж/моль. Как видно, для расплавов  $E_1 = 2E_D$ .

При переходе от расплавов к водным (и неводным) растворам солей следует учесть, что в растворах растворённое вещество находится в виде гидратированных (сольватированных) молекул и ионов. Поэтому присоединение молекул или ионов растворённого вещества к критическому зародышу (да и само возникновение критического зародыша) будет возможно только после их частичной (или полной) дегидратации (десольватации). Таким образом, в уравнениях (4) и (5), по-видимому, необходимо ввести новые дополнительные экспоненциальные множители, учитывающие этот потенциальный барьер:

$$n_c^* = n^* \exp \left( -\frac{A_c}{k_B T} \right) \exp \left( -\frac{E_D}{RT} \right) \exp \left( -\frac{E_{ds}}{RT} \right) \quad (8)$$

$$\omega = 4\pi R_c^2 K_n n^* af_0 \exp \left( -\frac{E_D}{RT} \right) \exp \left( -\frac{E_{ds}}{RT} \right) \quad (9)$$

где  $E_{ds}$  – энергия дегидратации (десольватации) частиц растворённого вещества при переходе их из объёма жидкой фазы в твёрдую, Дж/моль.

Если учесть также, что  $n^* = [C] \cdot 10^3 \cdot N_A$ , где  $[C]$  – молярная концентрация (моль/л) пересыщенного раствора кристаллизующегося вещества, то получим уравнение описывающее, скорость гомогенного зародышеобразования в растворах солей:

$$J = \frac{16 \cdot 10^6 Z\pi af_0 K_n \sigma^2 \Omega^2 N_A^2 [C]^2}{(RT)^2 \ln^2 \left( \frac{[C]}{[C_0]} \right)} \exp \left( -\frac{E_1}{RT} \right) \exp \left( -\frac{16\pi N_A \sigma^3 \Omega^2}{3(RT)^3 \ln^2 \left( \frac{[C]}{[C_0]} \right)} \right) \quad (10)$$

где  $E_1 = 2(E_D + E_{ds})$ .

Рассмотрим теперь процесс гетерогенного зародышеобразования на инородной и собственной подложках. В этом случае в соответствии с принятыми допущениями формула (8) принимает вид:

$$n_{cs}^* = n_s^* \exp\left(-\frac{A_c}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{DS}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_{dsad}}{RT}\right) \quad (11)$$

где  $n_{cs}^*$  – концентрация критических зародышей на поверхности подложки,  $m^{-2}$ ;  $n_s^*$  – концентрация частиц кристаллизующегося вещества, адсорбированных на поверхности подложки,  $m^{-2}$ ;  $E_{DS}$  – энергия активации процесса поверхностной диффузии частиц кристаллизующегося вещества вдоль поверхности подложки, Дж/моль;  $E_{dsad}$  – энергия дегидратации (десольватации) частиц кристаллизующегося вещества при их присоединении к критическому зародышу из адсорбированного слоя на поверхности подложки, Дж/моль. В первом приближении можно принять, что

$$n_s^* = K_{na} \cdot n^* \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_{dsa}}{RT}\right) \quad (12)$$

где  $K_{na}$  – коэффициент пропорциональности;  $E_{dsa}$  – энергия дегидратации (десольватации) частиц кристаллизующегося вещества при их адсорбции на поверхности подложки (при переходе из объёма жидкой фазы на поверхность подложки), Дж/моль. Очевидно, что  $E_{ds} = E_{dsa} + E_{dsad}$ .

При зародышеобразовании на инородной подложке зародыш имеет форму не шара, а шарового сегмента. Если критический зародыш образуется путём присоединения молекул (ионов) кристаллизующегося вещества прямо из объёма раствора, то в соответствии с принятыми допущениями уравнение (9) примет вид:

$$\omega_s = 2\pi R_c^2 (1 - \cos \theta) K_n n^* a f_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_{ds}}{RT}\right) \quad (13)$$

При образовании критического зародыша за счёт присоединения частиц кристаллизующегося вещества, адсорбированных на подложке

$$\omega_s = 2\pi R_c \sin \theta \cdot K_n n_s^* a f_0 \exp\left(-\frac{E_{DS}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_{dsad}}{RT}\right) \quad (14)$$

Тогда после соответствующих подстановок можно получить уравнения, описывающие скорость гетерогенного зародышеобразования на чужеродной подложке в растворе:



$$\quad (15)$$

$$J_s = \frac{4 \cdot 10^6 Z \pi a f_0 \sin \theta \cdot K_n K_{na}^2 \sigma \Omega N_A^2 [C]^2}{RT \ln \left( \frac{[C]}{[C_0]} \right)} \exp \left( -\frac{E_3}{RT} \right) \exp \left( -\frac{16 \pi N_A \sigma_{ef}^3 \Omega^2}{3(RT)^3 \ln^2 \left( \frac{[C]}{[C_0]} \right)} \right) \quad (16)$$

где  $E_2 = 2(E_D + E_{ds}) + E_{DS}$  – энергия активации процесса поверхностного зародышеобразования при образовании критического зародыша путём присоединения молекул (ионов) кристаллизующегося вещества из объёма раствора, Дж/моль;  $E_3 = 2(E_D + E_{DS} + E_{ds})$  – энергия активации процесса поверхностного зародышеобразования при образовании критического зародыша за счёт присоединения молекул (ионов) кристаллизующегося вещества, адсорбированных на подложке, Дж/моль;  $\sigma_{ef}$  – эффективная удельная поверхностная энергия, Дж/м<sup>2</sup> [3-6].

Особый интерес представляет гетерогенное зародышеобразование на собственной подложке. В отличие от зародышеобразования на чужеродной подложке, оно протекает путём образования не трёхмерных, а двухмерных зародышей [3-6]. В случае если образующийся критический зародыш имеет форму диска, его радиус ( $R_{cs}$ ) и работа образования ( $A_{cs}$ ) равны:

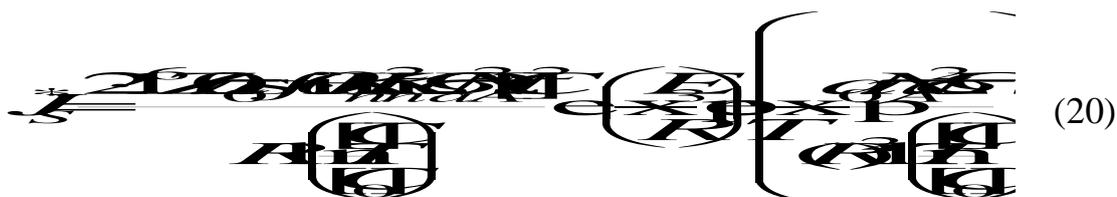
$$R_{cs} = \frac{\sigma \Omega}{RT \ln \left( \frac{n^*}{n_b} \right)} \quad (17)$$

$$A_{cs} = \frac{\pi \cdot \Omega \sigma^2 a_0}{RT \ln \left( \frac{n^*}{n_b} \right)} \quad (18)$$

где  $a_0$  – параметр кристаллической решётки кристаллизующегося вещества, м.

Как и ранее, можно предположить, что поверхностное зародышеобразование на собственной подложке может протекать двумя путями: (1) за счёт встраивания частиц кристаллизующегося вещества из объёма раствора и (2) за счёт встраивания частиц кристаллизующегося вещества, адсорбированных на поверхности подложки. Соответствующие подстановки приводят к уравнениям, описывающим скорость зародышеобразования на собственной подложке:

$$J_s^* = \frac{2 \cdot 10^6 Z \pi a f_0 (1 - \cos \theta) K_n K_{na} \sigma^2 \Omega^2 N_A^2 [C]^2}{(RT)^2 \ln^2 \left( \frac{[C]}{[C_0]} \right)} \exp \left( -\frac{E_2}{RT} \right) \exp \left( -\frac{a_0 \pi N_A \sigma^2 \Omega}{(RT)^2 \ln \left( \frac{[C]}{[C_0]} \right)} \right) \quad (19)$$



Уравнение (19) описывает скорость поверхностного зародышеобразования на собственной подложке при образовании критического зародыша путём присоединения молекул (ионов) кристаллизующегося вещества из объёма раствора, а формула (20) – при образовании критического зародыша за счёт присоединения молекул (ионов) кристаллизующегося вещества, адсорбированных на подложке.

Рассмотрим теперь процесс роста кристаллов (кинетический режим, когда диффузией можно пренебречь). В случае атомно-шероховатых граней и нормального механизма роста частицы кристаллизующегося вещества могут присоединиться к растущему кристаллу в любой точке его поверхности, и скорость роста описывается уравнением первого порядка относительно пересыщения раствора:

$$V = k_1 \exp\left(-\frac{E_4}{RT}\right)([C] - [C_0]) \quad (21)$$

где  $V$  – линейная скорость роста грани кристалла,  $м/с$ ;  $k_1$  – коэффициент пропорциональности;  $E_4$  – энергия активации процесса роста кристаллов при нормальном механизме роста,  $Дж/моль$ .

Очевидно, что если кристаллы имеют атомно-шероховатые грани, то частицы кристаллизующегося вещества перед встраиванием в кристаллическую решётку растущего кристалла, также как и при образовании зародыша, должны сначала совершить диффузионный скачок из раствора к излому на поверхности кристалла, а затем сбросить окружающую их оболочку из молекул растворителя. Тогда следует ожидать, что

$$E_4 = E_D + E_{ds} \quad (22)$$

При дислокационном росте при низких пересыщениях раствора:

$$V = k_2 \exp\left(-\frac{E_5}{RT}\right)([C] - [C_0])^2 \quad (23)$$

где  $k_2$  – коэффициент пропорциональности;  $E_5$  – энергия активации процесса роста кристаллов при дислокационном механизме роста,  $Дж/моль$ .

При дислокационном механизме роста встраивание частиц кристаллизующегося вещества в решётку растущего кристалла может протекать двумя путями: (1) за счёт прямого присоединения частиц

кристаллизующегося вещества из объёма раствора и (2) за счёт встраивания частиц кристаллизующегося вещества, адсорбированных на поверхности кристалла при их последующей поверхностной диффузии к ступени роста на поверхности кристалла. В первом случае энергия активации процесса роста должна также описываться формулой (24) (т. е.  $E_5 = E_4$ ), а во втором, при учёте процесса поверхностной диффузии, можно получить:

$$E_5 = E_D + E_{DS} + E_{dsad} + E_{dsa} = E_D + E_{DS} + E_{ds} = E_4 + E_{DS} \quad (24)$$

Если принятые допущения верны, то можно записать следующие соотношения между энергиями активации процессов роста и зарождения кристаллов:

$$E_1 = 2E_D + 2E_{ds} = 2E_4 \quad (25)$$

$$E_2 = 2(E_D + E_{ds}) + E_{DS} = 2E_4 + E_{DS} \approx 2E_4 \quad (26)$$

Представляет интерес, далее, сравнить полученные закономерности с имеющимися в литературе экспериментальными данными по этому вопросу. К сожалению, необходимые для этого сведения мы нашли только в нескольких работах [10-14]. Так в двух наших старых работах [10, 11] было показано, что скорость гетерогенного зародышеобразования сульфата кальция на чужеродной (нержавеющая сталь) и собственной подложках лучше всего описываются уравнениями (15) и (19).

Далее, согласно [10, 11] энергия активации процесса зародышеобразования сульфата кальция на поверхности нержавеющей стали (чужеродная подложка) равна  $100,9 \pm 15,6$  кДж/моль, а на собственной подложке –  $139,4 \pm 40,8$  кДж/моль (уровень значимости 0,05). Видно, что они практически совпадают. Энергия активации процесса дислокационного роста (квадратичная зависимость скорости роста от пересыщения раствора) грани (120) кристаллов гипса составляет  $59,1 \pm 7,8$  кДж/моль (уровень значимости 0,05) [11], что также подтверждает полученное выше соотношение (26):

$$E_2 = 139,4 \pm 40,8 \approx 2E_4 = 2 \times (59,1 \pm 7,8) = 118,2 \pm 15,6 \text{ (кДж/моль)} \quad (27)$$

В работе [12] методом термодинамического цикла были рассчитаны энергии гидратации хлоридов калия и натрия в водных растворах, которые равны  $60,8 - 61,5$  кДж/моль и  $47,1 - 47,8$  кДж/моль. Экспериментальные данные по энергиям активации процессов нормального роста кристаллов хлоридов калия и натрия при спонтанной кристаллизации этих солей из водных растворов получены в работах [13, 14], они оказались равны соответственно  $61,8 - 65,2$  кДж/моль [13] и  $49,1 \pm 5,9$  кДж/моль [14]. Между тем, согласно формуле (22) энергия активации процесса роста кристаллов по нормальному механизму должна

быть приблизительно равна энергии дегидратации соли (входящую в уравнение (22) величину энергии активации процесса диффузии можно не учитывать, так как она для водных растворов имеет значение всего в несколько кДж/моль). Как видно из приведённых выше данных работ [12-14], наблюдается удивительно точное выполнение этого соотношения.

### Библиографический список

1. *Фольмер, М.* Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер. – М.: Наука, 1986. – 208 с.
2. *Френкель, Я.И.* Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
3. *Хирс Д.* Испарение и конденсация / Д. Хирс, Г. Паунд. – М.: Metallurgy, 1966. – 196 с.
4. *Анисимов, М.П.* Нуклеация: теория и эксперимент / М.П. Анисимов // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – Вып. 7. – С. 664-705.
5. *Чернов, А.А.* Современная кристаллография. / Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. – М.: Наука, 1980. – Т. 3. – 400 с.
6. *Сангвал, К.* Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение / К. Сангвал, пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 492 с.
7. *Mullin, J.W.* Crystallization / J.W. Mullin. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 4<sup>th</sup> ed., 2001. 4<sup>th</sup> ed. – 594 pp.
8. *Стрикленд-Констэбл, Р.Ф.* Кинетика и механизм кристаллизации / Р.Ф. Стрикленд-Констэбл, пер. с англ. – Л.: Недра, 1971. – 310 с.
9. *Белюстин, А.В.* О механизме роста граней октаэдра алюмокалиевых квасцов / А.В. Белюстин, И.М. Левина // Кристаллография. – 1983. – Т. 28. – Вып. 1. – С. 190-191.
10. *Linnikov, O.D.* Investigation of the initial period of sulphate scale formation. Part 1. Kinetics and mechanism of calcium sulphate surface nucleation at its crystallization on a heat-exchange surface / O.D. Linnikov // Desalination. – 1999. – V. 122. – P. 1-13.
11. *Linnikov, O.D.* Investigation of the initial period of sulphate scale formation. Part 2. Kinetics of calcium sulphate surface crystal growth at its crystallization on a heat-exchange surface / O.D. Linnikov // Desalination. – 2000. – V. 128. – P. 35-46.
12. *Горощенко, Я.Г.* Расчёт энергий гидратации и диссоциации хлоридов лития, натрия и калия в водных растворах / Я.Г. Горощенко, Р.В. Куприна // ЖФХ. – 1983. – Т. 57. – № 1. – С. 54-57.
13. *Linnikov, O.D.* Spontaneous crystallization of potassium chloride from aqueous and aqueous-ethanol solutions. Part 1: Kinetics and mechanism of the crystallization process / O.D. Linnikov // Crystal Research and Technology. – 2004. – V. 39. – № 6. – P. 516-528.
14. *Linnikov, O.D.* Spontaneous crystallization of sodium chloride from aqueous-ethanol solutions. Part 1. Kinetics and mechanism of the crystallization process / O.D. Linnikov // Crystal Research and Technology. – 2006. – V. 41. – № 1. – P. 10-17.

УДК 536.421+541.182.021

**О ТЕПЛОТЕ ПЛАВЛЕНИЯ ДЛЯ НАНОЧАСТИЦЫ**

М.Н. Магомедов

УРАН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,  
367030, Махачкала, пр-т Шамиля 39-а  
mahmag@dinet.ru

Исходя из модели нанокристалла с варьируемой формой поверхности, изучена зависимость скачка удельной энтропии ( $\Delta s$ ) и удельной скрытой теплоты фазового перехода кристалл-жидкость ( $\Delta h = T_m \Delta s$ ) от числа атомов ( $N$ ) и формы нанокристалла. Показано, что функции  $\Delta s$  и  $\Delta h$  уменьшается с уменьшением  $N$  существенно заметнее, чем температура плавления ( $T_m$ ). Конкретные расчеты, проведенные для нано-меди, показали хорошее согласие с результатами, полученными в численных экспериментах.

Вопрос о зависимости параметров фазового перехода кристалл-жидкость (ФПК-Ж) от размера наночастицы (нанокристалла или нанокапли) со свободной поверхностью изучается давно. И если размерная зависимость температуры плавления ( $T_m$ ) изучена довольно подробно как экспериментально, так и теоретически, то размерная зависимость скрытой теплоты ФПК-Ж изучена сравнительно мало. И хотя экспериментально установлено, что при уменьшении числа атомов ( $N$ ) в наночастице удельная (на атом) скрытая теплота ФПК-Ж ( $\Delta h$ ) уменьшается [1], вопрос о зависимости  $\Delta h(N)$  до сих пор не решен [2]. В данной работе предложен вариант получения зависимости  $\Delta h(N)$ , а также рассмотрен вопрос о влиянии формы нанокристалла на эволюцию данной зависимости.

Рассмотрим конденсированную систему из  $N$  одинаковых атомов при температуре  $T$  и давлении  $P$ . Изменение удельной (на атом) свободной энергии системы при вариации температуры, удельного объема ( $v = V/N$ ), числа атомов и площади поверхности ( $\Sigma$ ) равно:

$$d\left(\frac{F}{N}\right) = -s_{in} dT - P dv + \left(\frac{\mu}{N}\right) dN + d\left(\frac{\sigma \Sigma}{N}\right).$$

Здесь  $\sigma$  – удельная (на единицу площади) поверхностная свободная энергия,  $s_{in}$  и  $\mu$  – это химический потенциал и удельная (на атом) энтропия при неизменной удельной энергии поверхности:

$$s_{in}(T, v, N) = -\left[\frac{\partial(F/N)}{\partial T}\right]_{v, N, (\sigma \Sigma / N)}.$$

Удельная энтропия всей, ограниченной поверхностью  $\Sigma$ , системы равна:

$$s = - \left[ \frac{\partial(F/N)}{\partial T} \right]_{\nu, N} = s_{in} - \left\{ \left( \frac{\Sigma}{N} \right) \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\nu, N} + \sigma \left[ \frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial T} \right]_{\nu, N} \right\} \quad (1)$$

Второй член в (1) связан с изомерно-изохорическим изменением удельной поверхностной свободной энергии с температурой. Третий член в (1) определяется температурным изменением площади поверхности при постоянных значениях  $\nu$  и  $N$ . А так как при  $\nu$  и  $N = const$  величину  $\Sigma$  можно изменить только деформацией формы, то третье слагаемое в (1) определяется изомерно-изохорическим изменением формы поверхности с температурой. Так как:  $\Sigma/N \propto 1/N^{1/3}$ , то в «термодинамическом пределе» (при  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$  и  $V/N = const$ ), имеем:  $\Sigma/N \rightarrow 0$ , и оба последних слагаемых в (1) исчезают. В этом случае остается только «объемный» член  $s_{in}$ , который, однако, зависит от фононного спектра колебаний. Поэтому при конечном  $N$  величина  $s_{in}$  зависит от размера и формы нанокристалла.

Так как (1) справедливо как для твердой, так и для жидкой фаз, то из (1) можно получить выражение для скачка энтропии при ФПК-Ж в виде:

$$\Delta s = \Delta s_{in} - \Delta \left\{ \left( \frac{\Sigma}{N} \right) \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\nu, N} + \sigma \left[ \frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial T} \right]_{\nu, N} \right\} = \Delta s_{in} - \Delta_{\sigma} - \Delta_f, \quad (2)$$

где  $\Delta[X]$  – разность значений  $X$  для изучаемых фаз:  $\Delta[X] = X(l) - X(s)$ .

В (2) величина  $\Delta s_{in}$  – это изменение удельной энтропии системы при ФПК-Ж, без учета температурного изменения энергии поверхности. Используя модель плавления Френкеля-Мотта [3, 4], т.е. полагая, что жидкость ( $l$ ), как и кристалл ( $s$ ), представляет собой систему гармонических осцилляторов, можно получить:  $\Delta s_{in} = 3k_b \ln[\Theta(s)/\Theta(l)]$ , где  $\Theta$  – характеристическая температура,  $k_b$  – постоянная Больцмана.

Для определения двух последних членов в (2) и размерной зависимости для  $\Theta$  рассмотрим, как и в [5-7], нанокристалл со свободной поверхностью, который имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный гранями (100). Параметр формы определяется отношением  $N_{ps}$  – числа атомов на боковом ребре к  $N_{po}$  – числу атомов на ребре квадратного основания:  $f = N_{ps}/N_{po}$ . Число атомов в нанокристалле, равно:  $N = fN_{po}^3/\alpha$ , изменяется в пределах:  $2^3/\alpha \leq N \leq \infty$ , где  $\alpha = \pi/(6k_p)$  – параметр структуры,  $k_p$  – коэффициент упаковки.

Удельная площадь поверхности в данной модели равна [5-7]:

$$\Sigma/N = 6c^2 \left( a^4/N \right)^{1/3} Z_s(f) = 6c^2 a^{2/3} (1 - k_n^*) \cong 6\nu^{2/3} (1 - k_n^*) \quad (3)$$

Здесь  $c(N, f)$  – среднее (по всему объему нанокристалла) расстояние между центрами ближайших атомов,

$$k_n(N, f)^* = \frac{k_n(N, f)}{k_n(N = \infty)} = 1 - Z_s(f) \left( \frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}, \quad (4)$$

где  $k_n(N, f)$  – среднее (по всему нанокристаллу) значение первого координационного числа,  $Z_s(f) = (1 + 2f)/(3f^{2/3})$  – функция формы, которая достигает минимума равного единице при  $f = 1$ , т.е. для наиболее энергетически устойчивой формы куба.

Используя для нанокристалла модель колебательного спектра Эйнштейна и приближение взаимодействия «только ближайших соседей», можно получить соотношения [5]:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v, N} &= - \left[ \frac{\sigma'_{\infty}}{k_n(N, f)^*} \right] F_E(y) < 0, \\ F_E(y) &= \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}, \\ y &= \frac{\Theta(N, f)}{T}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \sigma'_{\infty} &= - \lim_{T \rightarrow \infty} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v, N = \infty} \cong \frac{k_b}{4 v^{2/3}}, \\ \Theta(k_n^*) &\cong \Theta(\infty) (k_n^*)^{1/2}. \end{aligned}$$

Учтя, что:  $\Delta s_{in}(N = \infty) = 3k_b \ln [\Theta(s)/\Theta(l)]_{N = \infty} = \Delta s_m$  – скачок удельной энтропии при ФПК-Ж в макрокристалле, из (5) легко получить:

$$\frac{\Delta s_{in}(N, f)}{3k_b} = \ln \left[ \frac{\Theta(s)}{\Theta(l)} \right] = \frac{\Delta s_m}{3k_b} + 0.5 \ln \left[ \frac{k_n(s)^*}{k_n(l)^*} \right]. \quad (6)$$

Используя (2)-(5), можно получить выражение для  $\Delta_{\sigma}$  в виде:

$$\Delta_{\sigma} = \Delta \left[ \left( \frac{\Sigma}{N} \right) \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v, N} \right] = - \left( \frac{3}{2} \right) k_b \Delta \left[ F_E(y) \left( \frac{1}{k_n^*} - 1 \right) \right]. \quad (7)$$

Для высоких температур (при  $\Theta(N, f)/T \ll 1$ ) имеем:  $F_E(y \ll 1) = 1$ . Тогда (7) упрощается к виду:  $\Delta_{\sigma} = -(3/2)k_b \Delta [1/k_n^*]$ , что для ФПК-Ж дает:

$$\Delta_{\sigma} = \left( \frac{3}{2} \right) k_b \left[ \frac{1}{k_n(s)^*} - \frac{1}{k_n(l)^*} \right]. \quad (8)$$

Функция  $\Delta_{\sigma}(N, f)$  всегда положительна, ибо форма нанокристалла

всегда имеет ребра и вершины, где координационное число меньше, чем на плоской грани. С уменьшением  $N$  величины  $1/k_n(s)^*$  и  $1/k_n(l)^*$  увеличиваются, а так как при этом растет доля атомов находящихся на ребрах и в вершинах нанокристалла, то функция  $\Delta_\sigma(N, f)$  увеличивается с уменьшением  $N$  тем сильнее, чем заметнее форма нанокристалла отклонена от наиболее компактной кубической формы параллелепипеда.

Так как форма наноклапты в изомерно-изохорическом процессе не меняется (это всегда сфера), то из (2)-(6) имеем:

$$\Delta_f = \Delta \left\{ \sigma \left[ \frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial T} \right]_{v,N} \right\} = -\sigma(s) \left[ \frac{\partial[\Sigma(s)/N]}{\partial T} \right]_{v,N} = 6\sigma(s)[v(s)]^{2/3} \left[ \frac{\partial k_n(s)^*}{\partial T} \right]_{v,N} \quad (9)$$

Но обычно форма нанокристалла не изменяется при изомерно-изохорическом нагреве, т.е.  $\left\{ \partial [k_n(s)^*] / \partial T \right\}_{v,N} = 0$ . Поэтому получим:

$$\Delta s^* = \frac{\Delta s(N, f)}{\Delta s_m} = \frac{\Delta s_{in} - \Delta_\sigma}{\Delta s_m} = 1 - \left( \frac{3}{2} \right) \frac{k_b}{\Delta s_m} \left\{ \frac{1}{k_n(s)^*} - \frac{1}{k_n(l)^*} - \ln \left[ \frac{k_n(s)^*}{k_n(l)^*} \right] \right\}. \quad (10)$$

Для того чтобы функция  $\Delta s(N)$  уменьшалась с уменьшением числа атомов в наночастице должно выполняться неравенство:

$$k_n(s)^* / k_n(l)^* \geq 1 \quad (11)$$

Если наноклапты всегда сферическая, то форма нанокристалла может быть различной. Из (10) и (11) видно, что чем больше форма плавящегося нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы куба (или чем более дендритизована форма кристаллизующегося нанокристалла), тем меньше будет  $k_n(s)^* / k_n(l)^*$ , и тем меньше будет как  $\Delta s$ , так и значение  $\Delta h = T_m \Delta s$  – удельная теплота ФПК-Ж. Здесь  $T_m(N, f)$  – температура плавления, для размерной зависимости которой получено [7]:

$$T_m^* = \frac{T_m(N, f)}{T_m(N = \infty)} \cong k_n(s)^* = 1 - [Z_s(f)\alpha^{2/3}]_s \left( \frac{1}{N} \right)^{1/3}. \quad (12)$$

Поэтому для размерной зависимости теплоты ФПК-Ж получим:

$$\Delta h^* = \frac{\Delta h(N, f)}{\Delta h(N = \infty)} = k_n(s)^* \left\{ 1 - \left( \frac{3}{2} \right) \frac{k_b}{\Delta s_m} \left\{ \frac{1}{k_n(s)^*} - \frac{1}{k_n(l)^*} - \ln \left[ \frac{k_n(s)^*}{k_n(l)^*} \right] \right\} \right\}. \quad (13)$$

Согласно уравнению Клапейрона-Клаузиуса, величина  $\Delta h$  и скачок удельного объема при ФПК-Ж ( $\Delta v$ ) связаны соотношением:

$$\Delta v = \left( \frac{dT_m}{dP} \right) \frac{\Delta h}{T_m} = \left[ \frac{d \ln(T_m)}{dP} \right] \Delta h \quad (14)$$

$$\Delta v^* = \left[ \frac{d \ln(T_m)}{dP} \right]^* \Delta h^*,$$

где звездочка означает нормированное значение:  $X^* = X(N, f) / X(\infty)$ .

Исходя из соотношения (12) можно получить:

$$\left[ \frac{d \ln(T_m)}{dP} \right]^* = 1 + \left\{ \frac{d \ln[k_n(s)^*]}{dP} \right\} / \left\{ \frac{d \ln[T_m(\infty)]}{dP} \right\}. \quad (15)$$

Если кристаллическая структура и форма нанокристалла не меняются с давлением, то соотношение (14) упрощается к виду:  $\Delta v^* = \Delta h^*$ .

Для температуры кристаллизации по аналогии с (12) можно принять:

$$T_N^* = \frac{T_N(N, f)}{T_N(N = \infty)} \cong k_n(l)^* = 1 - [Z_s(f)\alpha^{2/3}]_L \left( \frac{1}{N} \right)^{1/3}, \quad (16)$$

причем выполняется соотношение [8]:  $T_m(N = \infty) > T_N(N = \infty)$ , а из (11) следует, что функция  $T_N^*(N)$  должна уменьшаться с уменьшением  $N$  слабее, чем функция  $T_m^*(N)$ . Поэтому при определенном размере ( $N_x$ ) функции  $T_N(N)$  и  $T_m(N)$  должны пересечься:  $T_N(N_x) = T_m(N_x)$ .

Используя размерную зависимость температуры плавления, полученную в [9] для ГЦК-меди ( $k_n(N = \infty) = 12$ ) методом молекулярной динамики, и выражение (12), нами получено (см. рис. 1):  $Z_s(f) = 2$ . С другой стороны, т.к. нанокляпля имеет наиболее компактную форму сферы, для оценки  $k_n(l)^*$  примем  $Z_s(f) = 1$ . Таким образом, для проверки (13) примем:

$$T_m^* \cong k_n(s)^* \cong 1 - 2 \times 0.7937 \left( \frac{1}{N} \right)^{1/3}, \quad (17)$$

$$T_N^* \cong k_n(l)^* \cong 1 - 0.7937 \left( \frac{1}{N} \right)^{1/3}.$$

Для макро-меди имеем [9]:  $\Delta h(N = \infty) = 13.02$  kJ/mol,  $T_m(\infty) = 1356$  K и  $\Delta s_m/k_b = 1.155$ . Подставляя это значение  $\Delta s_m/k_b$  и формулы (17) в (10) и (13), получим зависимости  $\Delta s(N)^*$  и  $\Delta h(N)^*$  (см. рис. 1). Из рис. 1 видно, что функции  $\Delta s^*$  и  $\Delta h^*$  становятся равными нулю при  $N_0 = 54$ .

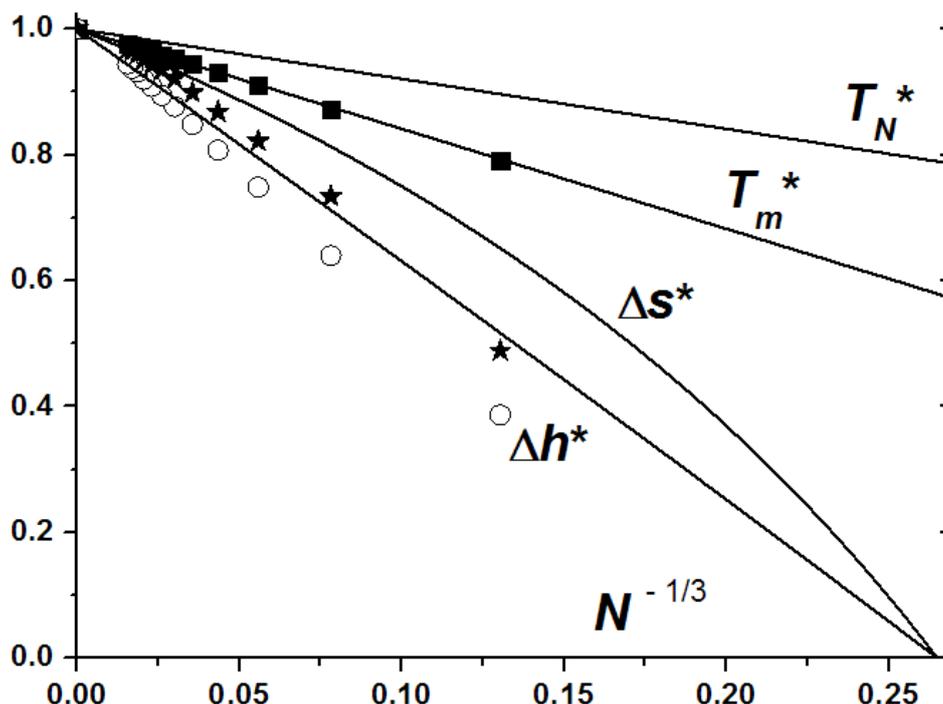


Рис. 1. Зависимость относительных величин: температуры плавления (кубики и точечная линия), скачка энтропии (звездочки и пунктир) и скрытой теплоты (кружки и сплошная) ФПК-Ж от  $N^{-1/3}$  для нано-меди. Символы – результаты [9], а линии – наши зависимости. Верхние штрих-пунктирная и точечная линии – расчет  $T_N^*$  и  $T_m^*$  по (17). Пунктирная и сплошная линии – расчет  $\Delta s^*$  и  $\Delta h^*$  по (10) и (13) при  $\Delta s_m/k_b = 1.155$ .

Известно, что температура кристаллизации макрокристалла всегда меньше его температуры плавления, причем для меди получено [8]:  $T_N(N = \infty)/T_m(N = \infty) = 0.722 \div 0.867$ . Используя данный экспериментальный факт и формулы (17), получим зависимости (в К):

$$T_m(N) \cong 1356 \left( 1 - \frac{2 \times 0.7937}{N^{1/3}} \right), \quad (18)$$

$$T_N(N) \cong (979 \div 1176) \left( 1 - \frac{0.7937}{N^{1/3}} \right),$$

которые пересекаются при  $N_x = 49 \div 309$ . Это согласуется с результатами, полученными методом молекулярной динамики в [2]:  $N_x = 125 \div 135$ .

Будут ли равны величины  $N_x$  и  $N_0$ ? Для ответа на этот вопрос используем локализационный критерий ФПК-Ж [8], из которого, получено

$$\frac{T_m}{T_N} \cong \frac{k_n(s)}{k_n(l)} \left[ \frac{v(l)}{v(s)} \right]^{\frac{b}{3}} \left[ \frac{k_p(l)}{k_p(s)} \right]^{\frac{(b+2)}{3}}, \quad (19)$$

где  $b$  – степень отталкивательной ветви парного потенциала межатомного взаимодействия Ми-Леннарда-Джонса:

$$\varphi(r) = \left[ D/(b-a) \right] \left[ a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a \right],$$

который не меняется при ФПК-Ж, и не зависит от числа атомов.

В [10] было показано, что если параметр Линдемманна не меняется с  $N$ , то локализационный критерий ФПК-Ж также не зависит от  $N$ . Поэтому, если принять  $N_x = N_0$ , то из (19) следует, что должно выполняться условие:

$$\frac{k_n(s)}{k_n(l)} \left[ \frac{k_p(l)}{k_p(s)} \right]^{\frac{(b+2)}{3}} = 1. \quad (20)$$

Частным решением уравнения (20) являются равенства:  $k_n(s) = k_n(l)$  и  $k_p(s) = k_p(l)$ . Но данные равенства для точки  $N_0$  являются тождествами в силу неразличимости фаз в данной точке. Поэтому в рамках принятых допущений можно считать:  $N_x = N_0$ . При этом величина  $N_0$  будет зависеть от формы нанокристалла: чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы, тем больше будет значение  $N_0$ .

Но если при  $N_0$  исчезает гистерезис ФПК-Ж ( $T_N(N_0) = T_m(N_0)$ ) и физическое различие фаз ( $\Delta v^* = \Delta s^* = 0$ ), то может ли здесь реализоваться критическая точка? Перейдет ли ФП первого рода при  $N_0$  в ФП второго рода? Это возможно только если функции  $\Delta v(N)$  и  $\Delta h(N)$  становятся равными нулю при целочисленном значении  $N_0$ , как на это и было указано в [11, 12], исходя из условий касания бинодали и спинодали ФПК-Ж. Если же величина  $N_0$  не целочисленная, то при  $N_0 + 1$  будет наблюдаться ФП первого рода, а при  $N_0 - 1$  никакого ФП уже не будет. Но величину  $N_0$  можно сделать целочисленной путем вариации формы нанокристалла. Вместе с тем, исходя из результатов работы [13], и при не целочисленной величине  $N_0$  можно попытаться достичь критической точки, помещая кластер в статическое электрическое или магнитное поле.

Если в точке  $N_0$  исчезает физическое различие фаз, то в ней должно достигаться равенство удельных поверхностных энергий:  $\sigma(s) = \sigma(l)$ . С другой стороны, для макрокристаллов металлов и полупроводников в [14] замечено:  $\sigma(s)/\sigma(l) = 1.1 \div 1.7$ . Из данных фактов следует, что для нанокристалла при ФПК-Ж функция  $\sigma(N)$  убывает с уменьшением  $N$  сильнее, чем убывает функция  $\sigma(N)$  для наноклапши при ФПК-Ж.

Отметим, что ФПК-Ж это статистический эффект, возникающий в системе взаимодействующих частиц (атомов или молекул). Поэтому во

многих работах (см., например, [15]) и ранее отмечалось, что при определенном числе частиц должно исчезать физическое различие фаз и ФПК-Ж должен исчезать.

В заключение укажем, что для металлов и полупроводников хорошо выполняются следующие эмпирические закономерности [16]:

1) соотношение между скачками удельной энтропии при ФП в твердой фазе ( $\Delta s_p$ ), энтропией плавления ( $\Delta s_m$ ) и энтропии сублимации ( $\Delta s_s$ ) имеет вид:  $\Delta s_p \leq 0.1 \cdot \Delta s_p \leq 0.1 \cdot \Delta s_m \cong 0.01 \cdot \Delta s_s$ ;

2) вещества с малым значением  $\Delta s_m$  имеют повышенную склонность к аморфизации и пониженную склонность к ограничению кристаллов при росте.

Если допустить, что данные закономерности соблюдаются и для наночастицы, то, исходя из уменьшения скачка энтропии ФПК-Ж с уменьшением размера, можно сделать следующие выводы:

1. Образующиеся нанокристаллы имеют аморфную (икосаэдрическую) структуру, и только начиная с определенного размера ( $N_a > N_0$ ), начинают переходить в структуру макрокристалла;

2. Образующиеся нанокристаллы приобретают огранку, только начиная с некоторого размера ( $N_g \geq N_a > N_0$ );

3. Полиморфные ФП, которые наблюдаются в твердой фазе макрокристалла, для нанокристалла начинают проявляться, только начиная с определенного размера ( $N_p \geq N_g \geq N_a > N_0$ ).

Напомним, что мы рассматриваем здесь безопорный нанокластер со свободной поверхностью. Если же нанокластер находится на подложке, то это может внести свой вклад в полученные здесь результаты.

Исходя из полученных результатов, можно сделать следующие выводы:

1. Уменьшение  $\Delta h(N)$  с уменьшением  $N$  обусловлено тремя причинами:

а) уменьшением  $T_m(N)$ ,

б) уменьшением отношения  $\Theta(s)/\Theta(l)$ ,

с) при плавлении ограненного (а тем более дендритизованного) нанокристалла часть поглощаемой теплоты плавления компенсируется выделяющейся при переходе нанокристалл  $\rightarrow$  нанокляпя поверхностной энергией нанокристалла.

2. При определенном размере кластера  $N_0$  функции  $\Delta s$  и  $\Delta v$  становятся равными нулю, и исчезает гистерезис:  $T_N(N_0) = T_m(N_0)$ . При  $N \leq N_0$  различие фаз исчезает. Поэтому при  $N \leq N_0$  невозможно

реализовать ФПК-Ж, где бы величины  $\Delta s$ ,  $\Delta h$  и  $\Delta v$  были бы отрицательны.

3. Чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее устойчивой формы (куба), тем больше величина  $N_0$ , и тем быстрее убывают с  $N$  как функции  $T_m(N)$ ,  $s(N)_s$  и  $\sigma(N)_s$ , так и вышеуказанные скачки свойств при ФПК-Ж:  $\Delta s$ ,  $\Delta h$ ,  $\Delta v$  и  $\Delta \sigma$ . Для nano-меди этот критический размер лежит в интервале:  $N_0 = 49 \div 309$ .

4. В кластере из  $N_0$  атомов может реализоваться критическая точка, т.е. в таком кластере ФПК-Ж из ФП первого рода может стать ФП второго рода.

*Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № 2.1.19) и РФФИ (гранты № 09–08–96508-р-юг-а и № 10–02–00085-а).*

### Библиографический список

1. *Lai, S.L.* Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles / S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L.H. Allen // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77. – № 1. – P. 99-102.
2. *Гафнер, С.Л.* Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // *Журнал экспериментальной и теоретической Физики*. – 2009. – Т. 135. – № 5. – С. 899-916.
3. *Регель, А.Р.* Периодический закон и физические свойства электронных расплавов / А.Р. Регель, В.М. Глазов. – М.: Наука, 1978. – 342 с.
4. *Магомедов, М.Н.* Об изменении коэффициента самодиффузии при фазовом переходе кристалл-жидкость / М.Н. Магомедов // *Письма в журнал технической физики*. – 2009. – Т. 35. – № 14. – С. 67-75.
5. *Магомедов, М.Н.* О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла / М.Н. Магомедов // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 924-937.
6. *Магомедов, М.Н.* О поверхностном давлении для ограниченного нанокристалла / М.Н. Магомедов // *Письма в журнал технической физики*. – 2005. – Т. 31. – № 1. – С. 24-33.
7. *Магомедов, М.Н.* О зависимости температуры фазового перехода кристалл-жидкость от размера и формы нанокристалла / Магомедов М.Н. // *Письма в Журнал Технической Физики*. – 2007. – Т. 33. – № 5. – С. 62-70.
8. *Магомедов, М.Н.* О критерии фазового перехода кристалл-жидкость / М.Н. Магомедов // *Журнал Технической Физики*. – 2008. – Т. 78. – № 8. – С. 93-100.
9. *Delogu, F.* Structural and Energetic Properties of Unsupported Cu Nanoparticles from Room Temperature to the Melting Point / F. Delogu // *Physical Review B*. – 2005. – V. 72. – № 1. – P. 205418-205426.
10. *Магомедов, М.Н.* О критерии плавления-кристаллизации и энергии активационных процессов для нанокристаллов / М.Н. Магомедов // *Журнал технической физики*. – 2010. – Т. 80. – № 9. – С. 141-145.
11. *Магомедов, М.Н.* О размерной зависимости спинодалей фазового перехода кристалл-жидкость / М.Н. Магомедов // *Теплофизика Высоких Температур*. – 1992. – Т. 30. – № 3. – С. 470-476.

12. *Магомедов, М.Н.* Об изменении рода фазового перехода кристалл–жидкость при уменьшении размера системы / М.Н. Магомедов // Теплофизика Высоких Температур. – 1992. – Т. 30. – № 4. – С. 836-838.
13. *Магомедов, М.Н.* Об изменении параметров фазового перехода в магнитном поле / М.Н. Магомедов // Письма в Журнал Технической Физики. – 2002. – Т. 28. – № 3. – С. 73-79.
14. *Кулиш, У.М.* Связь между отношением поверхностных энергий в твердой и жидкой фазах и температурой плавления веществ / У.М. Кулиш // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах.– Киев: Наукова думка. 1971. – С. 46-51.
15. *Самсонов, В.М.* О проблеме фазового состояния наночастиц / В.М. Самсонов // Известия РАН. Серия физическая. – 2005. – Т. 69. – № 7. – С. 1036-1038.
16. *Коржуев, М.А.* О структурной неустойчивости твердых тел с малой энтропией плавления / М.А. Коржуев // Расплавы. – 1991. – № 6. – С. 105-107.

УДК 541.183

## **ВОЛНОВАЯ СОРБОСТРИКЦИЯ РЕКУПЕРАЦИОННОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА АР-В ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПАРАМИ УГЛЕВОДОРОДОВ**

В.В. Набиулин, А.В. Твардовский, А.А. Фомкин\*, А.В. Школин\*

*Тверской государственный технический университет,*

*170026, г.Тверь, наб. Аф.Никитина, 22*

*nabiulinvv@mail.ru*

*\* Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН*

*119991 Москва, Ленинский проспект, 31*

*fomkinaa@mail.ru*

В данной работе представлены некоторые результаты экспериментальных исследований адсорбционной деформации углеродного микропористого адсорбента при контакте с парами углеводородов в равновесных и динамических условиях.

### **Введение**

Высокодисперсные системы и материалы на их основе находят все более широкое прикладное применение. К таким системам можно отнести: гетерогенные катализаторы, большинство адсорбентов, пигменты, компоненты красок и смазок, наполнители резин и пластмасс, основы для различных композиционных материалов и др. С целью обеспечения требуемого качества конечного продукта возникает необходимость в учете различных физических параметров высокодисперсных систем. Важнейшее физическое свойство материала - закономерность поведения линейного размера материала при изменении внешних факторов: температура, контакт с различными веществами и др.

В качестве объекта исследования выбран адсорбент АР-В – типичный представитель класса рекуперационных активных углей, широко применяемых в промышленности для улавливания паров органических растворителей с последующей их десорбцией и возвратом растворителей в технологический процесс. В работе получены данные по изменению линейных размеров адсорбента при физической адсорбции различных сорбатов. В литературе данное явление обозначают понятием адсорбционная деформация [1-3] или адсорбционно-стимулированная деформация [4]. Адсорбционная деформация пористых твердых тел может оказывать существенное влияние на термодинамические функции адсорбционной системы, на обратимость адсорбционных процессов, а также на механические свойства адсорбента.

## Экспериментальная часть

В опытах использовали гранулированный углеродный адсорбент AP-B, изготовленный из каменноугольной пыли и смолы методом парогазовой активации [5]. Структурно-энергетические характеристики адсорбента AP-B: удельный объем микропор  $W_o = 0.26 \text{ см}^3/\text{г}$ , характеристическую энергию адсорбции  $E_o = 15.8 \text{ кДж/моль}$ , эффективную полуширину микропор  $x_o = 0.76 \text{ нм}$  определяли по изотерме адсорбции паров бензола при температуре 293 К с помощью расчетного аппарата теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [6].

Перед началом измерений адсорбции и адсорбционной деформации адсорбент регенерировали в вакууме при температуре 453 К в течение 10 часов до достижения остаточного давления 0.8 Па. В качестве адсорбтивов использовали вещества (*n*-гексан, четыреххлористый углерод, *n*-нонан) марки ХЧ для хроматографии.

Равновесные величины адсорбционной деформации AP-B при адсорбции с парами адсорбтивов в интервале давлений от 1 Па до 20 кПа измеряли с помощью дилатометра индуктивного типа на дилатометрической установке, описанной ранее [7]. Дилатометрические измерения проводили с погрешностью  $\pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$ . В качестве образца использовались гранулы углеродного адсорбента AP-B цилиндрической формы диаметром  $3,4 \pm 0,1 \text{ мм}$  и высотой  $3,2 \pm 0,05 \text{ мм}$ , уложенные в один слой, масса навески составляла 0,1316 г.

Исследование волновой сорбострикции (ВСС) [8] микропористого углеродного адсорбента AP-B при адсорбции нормальных углеводородов и их смесей из потока газа носителя азота проводилось на установке, разработанной в ИФХЭ РАН. Перед началом измерений адсорбент в виде столбика длиной 183 мм, составленного из шлифованных торцами цилиндрических гранул диаметром 3,4 мм, помещали в поток газаносителя с расходом  $2 \text{ см}^3/\text{с}$  при температуре 523 К. Далее адсорбент выдерживали при температуре опыта при постоянном расходе газа носителя  $2 \text{ см}^3/\text{с}$  до постоянной величины механического напряжения адсорбента. Вещество или смесь углеводородов вводили в испаритель, где при температуре испарителя 473 К вещество испарялось и уносилось потоком газа носителя в проточный дилатометр с адсорбентом. При попадании в адсорбент смеси газа носителя и анализируемого вещества адсорбент деформировался. Деформация сорбента с помощью индуктивного преобразователя регистрировалась на персональном компьютере с интервалом в одну секунду.

## Результаты и обсуждение

Исследование адсорбционной деформации углеродного адсорбента AP-B при адсорбции паров четыреххлористого углерода проводили в интервале температур 255-293 К и давлений от 1 Па до давления насыщенных паров, а при температурах 313-353 К - в интервале давлений 1 Па - 14 кПа. Полученные экспериментальные изотермы адсорбционной деформации представлены на рис.1.

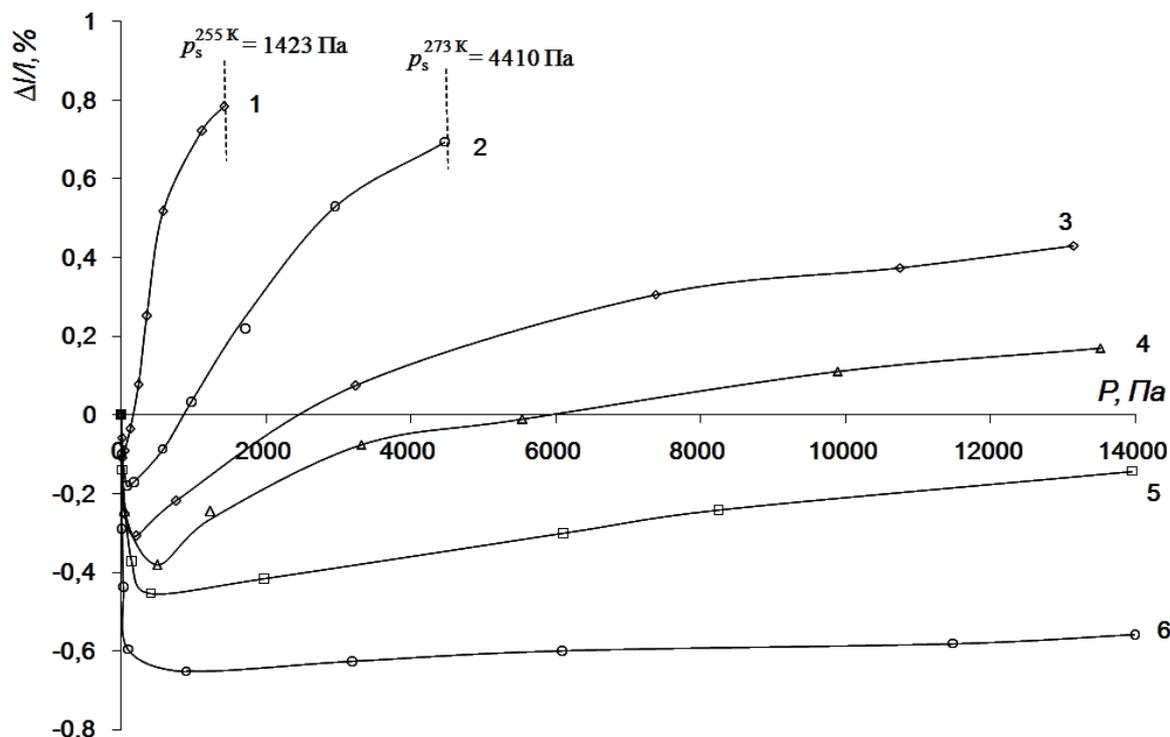


Рис. 1. Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента AP-B от давления паров  $CCl_4$  при температурах  $T, K$ : 1 – 255; 2 – 273,2, 3 – 293; 4 – 313; 5 – 333; 6 – 353. ( $\Delta l/l$  - относительная линейная деформация гранул адсорбента;  $\Delta l$  - изменение линейного размера гранул;  $l$  - начальный размер гранул). Сплошные линии – аппроксимационные кривые экспериментальных точек.

Как следует из рис. 1, в изотермических условиях в начале процесса адсорбции имеет место контракция микропористого углеродного адсорбента AP-B, которая с ростом давления сменяется его расширением. Контракция адсорбента обусловлена изменением поверхностного натяжения стенок адсорбента при адсорбции паров четыреххлористого углерода. С ростом степени заполнения объема пор уменьшается среднее расстояние между молекулами адсорбата, нарастают силы межмолекулярного отталкивания «адсорбат-адсорбат» и «адсорбат-адсорбент». Это приводит к росту давления в порах и, как следствие, расширению адсорбента.

С понижением температуры область сжатия адсорбента по давлению постепенно сужается. Такое поведение адсорбционной деформации, вероятно, вызвано изменением механических свойств углеродного адсорбента и термодинамических функций адсорбата в зависимости от температуры [9]. Наибольшая величина контракции при высоких температурах может быть следствием более высокой кинетической энергии молекул адсорбата, что позволяет молекулам сорбироваться в поры адсорбента с меньшими эффективными радиусами.

При решении прикладных задач представляет интерес процесс поглощения газов и паров из потока малосорбирующегося газа-носителя неподвижным слоем адсорбента в динамическом режиме, который является типичным процессом, например, для рекуперации органических растворителей. При протекании через микропористый адсорбент смеси газов избирательность адсорбции компонентов и различие их коэффициентов внутренней диффузии (в порах адсорбента) приводит к возникновению волн адсорбционной деформации - волновой сорбострикции.

На рис. 2,3 представлены зависимости величин ВСС адсорбента от времени при адсорбции  $CCl_4$  из потока газа-носителя азота.

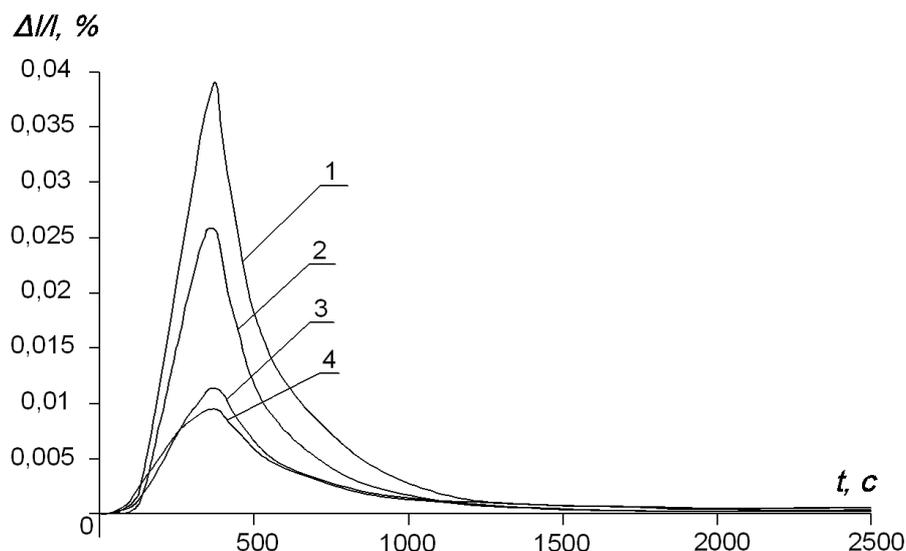


Рис. 2. Изотермы волновой сорбострикции углеродного адсорбента AP-B при адсорбции  $CCl_4$  при количестве вводимого вещества в испаритель 0.4 мл и расходе газа-носителя азота  $2 \text{ см}^3/\text{с}$  при температурах, К: 1-373; 2-398; 3-438; 4-473.

Из рис. 2,3 следует, что величина изменения линейного размера гранулы адсорбента при постоянном расходе газа-носителя зависит от концентрации компонента и температуры. Это согласуется с данными, полученными в равновесных условиях (рис.1). Отсутствие области контракции на изотермах ВСС, вероятно, обусловлено различными

начальными условиями эксперимента. В равновесных условиях адсорбент находится в вакууме и сорбция первых молекул адсорбата приводит к резкому изменению поверхностного натяжения и, соответственно, более резкой реакции адсорбента с  $\Delta l/l = -0,65\%$  при 255 К (рис.1).

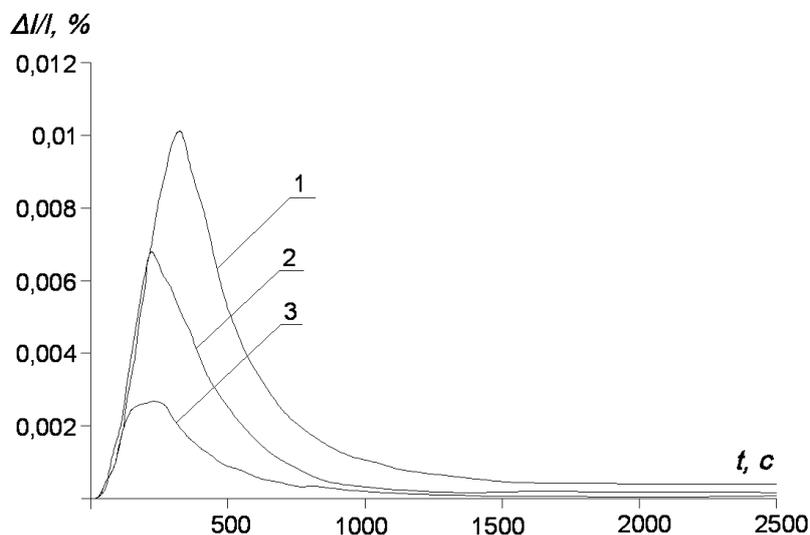


Рис. 3. Изотермы волновой сорбострикции углеродного адсорбента AP-B при адсорбции  $CCl_4$  при температуре 453 К и расходе газа-носителя азота  $2 \text{ см}^3/\text{с}$  для количества вводимого вещества в испаритель, мл: 1-0,4; 2 - 0,25; 3 - 0,125.

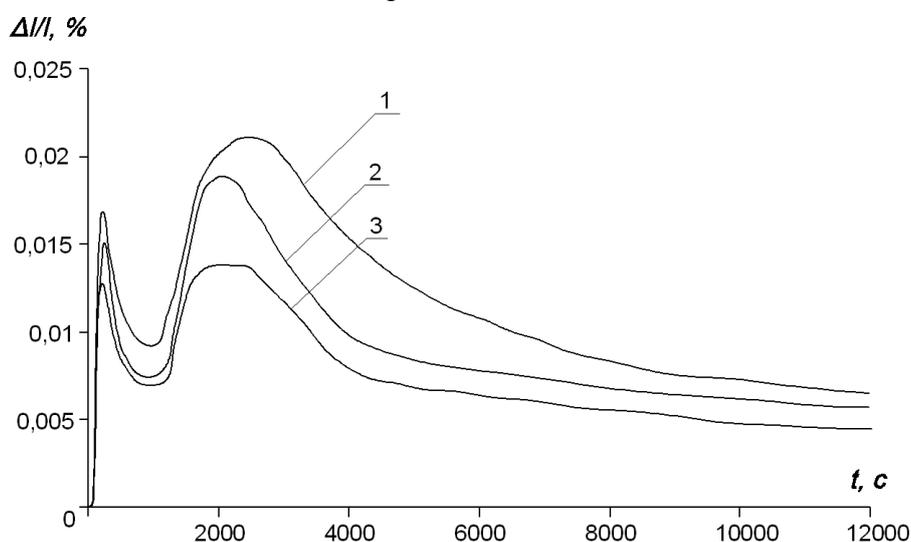


Рис. 4. Изотермы волновой сорбострикции углеродного адсорбента AP-B при адсорбции бинарной смеси *n*-гексана/*n*-нонана (50%/50% – объемные) из потока газа-носителя азота при расходе  $2 \text{ см}^3/\text{с}$ . Кривые соответствуют количеству вводимой жидкой смеси 0,25 мл при температурах опытов, К: 1-438; 2 - 453; 3 – 473.

В динамических условиях адсорбент находится в потоке газа-носителя, при этом часть свободной поверхностной энергии адсорбента скомпенсирована молекулами газа-носителя и система находится при избыточном давлении порядка 2 атм. Таким образом, конкурирующая

адсорбция молекул газа-носителя и адсорбата приводит к расширению адсорбента в динамических условиях.

Из совместного рассмотрения изотерм ВСС для различных адсорбатов следует, что время деформационного отклика (ВДО) для каждого вещества разное при одинаковом объеме вводимого вещества и температуре, что обусловлено разницей коэффициентов диффузии молекул адсорбата в пористой структуре адсорбента. При подборе веществ с различными ВДО можно наблюдать волны адсорбционной деформации (рис. 4).

Анализ показал, что ВДО, соответствующие максимуму деформации, при адсорбции смеси коррелируют с ВДО индивидуальных компонентов: левый соответствует *n*-гексану, правый - *n*-нонану. Величины максимумов деформации индивидуальных веществ выше на 10-20% чем в смеси при одинаковых объемах вводимых веществ.

## **Заключение**

Учет деформации сорбентов при адсорбции позволит построить строгую теорию, корректно описывающую процессы, протекающие на поверхности и в объеме сопредельных фаз, а также может служить фактором сокращения скорости старения адсорбентов, что особенно важно при короткоцикловых режимах адсорбции и десорбции.

## **Библиографический список**

1. *Фомкин, А.А.* Адсорбционная деформация цеолита NaX при высоких давлениях ксенона / А.А. Фомкин, А.Л. Пулин // Изв. РАН. Сер. хим. – 1996. – №2. – С. 336-338.
2. *Красильникова, О.К.* Температурная зависимость сорбционной деформации / О.К. Красильникова, М.Е. Сарылова, Л.А. Фалко // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1992. – № 1. – С. 23-28.
3. *Tvardovskiy, A.V.* Sorbent Deformation / A.V. Tvardovskiy. – Amsterdam, Boston, London, etc: Academic Press Elsevier, 2006. – 286 p.
4. *Школин, А.В.* Деформация микропористого углеродного адсорбента АУК, стимулированная адсорбцией метана / А.В. Школин, А.А. Фомкин // Коллоидный журнал. – 2009. – Т. 71. – № 1. – С. 116-121.
5. *Мухин, В.М.* Активные угли России / В.М. Мухин, А.В. Тарасов, В.Н. Клушин. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.
6. *Дубинин, М.М.* Адсорбция и пористость / М.М. Дубинин.- М.:ВАХЗ, 1972.-127с.
7. *Школин, А.В.* Методика измерения адсорбционно-стимулированной деформации / А.В. Школин, А.А. Фомкин, А.Л. Пулин, В.Ю. Яковлев // Приборы техника эксперимента. – 2008. – №1. – С.163.
8. *Фомкин, А.А.* Волновая сорбострикция при адсорбции газов и паров / А.А. Фомкин, А.В. Школин // ДАН. – 2008. – Т.4 23. – № 1. – С. 80-84.
9. *Серпинский, В.В.* Равновесная сорбция и деформация твердых сорбентов / В.В. Серпинский, Т.С. Якубов // Изв. АН СССР. Сер.хим. – 1981. – № 1. – С.71-75.

УДК 636.7 : 539.196

## ОБ ОДНОПАРАМЕТРИЧЕСКОМ СЕМЕЙСТВЕ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ С РЕАЛИСТИЧНЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ КРИТИЧЕСКОГО ФАКТОРА СЖИМАЕМОСТИ

Г.Г. Петрик

*Институт проблем геотермии ДНЦ РАН,  
367030, Махачкала, Россия, пр. Шамиля, д. 39а  
galina\_petrik@mail.ru*

Исследуются свойства термического уравнения состояния, полученного автором на основе модели взаимодействующих точечных центров. В рамках простой модели подтвержден однопараметрический закон соответственных состояний. Обсуждаются некоторые аспекты проблемы уравнений состояния с реалистичными значениями критического фактора сжимаемости  $Z_c$ .

При систематизации простых моделей обнаруживается, что в иерархии термических уравнений состояния (УС) между УС идеального газа (на основе модели невзаимодействующих точечных центров (ТЦ)) и множеством УС ван-дер-ваальсового типа (на основе модели жестких сфер) существует пробел - отсутствует УС на основе модели взаимодействующих ТЦ (ВТЦ). В то же время именно эта модель – моделирующие реальные молекулы ТЦ, взаимодействие которых описывают центральные потенциалы типа Ми(m-n), - наиболее популярна на молекулярном уровне. Наши работы [1-6, 9-10, 12,14] последних лет направлены на то, чтобы ликвидировать этот пробел, т.е. получить новое УС, исследовать его свойства и связать новые результаты с многочисленными, известными для УС ван-дер-ваальсового типа.

УС на основе модели взаимодействующих точечных центров было получено нами [1, 2], исходя из доваальсовой информации. Физически обоснованное трехпараметрическое УС ВТЦ (для одного моля):

$$P = \frac{RT}{V_f(PC / no / int)} + \frac{RT\Delta V_f(rep)}{V_f(no / int)V_f(rep)} - \frac{a}{V_f(no / int)V_f(attr)}.$$

Первый вклад – УС невзаимодействующих ТЦ, два остальные – конфигурационные, связанные с учетом отталкивания и притяжения ТЦ. В связи с явной громоздкостью полученного выражения мы используем эквивалентную ему запись в виде уравнения (1):

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+c)}. \quad (1)$$

$V$  – это объем системы, который полностью доступен для ТЦ, когда между ними отсутствует взаимодействие:  $V = V_f(no/int)$ . Все три коэффициента

$b, c, a$  УС (1) связаны с силами, действующими между ТЦ ( $PC$  - *point center*). Два из них – интегральные характеристики, равные изменениям доступного для ТЦ объема, вызванным действием сил притяжения и отталкивания соответственно:

$$-c = \Delta V_f(\text{attr}), \quad b = \Delta V_f(\text{rep}), \quad b, c > 0.$$

Третий параметр  $a$  фиксирует отличия в проявлении характера действующих сил. УС (1) может быть названо УС ВТЦ с жестким отталкиванием (таковы были стандартные исходные предположения), что допускает в дальнейшем возможность оптимизации характера отталкивания.

### Управляющий параметр $\chi$ модели ВТЦ

Установленный смысл параметров позволяет [3] ввести физически определенный параметр  $\chi = c/b$ , в значении которого проявляется соотношение влияния сил притяжения и отталкивания между ТЦ в отношении доступного для движения объема.

УС (1) в приведенном (через критические параметры) виде:

$$\pi = \frac{1}{Z_c} \left[ \frac{\tau}{\phi} + \frac{\tau\beta}{\phi(\phi - \beta)} - \frac{\alpha}{\phi(\phi + \chi\beta)} \right], \quad \pi = \pi(\phi, \tau, \beta, \alpha, Z_c, \chi) \quad (2)$$

$$\pi = P/P_c, \quad \tau = T/T_c, \quad \phi = V/V_c, \quad \alpha = a/RT_c V_c, \quad \beta = b/V_c, \quad \sigma = c/V_c, \quad \sigma = \chi\beta$$

УС (2) содержит четыре параметра –  $Z_c$  и  $\beta, \alpha, \chi$ . Было найдено [4], что значение  $\chi$  определяет значения всех приведенных параметров модели, в том числе и критический фактор сжимаемости (КФС)  $Z_c$ . Это дало основание назвать  $\chi$  управляющим параметром модели. Недавно были получены (для случая  $\chi = c/b = \text{const}$ ) [5,6] выражения для всех параметров в виде явных функций от  $\chi$  ( $\chi \neq 0, \chi = 0$ , как было показано, фиксирует УС ВДВ и рассматривается отдельно):

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{\chi} \left( \sqrt[3]{1 + \chi} - 1 \right), \\ \sigma &= \left( \sqrt[3]{1 + \chi} - 1 \right), \\ \alpha &= \frac{\chi^2}{\left( \sqrt[3]{(\chi + 1)(\chi - 1) + 2\chi + 1} \right) \left( \sqrt[3]{\chi + 1} - 1 \right)}, \\ Z_c &= \frac{\chi}{\sqrt[3]{(\chi + 1)(\chi - 1) + 2\chi + 1}}. \end{aligned}$$

Очевидно, что в этом случае исходное УС ВТЦ превращается в однопараметрическое семейство уравнений и может быть записано в форме:

$$\pi = \pi(\phi, \tau, \chi). \quad (3)$$

### Однопараметрический принцип соответственных состояний и определяющие критерии термодинамического подобия

Как известно, в области исследований, связанной с прогнозированием теплофизических свойств жидкостей и газов, важнейшим результатом признан вывод о том, что для описания свойств нормальных веществ оказывается достаточно однопараметрического приближения:

$$Z = Z(\tau, \phi, a), \quad (4)$$

$a$  – определяющий критерий термодинамического подобия (ОКТП, согласно [7,8]). К числу наиболее известных критериев относятся КФС  $Z_c$ , ацентрический фактор  $\omega_p$  Питцера, критерии  $\alpha_R$  Риделя и  $A_\phi$  Филиппова. Отметим, что три последние (введенные почти одновременно) были определены по свойствам вещества – по данным о давлении насыщенных паров при определенной температуре. Из анализа полученных нами результатов [1-4] и сравнения (4) и (3) следует:

- 1) параметр  $\chi$  обоснованно может претендовать на роль ОКТП;
- 2) по сравнению с другими критериями  $\chi$  является более фундаментальным, т.к. он не просто связан с проявлением сил межмолекулярного взаимодействия, но (впервые в литературе) с соотношением между силами притяжения и отталкивания объектов;
- 3) задание  $\chi$  определяет все другие ОКТП (пока опосредованно, через КФС) (соотношения между ОКТП  $Z_c$ ,  $\omega_p$ ,  $\alpha_R$  и  $A_\phi$  были получены Л.П.Филипповым [8]):

$$\begin{aligned} \lg A_\phi &= 18.697Z_c(\chi) - 4.790; \\ a_\omega &= 3.5851 - 12.422Z_c(\chi); \\ \alpha_R &= 23.1776 - 61.08Z_c(\chi). \end{aligned} \quad (5)$$

Поскольку мы не пользовались при получении (3) фактическим материалом, как делали это Ридель, Питцер и Филиппов, предлагая эмпирические аппроксимации для (4), можно считать, что существование однопараметрического закона соответственных состояний подтверждено в рамках простой физически обоснованной модели.

## О двух подходах к критическому фактору сжимаемости

Авторы ОКТП считают, что входящий в эти формулы, а также в само искомое УС - КФС  $Z_c$  является реальной характеристикой конкретного вещества, определяемой из известных критических параметров.

Именно такие реалистичные значения КФС  $Z_c$ , очевидно, должны давать адекватные (иначе - оптимальные, корректные) УС флюида. Однако многочисленные известные УС ван-дер-ваальсового (ВдВ) типа таких значений  $Z_c$  не дают. Как отмечают авторы многих УС, рассчитываемый по уравнению КФС  $Z_c$ , является скорее математической характеристикой уравнения и должен быть больше (примерно на 15-20%) соответствующего экспериментального значения КФС.

Полученное нами однопараметрическое семейство уравнений характеризуется тем, что включает множество УС с реалистичными значениями КФС [6].

## Два аспекта проблемы УС с реалистичными значениями $Z_c$

Ниже мы обсуждаем в рамках исследуемой нами модели ВТЦ два взаимосвязанных аспекта означенной проблемы.

Формула для расчета КФС в виде явной функции параметра  $\chi$  ( $\chi \neq 0$ ; случай  $\chi = 0$  рассматривается отдельно) приведена выше. Конечно, стандартно  $\chi$  может рассматриваться как подгоночный параметр, а его значения - находиться по свойствам веществ, но его связь с проявлением сил межмолекулярного взаимодействия (ММВ) заставляет искать [2] и другие способы оценки его возможных значений.

Оказывается, что полученная форма УС, ее конкретика (отталкивание ТЦ носит жесткий характер), а также стандартное допущение, на котором базировался его вывод, позволяют [9,10] легко включить в модель ряд известных УС ВдВ типа, для которых первый вклад имеет вид  $RT/(V-b)$ .

Приведем вид двух самых известных УС Ван-дер-ваальсового типа после перехода к модели ВТЦ:

$$\text{УС Ван-дер-Ваальса: } P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+0*b)}, \chi = 0; \quad (6)$$

$$\text{УС Редлиха – Квонга: } P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+1*b)}, \chi = 1. \quad (7)$$

Такая запись позволяет найти для этих УС значения параметра  $\chi$ , хотя в оригинальных уравнениях ни о каком параметре речь не идет.

Представляется весьма интересным, что УС с постоянным значением параметра  $\chi$  среди УС ВДВ-типа нашлось очень мало. Значения параметра  $\chi$ , найденные по виду переформулированных для ТЦ известных УС:  $\chi=0$  (УС ВдВ),  $\chi=1$  (УС Редлиха - Квонга),  $\chi=0.2$  (УС Вонга, Праузнитца) [11]. Обязательно ли значения параметра  $\chi$  должны быть небольшими? Если исходить из определения параметра  $\chi = \frac{-\Delta V_f(attr)}{\Delta V_f(rep)} = \frac{c}{b}$  (см. выше), то интервал его значений может быть весьма широк. Часть результатов расчетов для различных значений  $\chi$  приведена в таблице 1.

Таблица 1. Некоторые результаты расчетов для различных значений  $\chi$

$\chi$	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3.5	4	5	6	10	100
$Z_c$	3/8	0.35	0.333	0.32	0.31	0.302	0.29	0.28	0.274	0.266	0.244	0.15
$1/\beta=V_c/b$	3	3.44	3.85	4.2	4.54	4.82	5.376	5.62	6.13	6.58	8.17	27.7

Таблицу можно условно разделить на три части. Первая часть - небольшие значения параметра  $\chi$  (0–1.5) и завышенные значения КФС. Третья часть - большие значения  $\chi$  (больше 10), и малые значения КФС (меньше 0.25). Средняя часть таблицы - параметр  $\chi$  из интервала (2.0 – 7), и экспериментальные значения КФС (0.31 - 0.26). В [3,4,9], перейдя на молекулярный уровень описания, мы показали, что значения фактора  $\chi$  (от 2 до 7) вполне возможны. (Более того. В [12] удалось показать, что именно такие значения и выделяют УС, описывающие наиболее адекватно состояния в критической области). Однако такие УС в литературе не рассматриваются. При попытке ответить на вопрос почему, выходим на второй аспект указанной проблемы, подробно исследованный в [6,12]. Он касается соотношений, связывающих критический молярный объем  $V_c$  и параметр  $b$ :

$$V_c = \frac{1}{\beta} b. \quad (8)$$

Если судить по таблице, то значениям  $\chi$ , дающим УС с реалистичными значениями КФС, отвечают соотношения вида  $V_c = (4.5 - 7)b$ . Однако известные УС рассматриваемого типа, где вклады от сил ММВ разделены, дают другой, весьма узкий интервал для соответствующего коэффициента:  $V_c = 3b$  (УС Ван-дер-Ваальса),  $V_c = 3.847b$  (УС Редлиха-Квонга),  $V_c = 4b$  (УС Бергло). Единое мнение насчет истинности этого соотношения отсутствует. Однако УС, которые дают большие значения множителя в выражении  $V_c = b^* (8, \dots, 10, \dots, 20)$ , в

литературе не рассматриваются. Почему? Чем руководствуются авторы, конструируя УС так, чтобы значения коэффициента попадали в этот «умеренный» интервал (и, пренебрегая тем, что рассчитанные по этим уравнениям значения  $Z_c$  не совпадают с экспериментальными)? Это можно объяснить единственно тем смыслом, который авторы УС-модификаций вкладывают в параметр  $b$ , полагая (вслед за Ван-дер-Ваальсом), что он связан с полным эффективным собственным объемом (ЭСО) «молекулы» - величиной, которая в модели жестких сфер должна быть практически константой индивидуальности. Именно поэтому на их взгляд значения коэффициента, выпадающие за пределы интервала (3-4), некорректны и авторы фиксируют их в указанном узком интервале. Однако возникает принципиально важный вопрос. Имеет ли параметр  $b$  один и тот же смысл для УС ВдВ и других УС, считающихся его модификациями? (Нам известен только один автор – Праузитц, который затрагивал, но не разрешил этот вопрос в своих работах).

В рамках весьма простой модели ВТЦ удастся показать [6, 12], что смысл параметра  $b$  различен в УС ВдВ и любом уравнении-модификации ВдВ-типа общего вида  $P = RT/(V - b) - a/(V(V + c))$  с неопределенным (как имеет место) третьим параметром  $c$ . В УС ВдВ силы притяжения настолько слабы, что не влияют на расстояния между центрами «молекул» (именно такое уточнение было сделано Ван-дер-Ваальсом в его диссертации (см. в [13])) и, следовательно, за ЭСО модельного объекта отвечают только силы отталкивания, поэтому параметр  $b$  обоснованно связан с полным объемом «молекулы». Для любого другого УС, где  $c \neq 0$ , ЭСО объекта определяется как силами отталкивания, так и силами притяжения, в результате чего параметр  $b$  УС составляет только часть эффективного объема «молекулы». А это означает, что авторы УС необоснованно фиксируют умеренный интервал (3-4) значений коэффициента  $1/\beta$ , последний может принимать значения и из указанного выше интервала (4-7). Этот вывод служит еще одним косвенным доказательством того, что простые УС, дающие экспериментальные значения КФС, также имеют право на существование.

*Работа поддержана РФФИ (проекты 09-08-96521 и 06-08-96606).*

### **Библиографический список**

1. Петрик, Г.Г. Новый взгляд на старую проблему. Ч.2. О едином виде термических уравнений состояния / Г.Г. Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» сб. тр. межд. конф. / – Махачкала: Институт физики ДНЦ РАН, ДГУ, 2005. – С. 113-116.

2. Петрик, Г.Г. В поисках адекватных моделей. О новом подходе к получению термических уравнений состояния и его возможностях / Г.Г. Петрик, З.Р. Гаджиева // Вестник ДНЦ РАН. – 2007. – Т. 27. – С. 5-12.
3. Петрик, Г.Г. Об уравнении состояния на основе молекулярной модели, более общей чем модель ВдВ. Управляющий параметр / Г.Г.Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» сб. тр. межд. конф. – Махачкала: Институт физики ДНЦ РАН, ДГУ, 2007. – С. 226-229.
4. Петрик, Г.Г. Об уравнении состояния на основе молекулярной модели взаимодействующих центров. Общий случай. Нелинейность параметров / Г.Г. Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» сб. тр. межд. конф. – Махачкала: Институт физики ДНЦ РАН, ДГУ, 2007. – С. 303-306.
5. Петрик, Г.Г. Уравнение состояния на основе модели взаимодействующих точечных центров и его связь с однопараметрическим законом соответственных состояний / Г.Г. Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» сб. тр. межд. конф. – Махачкала: Институт физики ДНЦ РАН, ДГУ, 2009. – С. 199-203.
6. Петрик, Г.Г. Однопараметрическое семейство уравнений состояния на основе модели точечных центров и его связь с однопараметрическим законом соответственных состояний / Г.Г. Петрик, З.Р. Гаджиева // Мониторинг. Наука и технологии. – 2010. – № 1. – С. 67-78.
7. Филиппов, Л.П. Закон соответственных состояний / Л.П. Филиппов. – М.: Московский университет, 1983. – 141 с.
8. Филиппов, Л.П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ / Л.П. Филиппов. – М.: Московский университет, 1988. – 252 с.
9. Петрик, Г.Г. О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 1. Модель взаимодействующих точечных центров / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2009. – № 1. – С. 43-59.
10. Петрик, Г.Г. О термических уравнениях состояния с реалистичными значениями критического фактора сжимаемости / Г.Г. Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» сб. тр. межд. конф. – Махачкала: Институт физики ДНЦ РАН, ДГУ, 2009. – С. 270-273.
11. Wong, J.O. Comments concerning a simple equation of state of the van der Waals form / J.O. Wong, J.M. Prausnitz. // Chem. Eng. Commun. – 1985. – V. 37. – P. 41-53.
12. Петрик, Г.Г. О единственности уравнения состояния Ван-дер-Ваальса в модели жестких сфер и точечных центров / Г.Г. Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» сб. тр. межд. конф. – Махачкала: Институт физики ДНЦ РАН, ДГУ, 2009. – С. 220-223.
13. Кипнис, А.Я. Иоганнес Дидерик Ван-дер-Ваальс / А.Я. Кипнис, Б.Е.Явелов. – Л.: Наука, 1985. – 309 с.
14. Петрик, Г.Г. О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 2. Поиски оптимальной функциональной формы притягивательного вклада / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2010. – № 2. – С. 79-92.

УДК 532.6:546.22

## **МОЖЕТ ЛИ ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ БЫТЬ ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ?**

В.М. Самсонов

*Тверской государственной университет, 170002 Тверь, Садовый переулок, 35  
samsonoff@inbox.ru*

Возможность отрицательности поверхностного натяжения проанализирована с использованием модельного рассмотрения, основывающегося на локально-координационном приближении. Полученные результаты подтверждают также возможную роль отрицательности поверхностного натяжения в объяснении явления барической фрагментации<sup>1</sup>. Вместе с тем, в указанной работе обнаружен ряд неточных и не вполне корректных утверждений, обсуждающихся в данной работе.

В последние десятилетия в связи с ростом интереса к нанотехнологии появился ряд новых результатов, непривычных с точки зрения традиционных представлений физики и химии межфазных явлений. Многие «сенсации» эпохи нанотехнологии оказываются несостоятельными, но, разумеется, далеко не все. Очевидно, к такого рода непривычным и нетрадиционным представлениям относится и возможность отрицательных значений поверхностного натяжения. Если такая возможность подтвердится, то этот факт действительно может играть большую роль в ряде явлений, представляющих интерес для материаловедения и нанотехнологии.

В частности, в работе М.Н. Магомедова [1] отрицательностью поверхностной энергии объясняется так называемая барическая фрагментация, т.е. взрывообразное диспергирование, наблюдавшееся еще П.В. Бриджменом [2, 3]. Этот эффект не имеет до сих пор убедительного и однозначного объяснения. Вместе с тем, он безусловно важен, поскольку имеет прямое отношение к поведению материалов в экстремальных условиях, включая природные катаклизмы и ситуации, которые могут возникать вследствие атомного взрыва. Вместе с тем, барическая фрагментация может использоваться в качестве базового процесса получения наночастиц и наноструктурных материалов.

Непривычность и непринятие возможности отрицательных значений поверхностного натяжения обуславливается, в частности, тем, что термодинамические фазы с такого рода границами раздела должны быть абсолютно неустойчивы. В частности, капля жидкости с отрицательным поверхностным натяжением должна была бы не уменьшать, а увеличивать

---

<sup>1</sup> Магомедов, М.Н. О барической фрагментации кристалла / М.Н. Магомедов // ФТТ. – 2003. – Т. 45. – Вып. 5. – С. 907-909

свою поверхность и, в конечном счете, распадаться. Однако применительно к барической фрагментации речь как раз и идет о существенно неравновесных системах. По-видимому, каких-то общих принципов, запрещающих отрицательные значения поверхностной энергии и даже поверхностного натяжения, не имеется. Такую точку зрения высказывал ранее Р. Толмен [4], известный американский физик и физико-химик. Ниже мы проанализируем поставленную проблему на основе простых, но надежных модельных оценок поверхностной энергии, более прозрачных и более корректных, на наш взгляд, чем рассмотрение в [1].

В связи с поставленной задачей, отметим, прежде всего, что в возможности отрицательного знака удельной полной поверхностной энергии  $w$  и удельной свободной поверхностной энергии  $\sigma$ , поскольку указанные энергетические характеристики, а также удельная избыточная энтропия  $\eta$  зависят от выбора положения разделяющей поверхности. Варьированием ее положения можно добиться и того, чтобы значения  $w$  и  $\sigma$  стали отрицательными. Напротив, для плоской границы раздела поверхностное натяжение  $\gamma$ , определяемого как работа образования границы раздела в расчете на единицу площади, по определению не зависят от выбора разделяющей поверхности. Поскольку барическая фрагментация может наблюдаться лишь для макроскопических и мезоскопических, т.е. еще не фрагментированных (диспергированных) до нанометровых размеров образцов, то мы не считаем целесообразным усложнять наш анализ рассмотрением нанокристаллов и кластеров, т.е. одновременным рассмотрением размерных эффектов, как это делается в [1]. Однако выбор разделяющей поверхности в глубине массивной фазы или в парогазовой фазе на удалении от реальной границы раздела явно нецелесообразен. При разумном выборе разделяющей поверхности: (граничной, эквимолекулярной или поверхности натяжения [5]), равновесные значения  $w$  и  $\sigma$  всегда будут положительными. Для эквимолекулярной разделяющей поверхности  $\gamma = \sigma$ , что, несомненно, удобно для теоретических оценок и разработки экспериментальных методик. В [6] такой выбор разделяющей поверхности назван “моделью чистой энергии” (“the model of pure energy”), поскольку в противном случае вклад в  $w$  и  $\sigma$  будет вносить автоадсорбция, т.е. избыточное число поверхностных атомов.

В рамках локально-координационного приближения будем полагать, что основной вклад в поверхностную энергию  $w$  дает первый (наружный) монослой атомов, вследствие отличия первого координационного числа в поверхностном слое  $Z_1^{(s)}$  от его значения  $Z_1^{(\infty)}$  в соответствующей объемной конденсированной фазе (плотность парогазовой фазы считаем

пренебрежимо малой). Тогда удельная (в расчете на атом) потенциальная часть внутренней энергии для поверхностного слоя  $U^{(\infty)}$  запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} U^{(s)} &= Z^{(s)}\Phi(r_1^{(s)})/2, \\ U^{(\infty)} &= Z^{(\infty)}\Phi(r_1^{(\infty)})/2, \end{aligned} \quad (*)$$

где  $\Phi(r_1)$  – значение потенциала парного взаимодействия, отвечающее минимальному расстоянию  $r$ , равному радиусу первой координационной сферы  $r_1$ .

Удельная поверхностная энергия  $w$  по определению может быть найдено по формуле:

$$w = \int_0^\infty [n(x)u(x) - n^{(\infty)}u^{(\infty)}] dx, \quad (1)$$

где ось  $x$  направлена в сторону конденсированной фазы ( $x=0$  отвечает граничной поверхности),  $n(x)$  – локальная плотность числа атомов,  $n^{(\infty)}$  – плотность объемной фазы. Строго говоря, соотношение (2) отвечает граничной поверхности [5]. Однако, как показано в [7], расстояние между граничной и эквимолекулярной поверхностями  $\Delta x$  не превышает половины эффективного атомного диаметра  $a$ . Соответственно, поправочный член  $U^{(\infty)}\Delta x$  будет пренебрежимо малым. В локально-координационном приближении вместо (1) будем иметь

$$w = n_\infty^{2/3} [\Phi(r_1^{(s)})Z^{(s)} - \Phi(r_1^{(\infty)})Z^{(\infty)}]. \quad (2)$$

Мы полагаем, что поверхностная плотность  $n^{(surf)}$  равна  $n_\infty^{2/3}$ , т.е. не учитываем изменение плотности на поверхности, вызванное изменением величины первого координационного числа.

При равновесии поверхности, т.е. при обычных условиях можно полагать, что  $r_1^s = r_1$ . В свою очередь, радиус первой координационной сферы  $r_1$  приблизительно равен межатомному расстоянию  $d$ , отвечающему минимуму потенциала, т.е. глубине потенциальной ямы  $\varepsilon$ . Иными словами,  $\Phi(r_1^{(s)}) \approx \Phi(r_1^{(\infty)}) \approx -\varepsilon$ . Соответственно, соотношение (2) переписется в виде

$$w = \frac{1}{2} n_\infty^{2/3} \varepsilon (Z^{(\infty)} - Z^{(s)}). \quad (3)$$

В соответствии с (3), поверхностная энергия  $w$ , отнесенная к граничной поверхности конденсированного тела, ни коим образом не может быть отрицательной. Действительно, первое координационное число в

поверхностном слое  $Z^{(s)}$  всегда меньше, чем  $Z^{(\infty)}$ . Например, для ГЦК-структуры, в отсутствие дефектов,  $Z^{(\infty)} = 12$ , а  $Z^{(s)} = 8$ .

Полученная нами формула (3) согласуется с соотношением

$$w = \frac{\Delta H - RT}{V} \frac{Z^{(\infty)} - Z^{(s)}}{Z^{(\infty)}} \tau, \quad (4)$$

полученным ранее А.И. Русановым [8] на основе более детального рассмотрения в рамках модели слоя конечной толщины  $\tau$ . Здесь  $\Delta H$  – молярная теплота испарения,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $V$  – молярный объем,  $T$  – абсолютная температура.

Может показаться, что возможна ситуация, когда  $w > 0$ , а при  $\sigma < 0$  для той же самой разделяющей поверхности. Действительно, согласно термодинамическому соотношению Гиббса-Гельмгольца

$$\sigma = w + T \frac{d\sigma}{dT} = w - T\eta. \quad (5)$$

Тогда поскольку поверхностная энтропия  $\eta$  положительна, то, на первый взгляд, можно ожидать, что возможна и ситуация, отвечающая  $w > 0$  и  $\sigma < 0$ . Однако если проинтегрировать (5), то получаем

$$\sigma = T \int_T^{T_c} \frac{w}{T^2} dT, \quad (6)$$

где  $T_c$  – критическая температура. Мы исходили из вполне разумного на уровне оценок и, тем более, определения лишь знака  $\sigma$  допущения, что скачком  $w$  в точке плавления можно пренебречь. Иными словами, соотношение (6) можно использовать как для жидкой, так и для твердой фазы, в последнем случае – как некоторое приближение. Из (6) видно, что при  $w > 0$   $\sigma$  будет иметь тот же знак.

Однако возможность отрицательных значений  $w$ ,  $\sigma$ , и  $\gamma$  все же имеется, но для заведомо неравновесных состояний, отвечающих высоким давлениям. Действительно, из более общего, чем (3) соотношения (2) вытекает, что  $w < 0$  при условии

$$\Phi(r_1^{(s)})Z^{(s)} < \Phi(r_1^{(\infty)})Z^{(\infty)}, \quad (7)$$

а при  $\Phi(r_1^{(s)})Z^{(s)} = \Phi(r_1^{(\infty)})Z^{(\infty)}$  поверхностная энергия будет равна нулю.

Казалось бы, это противоречит самому понятию поверхностной энергии, но в данном случае речь идет о неравновесных соотношениях, отвечающих быстропротекающим (кинетическим) процессам.

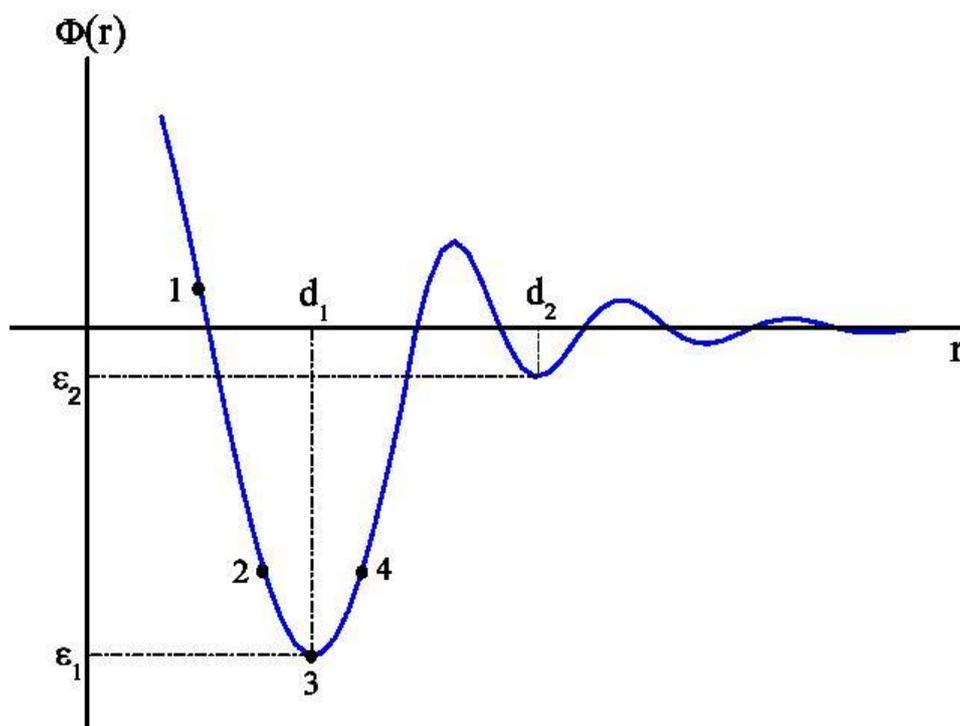


Рис.1. Схематическое представление парного потенциала с осцилляциями. Потенциалы Леннард-Джонса и Ми можно рассматривать как предельный случай, отвечающий отсутствию осцилляций.

Для дальнейшего анализа проблемы перепишем условие (7) в виде

$$\Phi(r_1^{(s)}) / \Phi(r_1^{(\infty)}) < Z^{(\infty)} / Z^{(s)} \geq 1. \quad (8)$$

В соответствии с рис.1, при анализе (8) следует выделить четыре случая:

1.  $\Phi(r_1^{(s)}) < 0$  и  $\Phi(r_1^{(\infty)}) < 0$ . Это случай высоких, но не сверхвысоких давлений. Неравенство (8) при этом примет вид:

$$\left| \Phi(r_1^{(s)}) \right| / \left| \Phi(r_1^{(\infty)}) \right| < Z^{(\infty)} / Z^{(s)} \quad (9)$$

Последнее условие будет выполняться, если поверхностный слой сжат или растянут сильнее, чем массивная фаза, т.е.  $r_1^{(s)} < r_1^{(\infty)} \approx d_1$ ;

2.  $\Phi(r_1^{(s)}) > 0$  и  $\Phi(r_1^{(\infty)}) < 0$ , т.е.  $r_1^{(s)} < a$ , где  $a$  – эффективный диаметр атома, определенный условием  $\Phi(a) = 0$ . Такая ситуация возможна в условиях сильного и неоднородного сжатия тела;

3.  $\Phi(r_1^{(s)}) < 0$  и  $\Phi(r_1^{(\infty)}) > 0$ , т.е. состояние поверхностного слоя близко к «нормальному», а объемная фаза сильно сжата;

4.  $\Phi(r_1^{(s)}) > 0$  и  $\Phi(r_1^{(\infty)}) > 0$ , в частности, в допущении, что  $\Phi(r_1^{(s)}) = \Phi(r_1^{(\infty)})$  условие (8) сводится к тривиальному и всегда выполняющемуся условию.  $Z^{(\infty)} > Z^{(s)}$

Очевидно, случай 1, которому на рис. 1 отвечают области 2,3,4 более вероятен, чем остальные, которые могут реализовываться только в особых условиях.

Таким образом, мы согласны в целом с концепцией автора работы [1], хотя он не сформулировал ее достаточно четко, допустив ряд неточных и неверных утверждений. В частности, в [1] не различается понятие границы раздела и разделяющей поверхности. Некорректно также введение «граничного давления  $p_0$ », при котором потенциал Ми становится равным нулю. Парный потенциал вообще не зависит от давления. Корректнее было бы говорить о такой величине давления при которой радиус первой координационной сферы отвечает определенные области потенциальной кривой, которые мы обозначили цифрами на рис. 1. В [1] предполагается, что при  $p > p_0$  будет иметь место барическая фрагментация, а при  $p < p_0$  нет. Сам по себе парный потенциал, тем более потенциал леннард-джонсовского типа, от давления не зависит. Следовало бы вести речь о таком давлении  $p_0$ , при котором  $r_1 = a$ . Кроме того, как мы видели, знак  $w$  определяется различием в напряженных соотношениях поверхностного слоя и объемной фазы, т.е. взаимосвязь между внешним давлением  $p$  и знаком  $w$  гораздо сложнее. Наконец, в [1] вывод о возможности отрицательности значений  $\gamma$  и ее роли как фактора неустойчивости был сделан “на пальцах” и только для случая 4 на основе следующих вполне резонных соображений: при переходе от отрицательной энергии тела  $U^{(\infty)}$  к положительной избыточная энергия также должна изменить свой знак. Тогда энергетически выгодным будет не уменьшение, а увеличение площади границы раздела, которое, в свою очередь, должно приводить к эффекту барической фрагментации.

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России, 2009-2013 гг.»*

#### Библиографический список

1. Магомедов, М.Н. О барической фрагментации кристаллов / М.Н. Магомедов // ФТТ. – 2003. – Т. 45. – Вып. 5. – С. 907-909.
2. Bridgmen, P.W. Recent Work in the Field of High Pressures / P.W. Bridgmen // Reviews of Modern Physics. – 1946. – V.18. – № 1. – P. 1-123.

3. Бриджмен, П.В. Новейшие работы в области высоких давлений / П.В. Бриджмен. – М.: ИЛ, 1948. – 300 с.
4. Tolman, R.C. Colloids and negative surface tension / R.C. Tolman // Science. – 1916. – V. 44. – №1138. – P. 565-567.
5. Русанов, А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1966. – 388 с.
6. Lubkin, E. Negative entropy, energy, and heat capacity in connection with surface tension: artifact of model or real? / E. Lubkin // International Journal of Theoretical Physics. – 1987. – V. 26. – № 5. – P. 455-481.
7. Роулинсон, Дж. Молекулярная теория капиллярности / Дж. Роулинсон, Б. Уидом. – М.: Мир, 1986. – 376 с.
8. Русанов, А.И. О связи между теплотой испарения и поверхностной энергией / А.И. Русанов // Доклады АН СССР. – 1981. – Т. 261. – № 3. – С. 700-703.

УДК 539.25+620.187

## **ПОЛУЧЕНИЕ 3-D ИЗОБРАЖЕНИЙ НАНОПОКРЫТИЯ ЗОЛОТА НА СЛЮДЕ**

Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулев, Д.Н. Соколов  
*Тверской государственной университет, 170002 Тверь, Садовый переулок, 35*  
*nsdobnyakov@mail.ru*

В данной работе проведен анализ 3-d изображений нанопленок золота на диэлектрической подложке (слюде), полученных с помощью сканирующего зондового микроскопа в режиме СТМ.

Наноразмерные по толщине пленки различных материалов находят широкое применение во всех направлениях нанотехнологии. Особый интерес представляют собой наноразмерные пленки с фрактальной структурой, получаемые в условиях самоорганизации, далеких от равновесных. Свойства таких пленок, как оптические, так и электрофизические, существенно отличаются от их обычных наноразмерных аналогов. Получать такие пленки можно различными способами. Главное условие - технологический процесс должен осуществляться в условиях, далеких от равновесия. Во-первых, для обеспечения неравновесных условий при получении пленок используется, специальная предварительная обработка подложек перед напылением, в том числе и с помощью облучения поверхности подложек потоком ускоренных ионов различных материалов и в разных технологических режимах [1]. Во-вторых, исследуется возможность влияния на структуру получаемых пленок с помощью различных температурных режимов на поверхности подложки. Оба подхода оказываются достаточно эффективными для получения наноразмерных пленок с фрактальной структурой. Необходимо отметить существующую зависимость между морфологией получаемых пленок и особенностями технологических режимов их получения, что открывает определенные перспективы в направлении получения пленок с заранее заданными свойствами. Микроскопический анализ поверхности, полученной в результате протекания неравновесных физико-химических процессов, показывает, что для целого ряда макроскопических систем основным структурообразующим элементом является фрактальный кластер – объект дробной размерности [2].

В нашей работе на нанотехнологическом комплексе «УМКА-02G» были получены 3-d изображения нанопокровов золота на диэлектрической подложке (слюде) (см. рис. 1). Анализ рельефа нанопокровов золота позволяет сопоставлять данные о режиме вакуумного напыления (плотности пучка, времени напыления и др.), а также рельефе поверхности

можно разработать технологии по «выращиванию» поверхности с заданной наноструктурой.

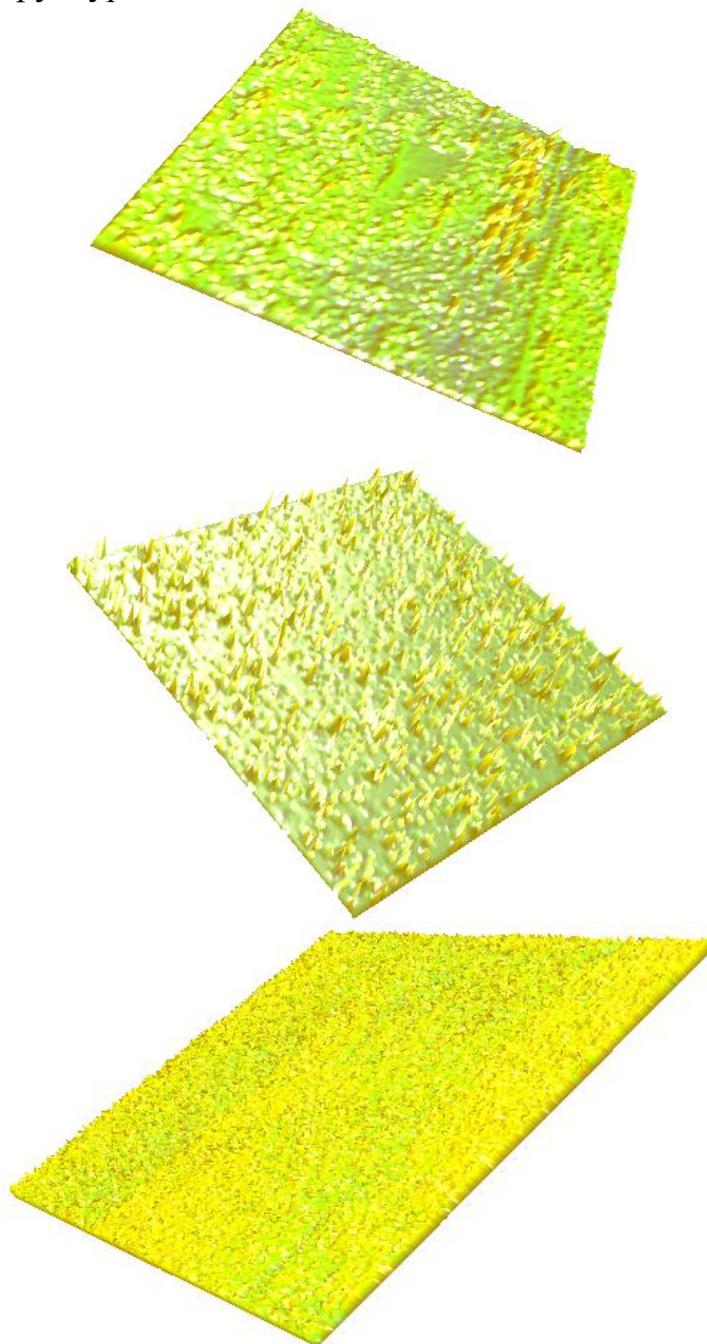


Рис. 1. 3-d изображения нанопленок золота на диэлектрической подложке (слоде), полученных с помощью сканирующего зондового микроскопа в режиме СТМ: верхний рисунок (2,5 мкм×2,5 мкм) и средний рисунок (0,5 мкм×0,5 мкм) – нанопокрывтие с ярко выраженным рельефом, нижний рисунок – рельеф типа «плато» (2,3 мкм×2,3 мкм).

Отметим также, что при исследовании поверхности образцов важными факторами, влияющими как на толщину получаемых пленок (увеличивается скорость роста и слияния островковых пленок), плотность

структуры, так и на физические свойства пленок являются скорость осаждения наночастиц на диэлектрическую подложку и температура подложки. Нами было установлено, что на наноуровне структурные образования нанопокртыя золота на диэлектрической подложке (слюде) могут быть расположены равномерно и иметь размеры, значительно меньшие нанотехнологической границы 100 нм во всех направлениях, т.е. относятся к наноструктурным образованиям (характерный размер порядка 40 нм). При этом толщина пленки варьируется в широких пределах: на поверхности имеются структуры, отличающиеся по размерам. По нашей оценке, глубина впадин лежит в пределах 20 нм, а высота пиков не превышает 40 нм. Однако отдельные участки образца представляют собой достаточно ровные «плато», когда разница высот между пиками и впадинами составляет менее 10 нм (см. рис. 1). Очевидно, что исследование именно таких структурных элементов нанопокртыя представляет интерес с точки зрения обнаружения фрактальной структуры [3-4], изучения размерных эффектов отдельных структурных элементов нанопокртыя при изменении внешних факторов (способность к коалесценции, поверхностные свойства, температура плавления и т.д.), а также имеет ярко выраженный технологически интерес [5].

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы. Авторы выражают благодарность сотрудникам АНО «ИНАТ МФК» за предоставленные образцы.

#### Библиографический список:

1. Серов, И.Н. Получение и исследование наноразмерных пленок меди с фрактальной структурой / И.Н.Серов, Г.Н. Лукьянов, Г.Н. Марголин и др. // Микросистемная техника. – 2004. – № 1. – С. 31-38.
2. Смирнов, Б.М. Физика фрактальных кластеров / Б.М. Смирнов. – М.: Наука, 1991. – 156 с.
3. Зыков, Т.Ю. Исследование морфологии рельефа поверхности золота на слюде методом сканирующей туннельной микроскопии / Т.Ю. Зыков, Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, А.С. Антонов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11. – №4. – С. 309-313.
4. Сдобняков, Н.Ю. Применение метода сканирующей туннельной микроскопии для исследования рельефа различной размерности золота на слюде / Н.Ю. Сдобняков, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулев, А.С. Антонов // Вестник ТвГУ, серия «Физика». – 2009. – № 41. – Вып. 6. – С. 112-119.
5. Стогний, А.И. Об удалении с поверхности кремния (001) nanoостровков германия пирамидальной формы после ионно-лучевого осаждения-распыления нанослоя золота / А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, О.М. Стукалов, А.И. Демченко, В.И. Хитько // ЖТФ. – 2004. – Т. 74. – Вып. 9. – С. 131-133.

УДК 532.6:546.22

## **ИЗУЧЕНИЕ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров

*Тверской государственной университет, 170002 Тверь, Садовый переулок, 35  
nsdobnyakov@mail.ru*

Метод Монте-Карло применен для исследования гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров меди. Взаимодействие между атомами задавалось многочастичным потенциалом Гупта. Получены температурная зависимость внутренней энергии нанокластеров различного размера и размерная зависимость температур плавления. Изучены структурные изменения в кластерах меди в процессе плавления и кристаллизации.

### **Введение**

Исследование термодинамических и структурных характеристик металлических наночастиц имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Причиной этому является перспектива их применения в различных отраслях нанотехнологий, медицины и энергетики. В свою очередь, для этого необходимо прогнозировать возможное влияние размерных эффектов на термодинамические характеристики. Кроме того, важным фактором, определяющим свойства изолированных наночастиц, является их структура и возможность ее сохранения при обратимых фазовых переходах.

Первым учёным, заинтересовавшимся данной проблемой, был В.Томсон, который в рамках термодинамического подхода получил формулу, описывающую понижение температуры плавления по сравнению с массивным образцом:

$$\Delta T = T_{m0} - T_m = \frac{2\sigma}{\Delta H \rho_s R}, \quad (1)$$

где  $T_{m0}$  - температура плавления массивного образца,  $T_m$  - температура плавления наночастицы радиуса  $R$ ,  $\Delta H$  - макроскопическая температура плавления на единицу массы,  $\rho_s$  - плотность кристаллической фазы. Необходимо отметить, что формула (1) лишь качественно описывает экспериментальные данные размерной зависимости температуры плавления и не позволяет объяснить наблюдаемую экспериментально нелинейность зависимости  $T_m(R^{-1})$  [1,2]. Известно, что понижение размера кластера ведёт к увеличению доли поверхностных атомов, а значит и увеличению их роли в процессах плавления и кристаллизации. В случае свободных кластеров, поверхностные атомы слабее взаимодействуют со

своими соседями и критерий Линдемманна [3] позволяет объяснить понижение температуры плавления нанокластеров с уменьшением их размера.

Другим интересным эффектом термодинамики наночастиц, является понижение температуры кристаллизации по сравнению с температурой плавления. Данное явление является мало изученным и для размерной зависимости известно лишь одно аналитическое приближение вида [4]:

$$T_c(R) = T_m(R) \left( 1 - \frac{\sigma_s - \sigma_l}{\rho_s \Delta H \delta} \right). \quad (2)$$

При этом в формуле (2), необоснованно на наш взгляд, используются макроскопические значения  $\sigma_s, \sigma_l, \Delta H$ , а не соответствующие размерные зависимости поверхностного натяжения твердой и жидкой фаз  $\sigma_s(R), \sigma_l(R)$  и теплоты плавления на единицу массы  $\Delta H(R)$ .

Изучение, указанных выше явлений, связано с необходимостью разработки теоретических основ получения нанокристаллов, применения их в нанoeлектронике, в частности, для прогнозирования интервала температур оптимального для работы нанокристаллических элементов.

### Метод исследования

В данной работе для исследования гистерезиса процесса плавления и кристаллизации нанокластеров меди применен метод Монте-Карло. Взаимодействие между атомами кластера задавалось многочастичным потенциалом Гупта [5]. Для частицы, содержащей  $N$  атомов, потенциал Гупта можно записать в виде

$$U = \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_{j \neq i}^N A \exp \left( -p \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) - \left[ \sum_{j \neq i}^N \zeta^2 \exp \left( -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) \right]^{1/2} \right\}. \quad (3)$$

Выражение (3) разбивается на разность двух частей:

$$U = \sum_{i=1}^N \{ U^r(i) - U^a(i) \}, \quad (4)$$

здесь  $U^r(i) = \sum_{j \neq i}^N A \exp \left( -p \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right)$  - часть потенциала Гупта,

соответствующая отталкиванию и  $U^a(i) = \left[ \sum_{j \neq i}^N \zeta^2 \exp \left( -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) \right]^{1/2}$

соответственно притяжению. В выражении (3)  $r_{ij}$  - расстояние между атомами  $i$  и  $j$  в кластере, параметр  $A$  - экспериментальное значение

энергии когезии,  $r_0$  - параметр кристаллической решётки,  $p$  и  $q$  - значения упругих постоянных кристаллической структуры при  $T = 0\text{ K}$ . Для атомов меди были взяты следующие параметры потенциала Гупта [6]:  $A = 0.0855\text{ эВ}$ ,  $\zeta = 1.2240\text{ эВ}$ ,  $r_0 = 2.556\text{ \AA}$ ,  $p = 10.960$  и  $q = 2.2780$ .

При построении атомистической модели наночастиц диаметра  $D$  был использован следующий алгоритм:

1. строится гранецентрированная кубическая решетка большого размера с длиной ребра элементарной ячейки  $0.36\text{ нм}$  и углом между ребрами  $90^\circ$ ;
2. выбираются координаты тех атомов, которые целиком принадлежат сфере диаметра  $D$ . Такой алгоритм неизбежно приводит к появлению огранки наночастиц.

Для моделирования эволюции наночастиц при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся нами ранее [7]. В большом каноническом ансамбле случайное смещение, выбранного случайным образом  $i$ -го атома золота, из некоторого “старого” положения  $\mathbf{O}$  в “новое”  $\mathbf{N}$  определяется вероятностью перехода

$$P(\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{N}) = \min \{1, \exp(\Delta U / k_B T)\}, \quad (5)$$

где  $\Delta U$  – разность полных энергий (1), соответствующих положениям  $\mathbf{O}$  и  $\mathbf{N}$ . Периодические граничные условия к ячейке моделирования не применялись, поскольку нас интересовало поведение только одной наночастицы, положение центра которой было фиксировано.

В случае нагревания нанокластера было выполнено  $10^5$  МК – макрошагов расчётной схемы (отнесённых на каждый силовой центр) и в случае охлаждения наночастицы -  $10^6$  МК. При этом 90% из них отводилось на уравнивание системы, которое определялось стабилизацией внутренней энергии (3). Шаг температуры и в том и другом случае был выбран  $\sim 7\text{ K}$ , это позволяло системе плавно переходить из одного состояния в другое. Далее происходил расчёт средней внутренней энергии кластера в зависимости от температуры. По скачку калорической кривой  $U(T)$  определялся фазовый переход первого рода.

## **Результаты и обсуждение**

В результате компьютерного моделирования нами был выявлен гистерезис процессов плавления и кристаллизации для наночастиц меди. Кроме того, установлен факт понижения температуры плавления нанокристаллической меди по сравнению с массивным образцом. На рис. 1 представлены калорические зависимости удельной внутренней энергии нанокластеров. При определённой температуре, повышающейся с ростом

размера кластера, происходит скачок внутренней энергии соответствующий фазовому переходу твердое тело - жидкость. Кроме того, своеобразным аналогом определения температуры плавления и кристаллизации можно считать подход, в рамках которого вместо скачка (излома) потенциальной части удельной внутренней энергии исследуется пик на температурной зависимости удельной теплоемкости  $C_v = (\partial U / \partial T)_v$  [8]. Возрастание теплоемкости происходит в очень узкой температурной области вокруг точки фазового перехода, что позволяет с достаточной точностью определять температуру плавления и кристаллизации кластера. Кроме того для идентификации фазового перехода возможно изучение такой важной структурной характеристики как среднего значения первого координационного числа  $\langle Z_1 \rangle$ , скачок которого непосредственно связан со скачком удельного объема  $v$ .

Одной из задач проведенного исследования являлось определение области гистерезиса температур плавления и кристаллизации кластеров. Если для макроскопических систем фазовые переходы твердое тело - жидкость и жидкость - твердое тело происходят при строго определенной одинаковой температуре. Однако, в случае наночастиц переход из твердого состояния в жидкое и наоборот происходит в конечной температурной области ширины  $\Delta T = T_m - T_c$ . На рис. 2 приведен гистерезис процессов плавления и кристаллизации нанокластера меди с числом частиц  $N = 369$ . Анализ показывает, что при охлаждении нанокластеров температура, при которой происходит скачок внутренней энергии, несколько ниже, чем соответствующая температура, фиксируемая при нагревании.

По полученным калорическим кривым для потенциальной части внутренней энергии построены размерные зависимости температуры плавления нанокластеров меди от величины  $\sqrt[3]{N}$ , которая в первом приближении пропорциональна радиусу кластера  $R_c$  (см. рис.3). Необходимо отметить, что в отличие от нанокластеров золота [9], нанокластер меди, содержащий  $N = 1057$ , имеет температуру плавления значительно ниже макроскопического значения температуры плавления. По-видимому, это связано с различием в соотношении между  $U^r$  и  $U^a$  в выражении для потенциала Гупта (4).

Рассмотрим подробнее изменения, происходящие в структуре нанокластеров меди в процессе гистерезиса плавления и кристаллизации приведенного на рис. 2. Важной характеристикой при анализе структуры является среднее значение первого координационного числа  $\langle Z_1 \rangle$ , которое определяют среднее значение соседей вблизи каждого атома. Очевидно, что среднее значение координационного числа  $\langle Z_1 \rangle$  должно,

как и потенциальная часть внутренней энергии в момент фазового перехода испытывать скачок. Например, в кластере, содержащем  $N = 369$  при температуре  $T_m \sim 935 \text{ K}$  (соответствует температура плавления для данного размера нанокластера) происходит скачок значения  $\langle Z_1 \rangle \sim 10.1$  до  $\langle Z_1 \rangle \sim 8.2$ . Соответственно в процессе плавления нанокластера его структуры становится более «рыхлой». На рис. 4 представлена последовательность мгновенных конфигураций системы в процессе плавления, на рис. 5 – кристаллизации. С увеличением температуры происходит плавная перестройка атомов меди, приводящая к разрушению ГЦК структуры. Анализируя начальное (исходное) распределение атомов, имеющих определенное количество ближайших соседей (см. рис. 6), приходим к выводу, что почти половина всех атомов в структуре нанокластера имеет  $N_1 = 12$  – «ядро» нанокластера, а доли атомов с  $N_1 \div 6, 7, 8, 9, 11$  практически равны между собой. Однако в процессе кристаллизации структура нанокластера меди существенно меняется. «Ядро» нанокластера становится размытым (число атомов с  $N_1 = 11$  уменьшается, появляются атомы с  $N_1 = 10$ ). Кроме того, структура вокруг «ядра» также перестраивается, т.е. первоначальная структура восстанавливается лишь частично.

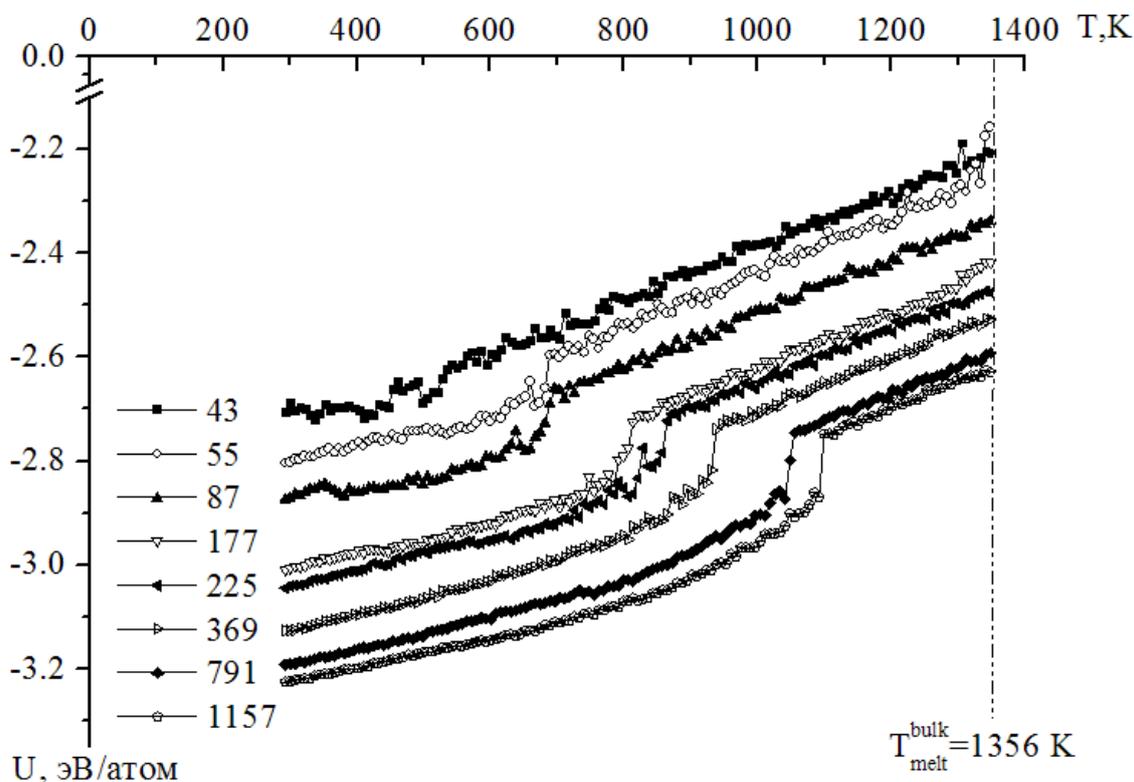


Рис. 1. Калорические зависимости удельной внутренней энергии нанокластеров меди различного размера, содержащего 43, 55, 87, 177, 225, 369, 791 и 1157 атомов.

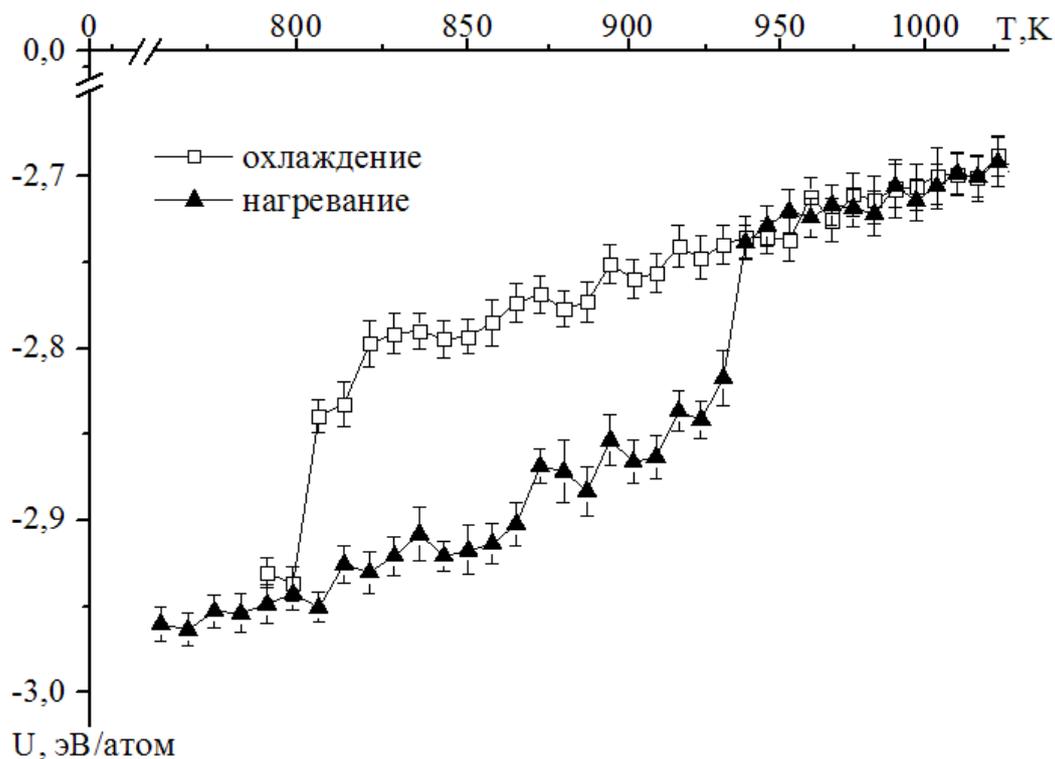


Рис. 2. Гистерезис плавление – кристаллизация меди. Верхняя кривая соответствует охлаждению нанокластера, нижняя – нагреванию. Для каждого значения внутренней энергии приведён интервал погрешности вычислений.

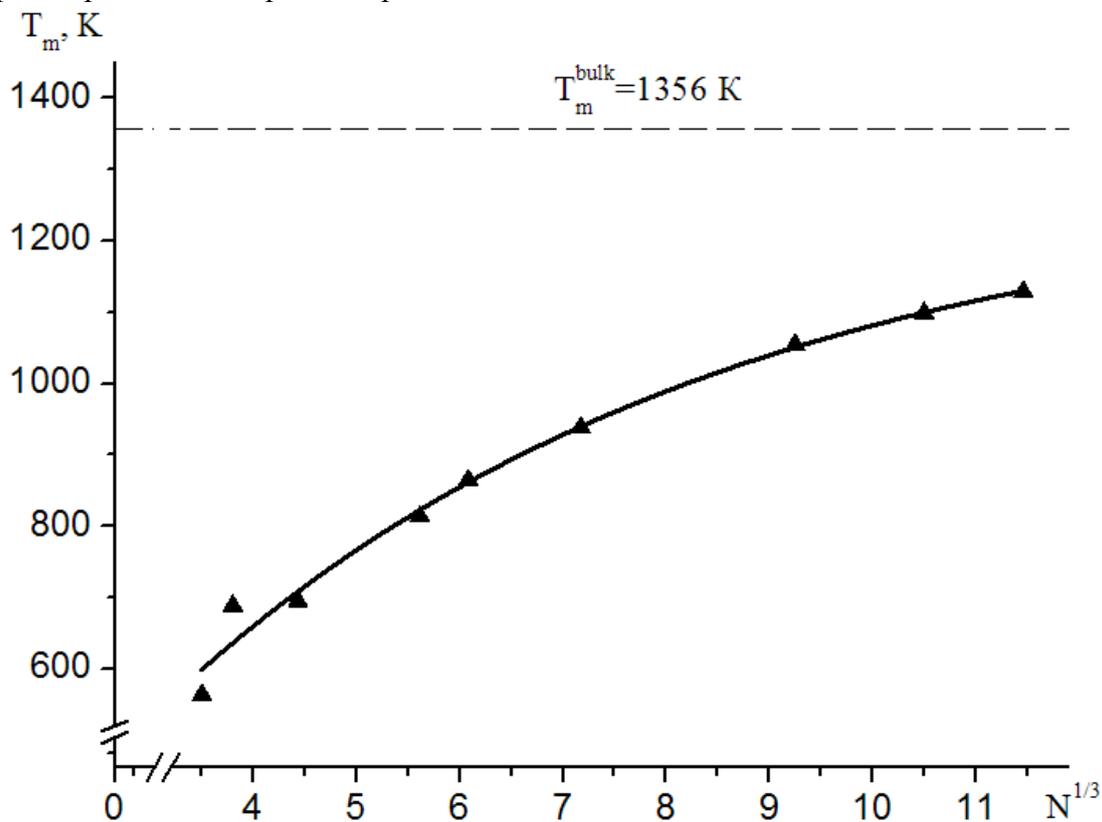


Рис. 3. Размерная зависимость температуры плавления нанокластера меди. Сплошная линия - аппроксимация расчётных значений.

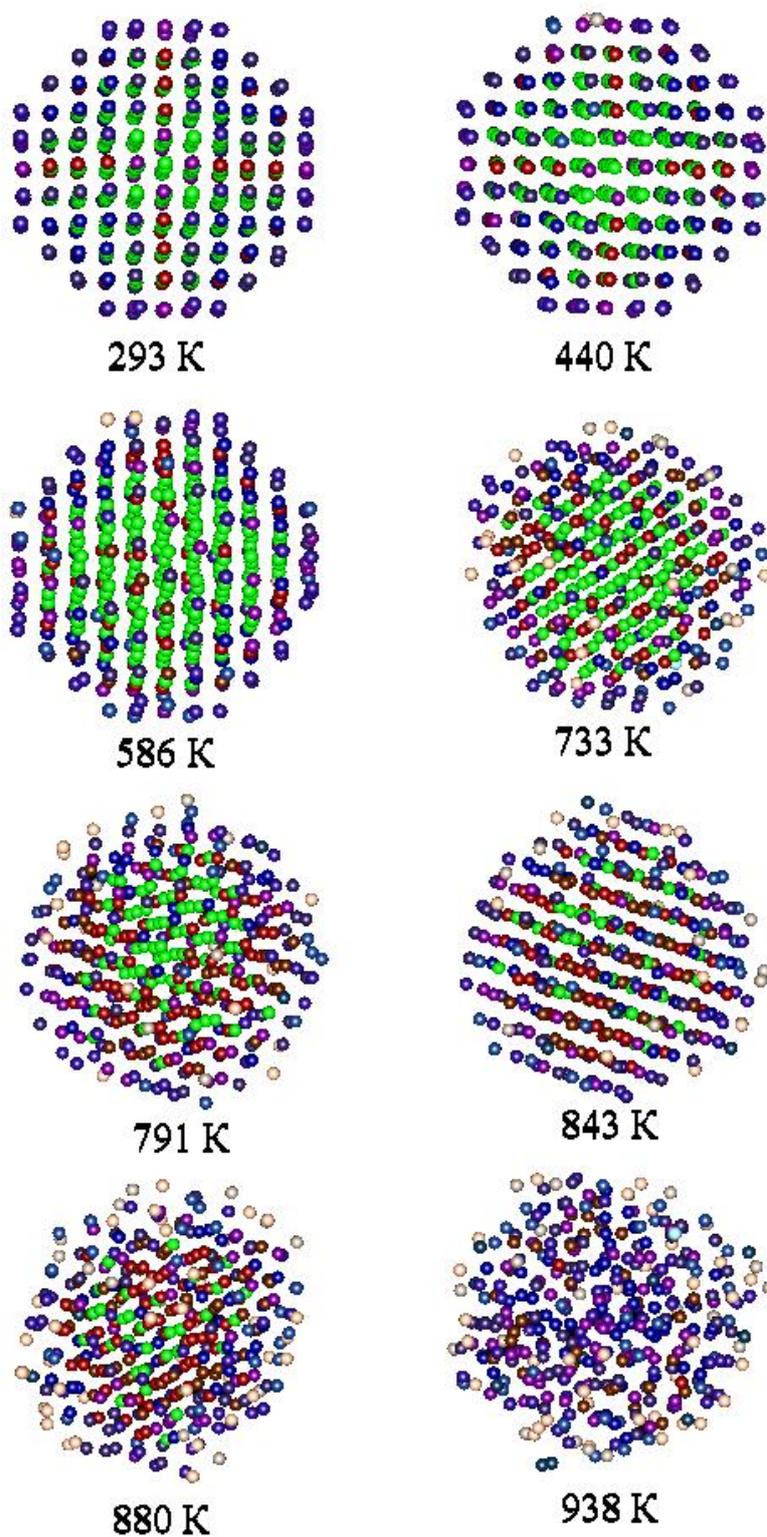


Рис. 4. Эволюция структуры нанокластера меди, содержащего 369 атомов, в процессе нагревания (мгновенные конфигурации). Цвет атома определяется средним значением первого координационного числа  $\langle Z_1 \rangle$ : зеленый -  $\langle Z_1 \rangle \approx 12$ , красный -  $\langle Z_1 \rangle \approx 11$ , коричневый  $\langle Z_1 \rangle \approx 10$  и т.д.

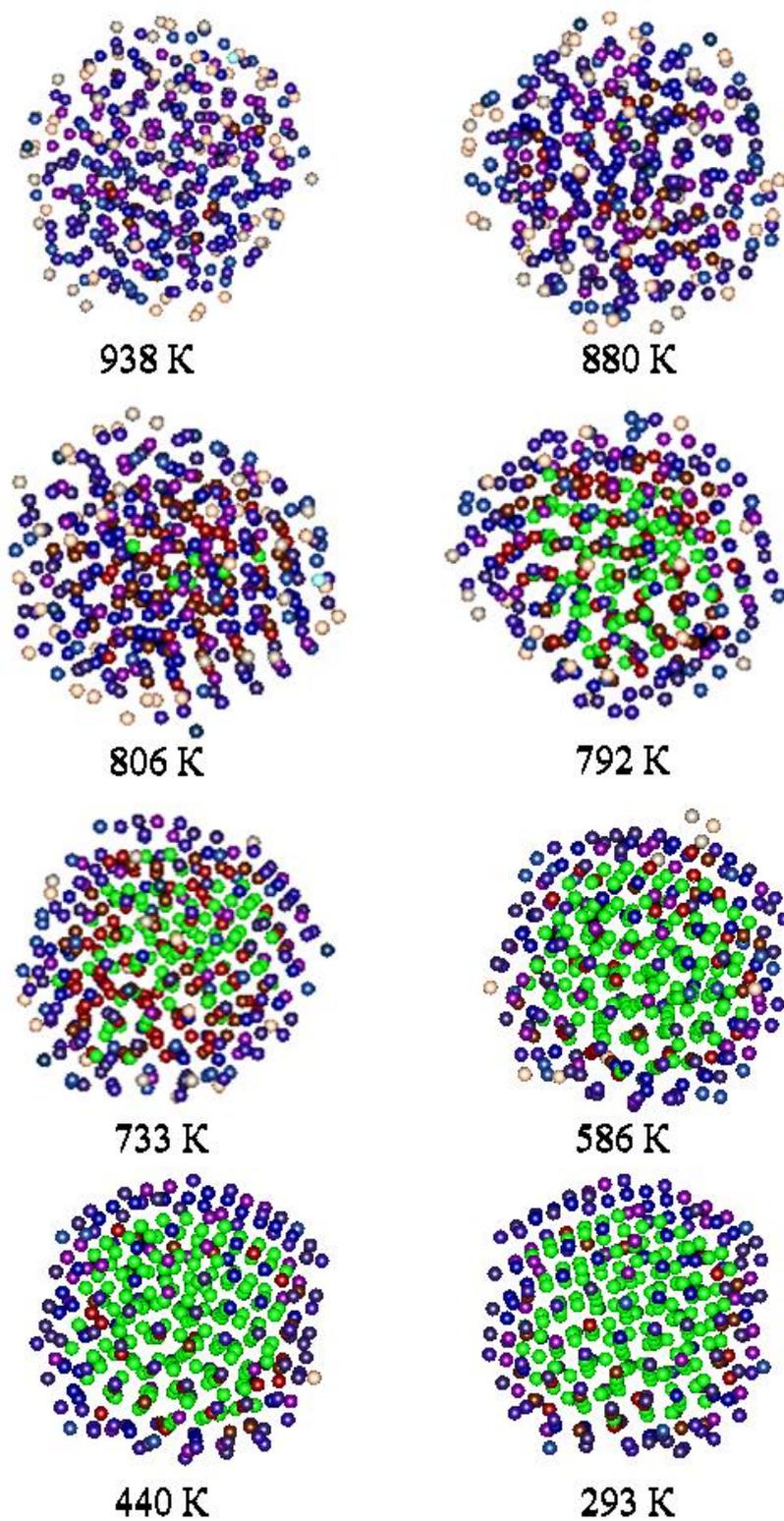


Рис. 5 То же для нанокластера меди в процессе охлаждения.

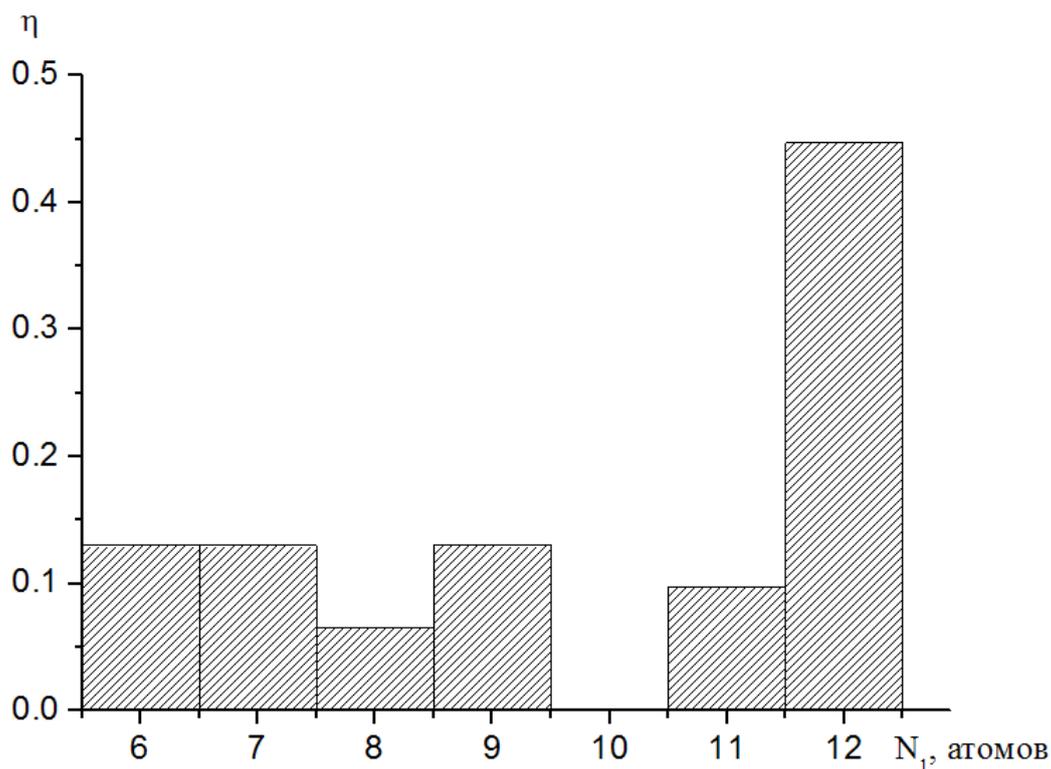


Рис. 6 Доля атомов  $\eta$ , содержащих возле себя  $N$  соседних атомов. Гистограмма соответствует начальной конфигурации кластера до плавления ( $T = 293K$ ).

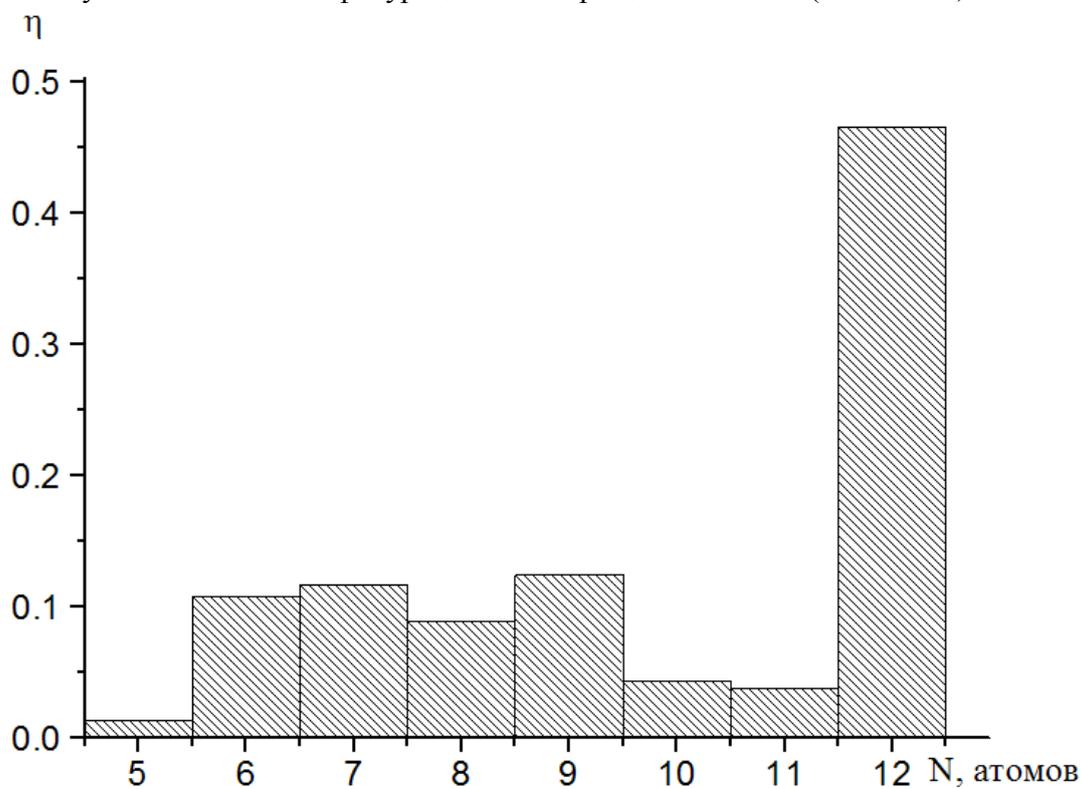


Рис. 7 Доля атомов  $\eta$ , содержащих возле себя  $N$  соседних атомов, при температуре 293 К. Гистограмма соответствует системе, которую подвергли плавлению, а затем плавно охладили до температуры  $T = 293K$ .

## Заключение

Таким образом, в процессах последовательных фазовых переходах первого рода (плавление - кристаллизация) нанокластеры ГЦК металлов, в частности, нанокластеры меди испытывают структурные изменения. Причем такие изменения структуры кристаллической решетки могут наблюдаться как в стадии предплавления (см. на рис. 1. всплески значения потенциальной части внутренней энергии непосредственно вблизи фазового перехода), так и в стадии последующей кристаллизации [10-12].

*Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.*

## Библиографический список

1. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 412 с.
2. Скрипов, В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 230 с.
3. Lindemann, F.A. The calculation of molecular vibration frequencies / F.A. Lindemann // *Physik. Z.* – 1910. – V. 11. – P. 609–612.
4. Валов, П.М. Размерные эффекты в энергии экситонов и фазовых переходов первого рода в нанокристаллах CuCl в стекле / П. М. Валов, В.И. Лейман // *ФТТ.* – 1999. – Т. 41. – №2. – С. 310-318.
5. Gupta, R.P. Lattice relaxation at a metal surface // *Phys. Rev. B.* – 1981. – V.23. – № 12. – P. 6265-6270.
6. Wilson, N.T. A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy cluster / N.T. Wilson, R.L. Johnson // *J. Matter. Chem.* – 2002. – V. 12. – P. 2913-2922.
7. Жеренкова, Л.В. Моделирование процесса металлизации фрагмента молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты наночастицами золота. Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // *Коллоидный журнал.* – 2007. – Т. 69. – № 6. – С. 753-765.
8. Yu, X. Kinetics of nonequilibrium shape change in gold clusters / X. Yu, P.M. Duxbury // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 52. – №3. – P. 2102-2106.
9. Сдобняков, Н.Ю. Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов // *Физика металлов и металловедение.* – 2011. – Т. 111. – № 1. – С. 15–22.
10. Самсонов, В.М. Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // *Кристаллография.* – 2009. – Т. 54. – №3. – С.530-536.
11. Гафнер, С.Л. Структурные переходы в малых кластерах никеля / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ж.В. Головенько, Ю.Я. Гафнер, В.М. Самсонов, С.С. Харечкин // *Письма в ЖЭТФ.* – 2009. – Т. 89. – Вып. 7. – С.425-431.
12. Гафнер, С.Л. Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // *ЖЭТФ.* – 2009. – Т. 135. – № 5. – С. 899-916.

УДК 532.6

## **РАСЧЕТ ПЛОТНОСТИ И УДЕЛЬНОЙ ПОЛНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ МАЛЫХ КАПЕЛЬ ПРОСТОГО ФЛЮИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА САМОГОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ**

В.А. Хашин, В.М. Самсонов

*Тверской государственный университет 170002 Тверь, Садовый переулок, 35  
samsonoff@inbox.ru*

Исследована размерная зависимость удельной полной поверхностной энергии малых капель простого флюида с использованием более высоких приближений подхода, основывающегося на теории возмущений и методе самосогласованного поля. Удельная полная поверхностная энергия уменьшается с уменьшением размера капель. Между приближениями наблюдается сходимость.

Интерес к нанонауке и нанотехнологиям, появившийся в конце прошлого века, до сих пор только увеличивается, что обуславливается новыми перспективами, которые они перед нами открывают и достижением предела возможностей тех технологий, которые были разработаны ранее. Последнее в основном ощущается в электронной промышленности. Зародившаяся новая наука требует новых подходов к пониманию явлений, происходящих на наномасштабе. Кроме того она способствует новому взгляду на системы, которые уже давно исследуются в других областях науки. Одними из таких систем являются дисперсные системы [1]. При переходе от макроскопических объектов к наночастицам возникают дополнительные эффекты, которые необходимо учитывать. Так поверхностное натяжение частиц, которое можно считать постоянным для макрочастиц, при достижении наноразмерных масштабов будет изменяться. Кроме того сам термин поверхностное натяжение, как считает А.И. Русанов, к наночастицам не может быть применим, вместо него следует использовать термин “энергетическое поверхностное натяжение”.

Размерной зависимости поверхностного натяжения посвящено много работ [2,3], но пока единого мнения о поведении данной величины не существует. Между тем, это очень актуально, поскольку знание характера зависимости позволит предсказывать стабильность наночастиц. Имеющиеся теоретические подходы к размерной зависимости поверхностного натяжения либо очень сложны, например метод функционала плотности [3], либо ограничены в возможностях, как развиваемый нами ранее метод термодинамической теории возмущений [4], который не позволяет находить локальную плотность. В нашей предыдущей статье [5] был описан новый подход к расчету структурных и энергетических характеристик малых частиц. Он основан на энергетическом определении поверхностного натяжения. В этой статье мы

продолжим развитие данного подхода и рассчитаем структурные и термодинамические характеристики для других приближений метода среднего поля (МСП).

### Последующие приближения МСП

В нашей предыдущей работе [5] был описан способ нахождения плотности сферических наночастиц на основе распределения Больцмана. Этот подход достаточно прост в физическом плане, и как было видно из результатов, дает хорошее значение макроскопического поверхностного натяжения в сравнении с экспериментальными данными. В статье [5] было найдено распределение поля и по нему, распределение плотности. Однако можно предположить, что изменившаяся плотность даст новое распределение одночастичного потенциала и новое значение плотности. Повторяя этот процесс многократно мы, в конечном итоге, должны получить такое значение плотности и потенциала, которые уже не будут изменяться. Определим приближения МСП следующим образом: начальное распределение плотности и найденный по нему одночастичный потенциал составляют первое приближение МСП. После того, как мы нашли поле капли, мы можем найти плотность и уже по ней одночастичный потенциал в капле. Это будет соответствовать второму приближению МСП. Каждое новое приближение должно давать результат с меньшей погрешностью, т.е. решение должно сходиться. Таких приближений может быть довольно много, нами осуществлено только три приближения, поскольку расчет является достаточно сложным и занимает довольно длительное время.

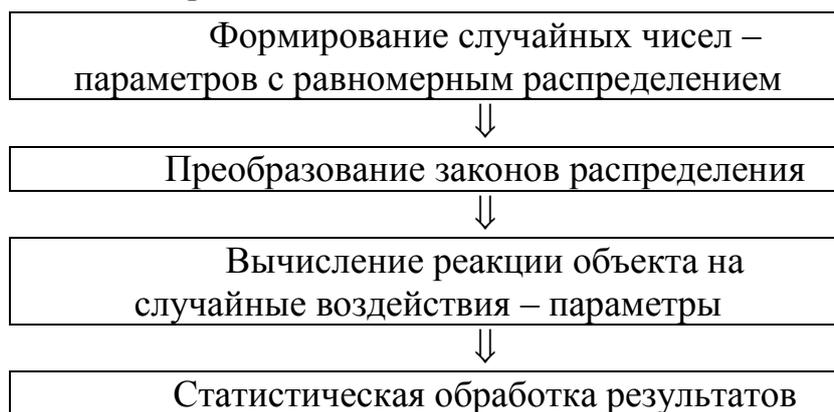


Рис. 1. К расчету интеграла, по методу Монте-Карло

Аналитические вычисления одночастичного потенциала можно провести только до первого приближения МСП, а расчет плотности – до второго. Уже во втором приближении точное аналитическое вычисление

поля не представляется возможным. Можно использовать разные упрощения, например аппроксимировать плотность линейными функциями на разных участках. Однако полученные выражения будут громоздкими и их преимущества перед численным решением исчезают, в связи с чем все последующие расчеты проводились численно. Для нахождения одночастичного потенциала использовался метод Монте-Карло. Общая схема применения метода Монте-Карло показана на рис. 1.

Стоит отметить, что нахождение поверхностного натяжения в рамках описанного подхода возможно только для первого приближения (энтропийный вклад будет равен нулю). В последующих приближениях изменяется структура объекта, поэтому вместо поверхностного натяжения мы будем рассчитывать удельную полную поверхностную энергию частиц при температурах близких к температуре плавления  $T^* = kT/\varepsilon = 0,7$ , где  $\varepsilon$  – параметр парного потенциала. В качестве потенциала взаимодействия, как и в работе [5], использовался потенциал прямоугольной ямы. Также в статье используются приведенные величины, где параметр приведения  $a$  – межмолекулярный диаметр.

### Обсуждение результатов расчетов поверхностного натяжения

Результаты расчета одночастичного потенциала для трех приближений МСП показаны на рис. 2.

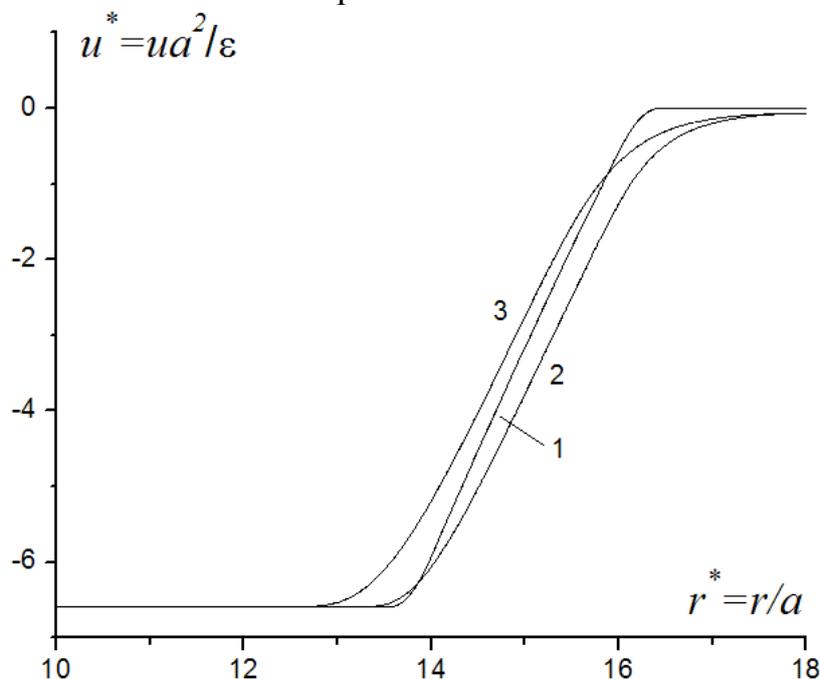


Рис. 2. Радиальное распределение одночастичного потенциала кривая 1 – формула (теор), кривые 2,3 – соответствующие приближения вычисленные численно. Эквивалентный радиус частицы  $R_e \approx 15$ .

Как видно из рисунка, для центральной области значения кривых, вычисленных аналитически и с помощью численных методов, практически совпадают. Различие же кривых в области, отвечающей переходному слою, обусловлено, по-видимому, неполным совпадением эквимолекулярных радиусов (для третьего приближения он равен  $R_c^* = 14.86$ , а для второго  $R_c^* = 15.24$ ). Можно предположить, что графики для всех приближений должны совпадать, а, следовательно, для описания радиального распределения одночастичного потенциала целесообразно воспользоваться результатами аналитических расчетов.

На рис. 3 представлен график радиального распределения плотности. Видно, что во втором и третьем приближениях профиль плотности имеет плавный переход от жидкости к газу.

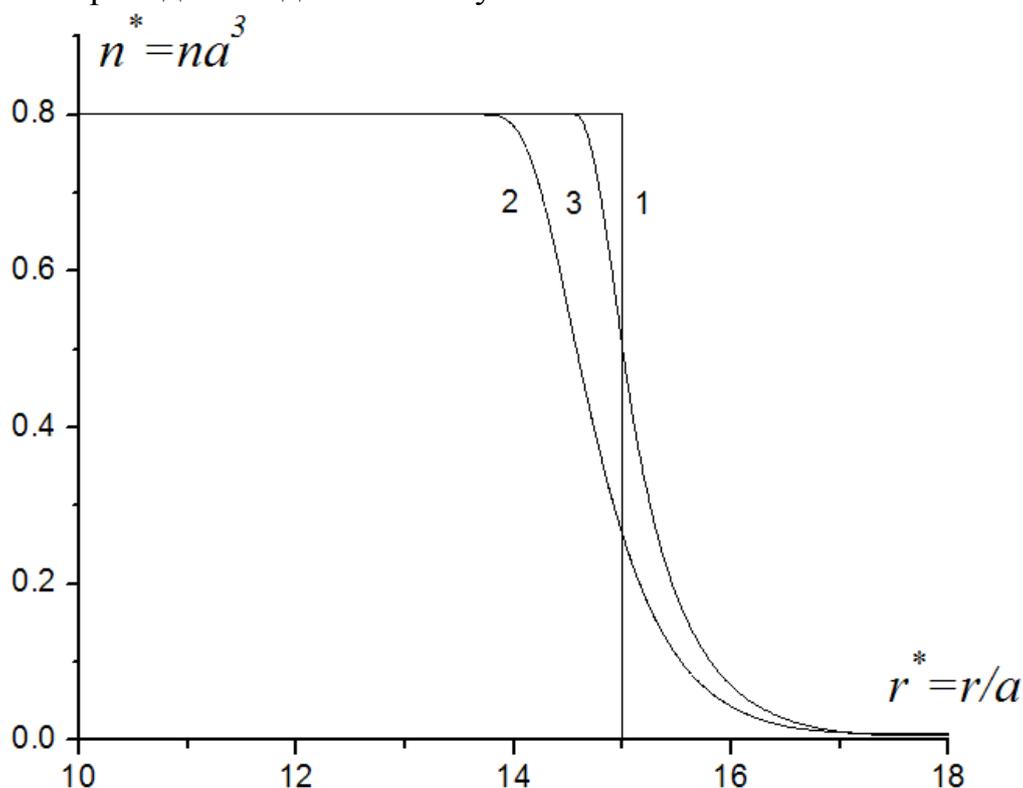


Рис. 3. Радиальное распределение плотности в капле радиусом  $R_c^* \approx 10$ . Кривая 1 — начальное значение плотности, кривые 2,3 — соответствующие приближения вычисленные численно

На рис. 4 приведена размерная зависимость удельной полной поверхностной энергии для трех приближений. Как видно из графика, кривые согласуются друг с другом, и между ними наблюдается сходимость. При  $R^* = 4$  эти зависимости выходят на асимптотическое значение, отвечающее массивной фазе.

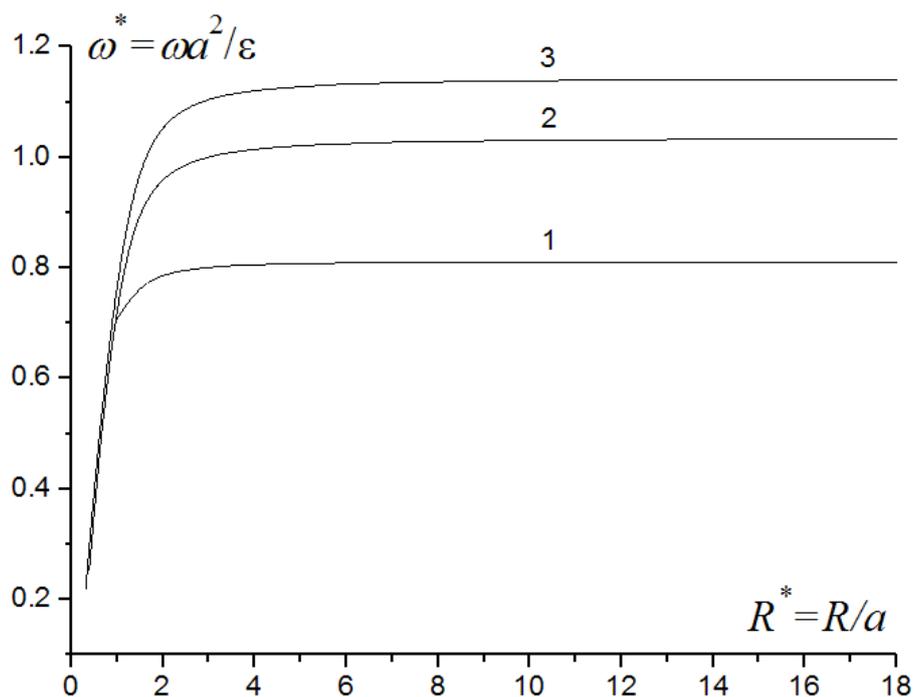


Рис. 4. Размерная зависимость удельной полной поверхностной энергии. Кривые 1-3 – соответствующие приближения МСП

Из результатов расчетов макроскопического значения удельной полной поверхностной энергии для сжиженных инертных газов, представленных в таблице видно, что для всех приведенных систем найденные значения  $w_{\infty}$  для третьего приближения МСП удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, рассчитанными по формуле

$$w = \sigma + d\sigma/dT,$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение. Однако, как было отмечено в работе [5], результаты сильно зависят от выбора радиуса действия парного потенциала. В данной работе мы использовали тот же радиус  $d^* = 1,436$ .

Таблица. Сравнение макроскопических значений удельной полной поверхностной энергии сжиженных инертных газов при температуре  $T^* = 0.7$ .

Вещество	$a, 10^{-10} \text{ м}$	$\epsilon, 10^{-23} \text{ Дж}$	$w_{\infty}, \text{ мДж} / \text{ м}^2$	
			Эксперимент [6]	Данная работа, 3-е приближение
Ne	2.74	50	13,05	7,59
Ar	3.40	167	31,05	16,46
Kr	3.56	225	35,50	20,23
Xe	3.98	320	46,46	23,02

Подводя итог, можно отметить следующее. Несмотря на то, что кривые второго и третьего приближений для одночастичного потенциала и

плотности проходят довольно близко друг к другу, ожидать их полного совпадения не приходится. Это подтверждается кривыми для удельной полной поверхностной энергии (рис. 4). Даже малое изменение в профиле плотности и энергии приводит к изменению значения удельной полной поверхностной энергии. Что же касается удовлетворительного согласия макроскопического значения удельной полной поверхностной энергии с экспериментом, то для начала необходимо рассчитать приближения более высокого порядка, чем представленные в данной работе и добиться полной сходимости между приближениями. Затем, выбрав радиус действия парного потенциала на основе каких-либо других соображений, можно получить хорошее согласие с табличными данными.

*Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.*

#### Библиографический список

1. Русанов, А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
2. Schmelzer, J. The Curvature Dependence of Surface Tension of Small Droplets / J. Schmelzer // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1986. – V. 82. – P. 1421-1428.
3. Быков, Т.В. Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности / Т.В. Быков, А.К. Щекин // Коллоидный журнал. – 1999. – Т. 61. – №2. – С. 164-171.
4. Щербаков, Л.М. Оценка избыточной свободной энергии малых объектов. // Исследования в области поверхностных сил / Л.М. Щербаков. – М.: Наука, 1964. – С. 17-25.
5. Самсонов, В.М. Применение метода самосогласованного поля к расчету локальной плотности и поверхностного натяжения малых капель простого флюида / В.М. Самсонов, В.А. Хашин, Н.Ю. Сдобняков // Известия ВУЗов. Серия «Физика». – 2007. – № 8. – С. 55-61.
6. Физические величины. Справочник / под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – С. 331.

УДК 621.531.91

## ОПТИМИЗИРОВАННЫЕ СВЕРХТОНКИЕ НАНОПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КОНСТРУКЦИЯХ МИКРОКАНАЛЬНЫХ СТРУКТУР ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ

Э.А.Ачеева, В.Н.Гринюк

Северо-Кавказский горно-металлургический институт  
362021 г. Владикавказ, ул. Николаева, 44, sozaeff@mail.ru

Проведен анализ уже существующих критериев качества напыленных усилительных нанопокрывтий при толщинах  $d \leq 10$  нм и энергиях падающих электронов  $E_0 \cong 0,6 \div 1,4$  кэВ с учетом введения в рассмотрение нормированной толщины  $x/\bar{x}$ . Показано, что сверхтонкие нанопокрывтия толщин менее 10 нм позволяют провести большую оптимизацию в электронно-оптических приборах для устранения некоторых дефектов «электронного изображения» при  $d \cong 15 - 20$  нм.

В некоторых электронно-оптических приборах для усиления электронного потока оптического изображения используется тонкое нанопокрывтие на микроканальном входе потока [1,2]. Это создает дополнительную защиту фотокатода прибора от бомбардировки положительными ионами и устраняет обратную оптическую связь со светящимся экраном.

В выполненной ранее работе [3] установлены оптимальные критерии толщины усилительного покрытия за счет введения в описание нормализованной величины его толщины  $x/\bar{x}$ . Данный факт был проверен экспериментально на покрытиях  $Al_2O_3$  и  $Al$  в диапазоне толщин  $d \geq 10$  нм. При этом отмечено ухудшение некоторых характеристик оптического изображения, в частности его разрешающей способности.

Настоящее исследование посвящено выбору оптимального сверхтонкого нанопленочного покрытия в соответствии с критериями, рекомендуемыми в [3], при толщинах покрытий  $d \leq 10$  нм и начальных энергиях электронов  $E_0 \cong 0,6 \div 1,4$  кэВ, для которых возможен контроль структур и толщин покрытий. Прохождение электронов через нанопленочное покрытие рассмотрено нами с использованием коэффициента прохождения (электронной проницаемости) потока, определяемого как:

$$\eta = \exp\left\{-A(\rho)(x/\lambda E_0^k)^\rho\right\}, \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность материала покрытия;  $E_0$  – начальная энергия электронов;  $\lambda, k$  – некоторые параметры, постоянные для данного материала. При этом,

$$A(\rho) = [1/\rho \Gamma(1/\rho)]^\rho, \quad (2)$$

где  $\Gamma(1/\rho)$  – гамма-функция аргумента.

Для установления критерия оптимальной толщины покрытия удобно ввести нормирующий параметр

$$\bar{x} = \int_0^{\infty} x \left( -\frac{\partial \eta}{\partial x} \right) dx = \lambda E_0^k. \quad (3)$$

Приведенные выше соотношения (1) – (3) позволяют записать нормализованную зависимость электронной проникаемости нанопокрyтия от параметра  $x/\bar{x}$  в виде

$$\eta = \exp \left\{ -A(\rho) (x/\bar{x})^\rho \right\}, \quad (4)$$

данная зависимость позволяет найти не только величину  $\eta = \eta(x/\bar{x})$ , но и любую функцию, зависящую от этого параметра. В работе [3] был найден полный набор параметров выходного потока электронов в нормализованных функциях

$$\eta = (E/E_0, x/\bar{x}) = \int_{E/E_0}^1 f(E/E_0, x/\bar{x}) d(E/E_0), \quad (5)$$

где

$$f(E/E_0, x/\bar{x}) = -\lambda \eta(E/E_0, x/\bar{x}) / \lambda(E/E_0). \quad (6)$$

Экспериментальные данные в работе [3] позволили легко найти зависимость  $f(E/E_0, x/\bar{x})$  при  $(x/\bar{x}) = 0,3 \pm 1,6$  и относительную среднюю энергию вылетающих из пленки электронов  $(E/E_0) = f(x/\bar{x})$ . Сравнение функций  $\eta(x/\bar{x})$  и  $(E/E_0) = f(x/\bar{x})$  показало, что средняя величина энергии этих электронов убывает медленнее, чем ослабляется их поток. Так, если поток ослабляется наполовину, то его средняя энергия  $\bar{E} \cong 0,6E_0$ . Если же выходящий поток незначителен, т.е.  $\eta \cong 5\%$ , то  $\bar{E} \cong 0,4E_0$ . Это свидетельствует не только о потере энергии электронами и пленке, но и о механизме упругого рассеяния их пленкой. Это необходимо учитывать при оптимизации выбора нанопокрyтия:

- а). число выходящих из пленки электронов должна быть максимально большим;
- б). энергия выходящего пучка электронов должна быть ослаблена до максимума сечения процесса в пленочном устройстве  $\sigma_\mu(E_0)$ .

Условию (б) можно удовлетворить, введя коэффициент уменьшения полной энергии выходящих электронов:

$$\Psi = -\frac{d \cdot (\bar{E}/E_0 \cdot h)}{d(x/\bar{x})} \cdot \eta(x/\bar{x}) = \alpha \eta(x/\bar{x}), \quad (7)$$

где  $\alpha$  – величина, характеризующая убыль полной энергии выходящего пучка электронов на единицу нормализованной толщины. Нахождение

функции  $\Psi(x/\bar{x})$  позволяет найти оптимизированную толщину пленки  $\delta_{opt}$ , такой что значение  $\delta_{opt} = (x/\bar{x})_{opt} = 0,2 \div 0,5$ .

Пучок электронов, выходящих из пленочного покрытия, обычно имеет большую составляющую вторичных электронов, которую нельзя не учитывать при оптимизации толщины  $x/\bar{x}$  в критериях, приведенных выше (см. (а), (б)).

Коэффициент выхода вторичных электронов  $\eta_{vt}(E_0)$  достигает максимума при  $x/\bar{x} \cong 0,7$ . При этом  $\delta_{vt} = (x/\bar{x}) \cong (0,6 \div 0,8)$ .

На величину  $x/\bar{x}$  в общем случае может влиять угол рассеяния выходящих из пленки электронов. Это можно учесть, введя в рассмотрение величину угла наиболее вероятного рассеяния  $\mathcal{G}_o$ . С увеличением толщины покрытия значение угла наиболее вероятного рассеяния  $\mathcal{G}_o$  возрастет, стремясь к постоянному значению ( $\cong 45^\circ - 47^\circ$ ), достигая его при  $x/\bar{x} \cong 1,8$ . Очевидно, что надо выбирать процесс с величиной  $x/\bar{x}$ , при которой достигается  $\mathcal{G}_o \cong const$ . Однако при  $x/\bar{x} > 1,8$  величина  $\eta \leq 0,1$ , т.е. выход электронов из пленки очень мал. Поэтому уместно выбрать значительно меньший параметр  $x/\bar{x}$ , тогда  $\delta_{opt} = (x/\bar{x}) \cong 0,55$  с гарантией выхода электронов  $\cong 78\%$  от начального значения потока.

Еще одно преимущество нанопокрывтия на входной поверхности канального устройства – барьерность по отношению к ионам газа, которые образуют обратный поток на поверхности фотокатода, что уменьшает время его службы. Рассмотрение механизмов рассеяния электронов на атомном остове пленки показывает, что оксидные пленки весьма малой толщины  $x \leq 5$  нм являются хорошим барьером для положительных потоков газов в сторону фотокатода.

Еще один фактор, который необходимо учитывать, это уменьшение выхода электронов из пленки при возникновении в ней объемного заряда, что является очень существенным для диэлектрических пленок. При этом эта величина должна соответствовать минимальному значению  $x/\bar{x} \cong 0,4 - 0,5$  и пленки должны иметь наименее выраженный диэлектрический характер. Таким образом, очевидны преимущества металлических пленок или пористых, к примеру, полученных плазменным методом.

Наиболее существенными для качества фотоэлектронного устройства очевидно являются первые два критерия, обеспечивающие максимальное усиление потока выходных электронов. Для сверхтонких покрытий возможно значительное понижение ускоряющего напряжения для входных электронов в связи со значительным понижением величины

$E_0$ , однако качественная оптимизация параметров приборов требует более точной установки этой величины.

Отмеченные выше особенности, на наш взгляд, объясняют некоторые дефекты «электронного изображения» приборов при ранее использованных усилительных прострельных пленках, имеющих место при их толщине 15 – 20 нм [4].

В заключении отметим, что применением технологии сверхтонких нанопокровов можно значительно улучшить параметры изображения фотоэлектронных приборов с использованием микроканальных элементов при условии тщательной разработки технологии нанесения указанных покрытий на поверхность этих устройств.

### Библиографический список

1. *Фитинг, Х.И.* Исследование прохождения, отражения и поглощения электронов средних энергий в тонких пленках твердого поля. - Л.: ЛИТМО, 1972. - 177с.
2. *Жуков, Н.Р.* Исследование и оптимизация конструкций и технологии ФЭП и их элементов / Н.Р. Жуков, Н.А. Диденко, В.Н. Гринюк // Отчет по НИР. – Орджоникидзе: Северо-Осетинский государственный университет, 1988. - 122 с.
3. *Романов, В.Г.* Внедрение технологического процесса нанесения прострельной пленки на МКП методом переноса. / В.Г. Романов // Отчет по НИР. - Л.: ЛИТМО, 1984. - 141 с.
4. *Алкацева, Т.Д.* Закономерности формирования и минимизация дефектов электронного изображения микроканальных пластин: автореферат дис. ... канд. тех. наук: 05.27.01 / Алкацева Татьяна Даниловна. - Владикавказ: СКГМИ, 1999. -27 с.

УДК 544.344.013.:[532.64+544.72+544.344.015.2]

## ЗАВИСИМОСТЬ ЛИНЕЙНОГО НАТЯЖЕНИЯ И КРАЕВОГО УГЛА СИДЯЧЕЙ КАПЛИ ОТ РАЗМЕРА КАПЛИ

Д. В. Татьянаенко, А. К. Щёкин

*Кафедра статистической физики, физический факультет  
Санкт-Петербургского государственного университета,  
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., д. 1  
e-mail: [dtat@mail.ru](mailto:dtat@mail.ru) (Д. В. Татьянаенко)*

В рамках модели термодинамического потенциала как функционала профиля сидячей капли, образующейся при нуклеации пересыщенного пара на частично смачиваемой твердой подложке, для трехчленной экспоненциальной изотермы расклинивающего давления в капле численно находится зависимость линейного натяжения и краевого угла от размера капли. Сравниваются различные вклады в обобщенное уравнение Юнга.

### Введение

При конденсации жидкости из пара на частично смачиваемой твердой подложке формируется сидячие капли, образующие краевой угол с поверхностью подложки. Равновесное значение краевого угла макроскопической сидячей капли определяется термодинамическими поверхностными натяжениями трех встречающихся межфазных границ и дается известным уравнением Юнга. Однако для малых (как правило, субмикронных) сидячих капель величина краевого угла становится зависимой от размера капли. Связь краевого угла с термодинамическими поверхностными натяжениями, термодинамическим линейным натяжением линии трехфазного контакта и радиусом кривизны этой линии в случае плоской подложки дается обобщенным уравнением Юнга [1,2]:

$$\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma} - \kappa/r - \partial\kappa/\partial r. \quad (1)$$

Здесь и далее двойными греческими верхними индексами будем помечать соответствующие межфазные поверхности (обозначения фаз см. на рис. 1а);  $\sigma$  обозначает термодинамическое поверхностное натяжение,  $\kappa$  – термодинамическое линейное натяжение линии трехфазного контакта,  $r$  – радиус кривизны этой линии,  $\theta$  – краевой угол. Все входящие в уравнение (1) величины считаются равными их равновесным значениям в заданном термодинамическом состоянии (при данных значения температуры и химических потенциалов компонентов). Будем предполагать, что подложка механически и химически однородна и изотропна, а также является недеформируемой, хотя эффекты деформации могут быть формально включены в уравнение (1) эффективным вкладом в линейное натяжение [1].

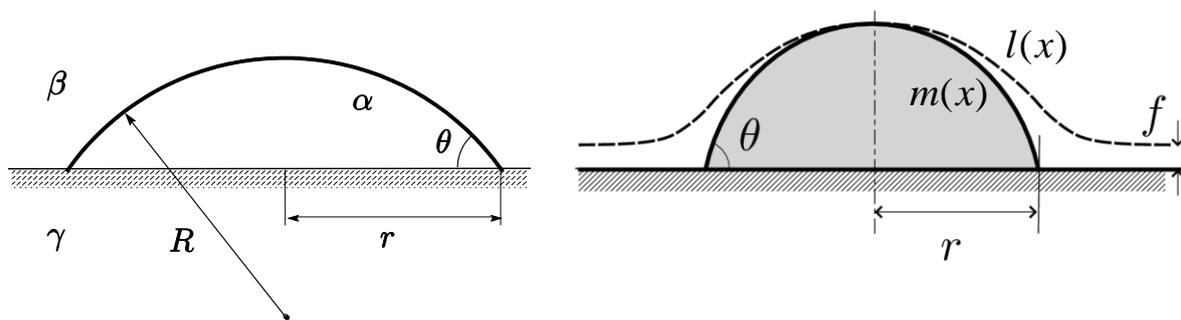


Рис. 1. (а) Сидячая капля на частично смачиваемой плоской подложке.  $\alpha$  – жидкость,  $\beta$  – пар,  $\gamma$  – твердая подложка,  $R$  – радиус кривизны поверхности капли,  $r$  – радиус кривизны линии трехфазного контакта,  $\theta$  – краевой угол. (б) Профиль  $l(x)$  малой сидячей капли (пунктир) и соответствующий ему сферический профиль сравнения  $m(x)$  (сплошная линия). Разделяющие поверхности твердое тело – флюид выбраны по граничной поверхности твердого тела.

В общем случае линейное натяжение  $\kappa$  зависит от размера сидячей капли. Однако для достаточно больших капель этой зависимостью пренебрегают, удерживая лишь первый член в разложении  $\cos \theta$  по кривизне контактной линии  $1/r$  и отбрасывая тем самым вклад  $\partial \kappa / \partial r$  в уравнении (1). Форма обобщенного уравнения Юнга, предполагающая постоянство линейного натяжения, наиболее распространена в литературе, и первоначально уравнение было получено именно в таком виде [3,4]. В частности, такая форма уравнения используется для измерения линейного натяжения по наклону графика зависимости  $\cos \theta$  от  $1/r$  (см. обзор [5] и ссылки в нем).

В настоящее время экспериментальные методы атомно-силовой микроскопии позволяют измерять краевые углы и профили субмикронных и даже наноразмерных сидячих капель [6–11]. В эксперименте по измерению профилей конденсированных на специально подготовленной кремниевой подложке сидячих капель  $n$ -алканов обнаруживается отклонение зависимости  $\cos \theta$  от  $1/r$  от линейной уже для капель высотой около 50 нм [9]. Эта нелинейность на фоне большой погрешности прослеживается также в результатах недавних измерений для еще меньших капель раствора фуллеренов  $C_{60}$  в толуоле на подложке из слюды [11]. Хотя эти результаты и допускают различные интерпретации, они указывают на необходимость учета тонких эффектов при рассмотрении наноразмерных сидячих капель.

Учет зависимости линейного натяжения от размера сидячей капли важен в теории гетерогенной нуклеации кристаллов [12] и жидких капель [13] на частично смачиваемых поверхностях. Это также может найти применение в таких технологических приложениях как мягкая литография [14], управляемое размещение субмикронных капель на подложке [15], дискретная (капельная) микро- и нанофлюидика [16,17].

Влияние кривизны  $1/r$  линии трехфазного контакта на величину краевого угла в уравнении (1) может быть сопоставимо с эффектом адсорбции на поверхностные натяжения твердое тело – флюид уже в первом порядке по  $1/r$ , поэтому эти эффекты в общем случае должны рассматриваться совместно [13,18].

В настоящей работе исследуется зависимость термодинамического линейного натяжения  $\kappa$  малой сидячей капли, образующейся при нуклеации однокомпонентного пересыщенного пара на плоской твердой недеформируемой подложке, частично смачиваемой конденсатом, и соответствующая по уравнению (1) зависимость краевого угла  $\theta$  от размеров капли  $r$  и  $R$ . Предполагается, что капля сидит на уже равновесной с паром поверхности подложки, покрытой тонкой адсорбционной/смачивающей пленкой конденсата, поэтому эффекты адсорбции исследуются совместно с эффектами линейного натяжения. Для описания свойств капли используется гибридный термодинамический потенциал<sup>2</sup>, рассматриваемый как функционал профиля капли (см. рис. 1б). Перекрытие внутри капли поверхностных слоев от границ с паром и подложкой учтено введением локального межповерхностного потенциала, выражаемого через изотерму расклинивающего давления [21,22] и имеющего смысл разности работ смачивания единицы поверхности бесконечно толстым слоем жидкости и пленкой заданной толщины [23]. Влияние внешних полей (например, электрического), а также эффекты заряда подложки, изменяющие условия смачиваемости, могут быть включены в рамках используемого подхода, но в данной работе не рассматриваются.

### 1. Обобщенное уравнение Юнга для краевого угла

Гибридный термодинамический потенциал [19,20] системы из однокомпонентной сидячей капли на частично смачиваемой плоской недеформируемой нерастворимой подложке в контакте с паром, состоящим из того же компонента, имеет вид

$$\tilde{\Omega}^{\text{MP}} = -p^{\alpha\gamma}V^{\alpha} - p^{\beta\gamma}V^{\beta} + \tilde{\omega}^{\gamma}V^{\gamma} + \sigma^{\alpha\beta}A^{\alpha\beta} + \sigma^{\alpha\gamma}A^{\alpha\gamma} + \sigma^{\beta\gamma}A^{\beta\gamma} + \kappa L, \quad (2)$$

где  $\tilde{\omega}^{\gamma}$  – плотность гибридного термодинамического потенциала в твердой фазе  $\gamma$ ,  $A$  – площадь межфазной поверхности,  $L$  – длина линии трехфазного контакта. Разделяющие поверхности  $\alpha\gamma$  и  $\beta\gamma$  предполагаются совпадающими с граничной поверхностью твердого тела (в данном случае также совпадающими с эквимолекулярными по неподвижному компоненту твердого тела). Считая, что линейное натяжение  $\kappa$  может зависеть от

<sup>2</sup> Потенциал, обладающий свойствами большого термодинамического потенциала по отношению к подвижному компоненту (у нас присутствует только во флюидных фазах), и свободной энергии по отношению к неподвижному компоненту подложки [19,20].

радиуса кривизны контактной линии, варьируя форму капли [1] (либо считая каплю имеющей форму сферического сегмента и дифференцируя (2) по  $R$  и  $r$  [2]), получаем в качестве условий равновесия формулу Лапласа

$$p^\alpha - p^\beta = 2\sigma^{\alpha\beta}/R \quad (3)$$

и обобщённое уравнение Юнга (1). Отметим, что в общем случае все поверхностные натяжения, а также линейное натяжение зависят от температуры системы и химического потенциала молекул компонента, составляющего флюидные фазы. При значениях температуры и химического потенциала, соответствующих сосуществованию флюидных фаз  $\alpha$  и  $\beta$  с плоской межфазной границей, имеем  $p^\alpha = p^\beta$ . При этом линия трехфазного контакта прямая, сидячая капля превращается в бесконечный жидкий «клин», и обобщенное уравнение Юнга (1) переходит в «классическое» уравнение Юнга

$$\sigma_0^{\alpha\beta} \cos \theta_0 = \sigma_0^{\beta\gamma} - \sigma_0^{\alpha\gamma} \equiv \delta\sigma_0. \quad (4)$$

Нижний индекс «0» маркирует величины, относящиеся к рассматриваемой точке сосуществования фаз  $\alpha$  и  $\beta$ . Для компактности записи мы ввели обозначение  $\delta\sigma \equiv \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma}$ . Вычитая уравнение (2) из (4), получаем

$$\sigma_0^{\alpha\beta} \cos \theta_0 - \sigma^{\alpha\beta} \cos \theta = -\Delta(\delta\sigma) + \kappa/r + \partial\kappa/\partial r, \quad (5)$$

где  $\Delta(\delta\sigma) \equiv \delta\sigma - \delta\sigma_0$ . В этом уравнении уже фигурируют величины, относящиеся к двум различным термодинамическим состояниям.

При практическом использовании уравнения (5), как правило, молчаливо предполагают независимость 1) поверхностных натяжений от термодинамического состояния системы, 2) линейного натяжения от термодинамического состояния системы и радиуса кривизны контактной линии. Таким образом, величины  $\sigma^{\alpha\beta}$ ,  $\sigma^{\alpha\gamma}$ ,  $\sigma^{\beta\gamma}$  и  $\kappa$  считаются одинаковыми во всех рассматриваемых состояниях, и уравнение (5) принимает вид

$$\cos \theta_0 - \cos \theta = \kappa/(\sigma^{\alpha\beta} r). \quad (6)$$

Уравнение (6) широко применяется для измерения линейного натяжения по наклону графика зависимости  $\cos \theta$  от  $1/r$  для сидячих капель разного размера на одной и той же поверхности [5].

С использованием разумных дополнительных предположений можно показать, что слагаемое  $\partial\kappa/\partial r$  в уравнении (5) является величиной второго порядка малости по  $1/r$  (или, что то же самое, по отклонению  $\Delta\mu \equiv \mu - \mu_0$  значения химического потенциала молекул компонента флюидных фаз от его значения  $\mu_0$  в рассматриваемой точке сосуществования фаз  $\alpha$  и  $\beta$ ), в то время как слагаемые  $\sigma_0^{\beta\gamma} - \sigma_0^{\alpha\gamma}$ ,  $\sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma}$  и  $\kappa/r$  – первого порядка [2]. Зависимостью же  $\sigma^{\alpha\beta}$  от размера капли (химического потенциала  $\mu$ ) можно

пренебречь, т. к. радиус кривизны  $R$  межфазной поверхности  $\alpha\beta$  для сидячей капли ограничен снизу [13] и всегда остается на несколько порядков большим, чем длина Толмена. Таким образом, пренебрежение членом  $\partial\kappa/\partial r$  может быть вполне оправданным, но лишь для достаточно больших сидячих капель. В то же время для малых – как правило, наноразмерных – сидячих капель (например, таких как зародыши новой фазы при гетерогенной нуклеации на частично смачиваемых поверхностях) учет зависимости линейного натяжения от размера капли, то есть от  $1/r$  и  $\mu$ , может быть также важен [12,13]. А это требует учета и слагаемого  $\partial\kappa/\partial r$ . Что касается членов  $\sigma_0^{\beta\gamma} - \sigma_0^{\alpha\gamma}$ ,  $\sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma}$ , за отличие которых от нуля отвечают эффекты адсорбции на соответствующих межфазных границах, их роль отмечалась отдельными исследователями [13,18,24]. Показано, что величины этих вкладов может быть достаточно для того, чтобы объяснить наблюдаемые зависимости, даже нелинейные,  $\cos\theta$  от  $1/r$  даже без учета эффектов линейного натяжения [24]. Однако, как верно отмечено в работе [18], этого недостаточно, чтобы считать эффекты линейного натяжения несущественными или вообще не имеющими места в реальной системе. Требуется прямое сравнение различных вкладов в уравнение (5), играющих роль поправок к  $\cos\theta_0$ . Такое сравнение оказывается возможным при более детальном описании системы в рамках метода функционала плотности или метода функционала профиля, позволяющих прямой расчет линейного натяжения в зависимости от модели межмолекулярного потенциала или локальной изотермы расклинивающего давления.

## **2. Модельный функционал профиля сидячей капли**

Одним из подходов к более детальному описанию системы является рассмотрение сидячей капли как жидкой пленки постоянной плотности и переменной толщины в рамках метода функционала профиля. Характерные свойства тонкой пленки при этом задаются изотермой расклинивающего давления [21,22]. В рамках такого подхода равновесный профиль капли ищется как экстремаль гибридного потенциала системы, записанного как функционал профиля капли. Ограничиваясь осесимметричными профилями  $l(x)$ , где  $x$  – радиальная координата, запишем такой функционал в цилиндрических координатах

$$\tilde{\Omega}^{\text{D}} [l(x); T, \mu] = \tilde{\omega}^{\gamma} V^{\gamma} - p^{\beta} (V - V^{\gamma}) + 2\pi \int_0^{x_{\text{max}}} x dx \left[ \sigma^{\alpha\gamma} + \sigma^{\alpha\beta} \sqrt{1 + l_x^2} + U(l(x)) - n^{\alpha} l(x) \Delta\mu \right]. \quad (7)$$

Здесь  $V$  – полный объем системы,  $n^{\alpha}$  – плотность числа молекул в жидкой фазе  $\alpha$ ; через  $U$  обозначен *межповерхностный потенциал*, связанный с изотермой расклинивающего давления  $\Pi(h)$  как

$U(l) = \int_l^\infty \Pi(h) dh$ ,  $n^\alpha \Delta\mu = p^\beta - p^\alpha$ . Интегрирование в (7) реально проводится по всей поверхности подложки (формально по кругу некоего большого радиуса  $x_{\max}$ , который затем следует устремить к бесконечности).

Характерным свойством межповерхностного потенциала  $U$  для систем с частичным смачиванием является наличие глобального минимума в области малых толщин, соответствующего равновесной плоской смачивающей или адсорбционной пленке на поверхности твердого тела. Наличие такой пленки наблюдается, например, при гетерогенной конденсации на частично смачиваемой поверхности, когда сначала образуется пленка, а затем на ней появляются и растут капли [25]. Таким же свойством обладает и рассматриваемая модель.

Уравнение Эйлера – Лагранжа для экстремалей функционала (7) имеет вид

$$\left( \frac{d}{dx} + \frac{1}{x} \right) \frac{l_x}{\sqrt{1+l_x^2}} = \frac{d\tilde{U}}{dl} - \tilde{\mu}, \quad (8)$$

где для краткости использованы обозначения  $\tilde{U} \equiv U / \sigma^{\alpha\beta}$ ,  $\tilde{\mu} \equiv n^\alpha \Delta\mu / \sigma^{\alpha\beta}$ . В левой части уравнения стоит сумма локальных кривизн поверхности капли, в правой части – взятое с противоположным знаком локальное значение расклинивающего давления, деленное на  $\sigma^{\alpha\beta}$ , и константа, изначально равная  $(p^\beta - p^\alpha) / \sigma^{\alpha\beta}$ , а затем выраженная через  $\Delta\mu$  из соотношения Гиббса – Дюгема. В отсутствие расклинивающего давления (или на больших толщинах пленки, где им можно пренебречь) уравнение (8) переходит в формулу Лапласа (3). Профили устойчивых и критических капель являются решениями уравнения (8) с граничными условиями  $l_x = 0$  при  $x = 0$  и  $l_x \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow 0$ . В силу нелинейности уравнения и сложности потенциала  $U$  эта задача, как правило, может быть решена лишь численно.

Численное изучение профилей решения краевой задачи уравнения (8) для различных модельных потенциалов типичного вида, соответствующих частичному смачиванию, показало во всех случаях качественно одинаковую картину. Существует тривиальное решение в виде пленки постоянной толщины  $f$ , которая может быть найдена из уравнения (8) при нулевой левой части:

$$d\tilde{U}/dl(f) = \tilde{\mu}, \quad \text{т. е. } \tilde{\Pi}(f) = -\tilde{\mu}. \quad (9)$$

Необходимо выбрать корень, для которого  $d\Pi/dh < 0$  – именно такая пленка является устойчивой по отношению к малым изменениям толщины [15], в т. ч. локальным, глобально являясь метастабильной в пересыщенном паре. Переход от этого метастабильного состояния к

объемной жидкой фазе происходит через нуклеацию критических и закритических сидячих капель.

Профиль критической сидячей капли дается другим по отношению к (9), нетривиальным, решением краевой задачи (8), которое, как показало численное исследование, является единственным. Решение это представляет собой «холм» или мениск, сидящий на «подстилающей» пленке толщины  $f$ . Высота этого холма зависит от  $\tilde{\mu}$ : она расходится как  $\tilde{\mu}^{-1}$  при его уменьшении, уменьшается с ростом  $\tilde{\mu}$ , стремясь к толщине подстилающей пленки при стремлении  $\tilde{\mu}$  к некоторому значению  $\tilde{\mu}_{us}$ , соответствующему минимуму изотермы расклинивающего давления  $\tilde{P}(h)$ . Толщина пленки  $f$  при этом растет от значения  $f_0$  при  $\tilde{\mu} = 0$  до некоторого  $f_{us}$  при  $\tilde{\mu} = \tilde{\mu}_{us}$ . Значение  $\tilde{\mu}_{us}$  лежит на так называемой *верхней поверхностной спинодали* – пределе существования метастабильной тонкой пленки в пересыщенном паре [27,28]. При больших значениях химического потенциала не существует даже метастабильного состояния в виде тонкой пленки на поверхности подложки, и образование жидкой фазы на поверхности подложки происходит безбарьерным образом (спинодальный распад, см. более подробное обсуждение в нашей работе [13]).

### 3. Геометрические и термодинамические характеристики малых сидячих капель в рамках метода функционала профиля капли

Работа образования зародыша новой фазы при нуклеации критической сидячей капли определяется как разность значений гибридного потенциала в конечном состоянии (с сидячей каплей) и начальном состоянии (поверхность подложки, покрытая плоской равновесной с паром пленкой) при заданном термодинамическом состоянии системы (т. е. заданных значениях температуры и химического потенциала молекул пара/конденсата):

$$W = \tilde{\Omega}^{\text{ID}}[l(x); T, \mu] - \tilde{\Omega}^{\text{ID}}[f; T, \mu]. \quad (10)$$

Заметим, что фактически  $W$  имеет смысл энергии активации гетерогенной нуклеации [23] на частично смачиваемой поверхности.

Для вычисления геометрических характеристик капли (радиуса кривизны  $R$  поверхности  $\alpha\beta$ , радиуса кривизны  $r$  линии трехфазного контакта, краевого угла  $\theta$ ), а также таких термодинамических характеристик, как линейное натяжение  $\kappa$ , необходимо задать профиль сравнения  $m(x)$ , задающий «макроскопическую» форму капли как сферического сегмента (см. рис. 1б). При этом радиус кривизны поверхности капли  $R$  должен быть найден из уравнения Лапласа (3), которое является точным термодинамическим уравнением при выборе поверхности натяжения в качестве разделяющей поверхности  $\alpha\beta$  [2].

Очевидно, что сумма кривизн поверхности радиального профиля  $l(x)$  в его верхней точке будет отлична от удвоенной кривизны  $2/R$  «макроскопического» профиля сравнения  $m(x)$  на величину, определяемую значением расклинивающего давления на вершине капли. Это видно из сравнения уравнений (8) и (3). Существенной эта разница становится лишь для очень малых капель высотой порядка 10 нм или меньше, когда расклинивающим давлением в верхней части капли уже нельзя пренебречь. Именно такими малыми каплями являются зародыши жидкой фазы при гетерогенной нуклеации.

Для вычисления линейного натяжения  $\kappa$  необходимо приравнять макроскопическое выражение (2) для гибридного потенциала, вычисленное для профиля сравнения  $m(x)$  и модельное выражение (7) для профиля  $l(x)$  при заданных значениях  $T$  и  $\mu$ :

$$\tilde{\Omega}^{\text{MP}}[m(x); T, \mu] = \tilde{\Omega}^{\text{ID}}[l(x); T, \mu]. \quad (11)$$

Здесь  $\tilde{\Omega}^{\text{MP}}[m(x); T, \mu]$  есть функционал «макроскопического» профиля сравнения  $m(x)$ , т. е. переписанное в виде функционала выражение (2):

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega}^{\text{MP}}[m(x); T, \mu] = & \tilde{\omega}^\gamma V^\gamma - p^\beta (V_t - V^\gamma) + \sigma^{\beta\gamma} A_t + 2\pi r \kappa + \\ & + 2\pi \int_0^r x dx \left[ (\sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma}) + \sigma^{\alpha\beta} \sqrt{1+m_x^2} - (p^\alpha - p^\beta) m(x) \right], \end{aligned} \quad (12)$$

где  $V_t$  – полный объем рассматриваемой трехфазной системы,  $A_t$  – полная площадь подложки. С использованием соотношения Гиббса – Дюгема выражение для объемного вклада  $(p^\alpha - p^\beta) m(x)$  может быть заменено на  $n^\alpha m(x) \Delta\mu$ , аналогичное тому, что присутствует в подынтегральном выражении функционала (7). Тогда, учитывая, что  $A_t = 2\pi \int_0^{x_{\text{max}}} x dx$  в выражении (12), из (11), (12) и (7) получаем

$$\begin{aligned} \kappa = & \frac{1}{r} \int_0^{x_{\text{max}}} x dx \left[ \sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma} + \sigma^{\alpha\beta} \sqrt{1+l_x^2} + U(l(x)) - n^\alpha l(x) \Delta\mu \right] - \\ & - \frac{1}{r} \int_0^r x dx \left[ \sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\beta\gamma} + \sigma^{\alpha\beta} \sqrt{1+m_x^2} - n^\alpha m(x) \Delta\mu \right]. \end{aligned} \quad (13)$$

Приравнявая «макроскопическое» и модельное выражения для гибридного потенциала поверхности подложки, покрытой плоской равновесной пленкой толщины  $f$ , получаем соотношение

$$\sigma^{\beta\gamma} = \sigma^{\alpha\gamma} + \sigma^{\alpha\beta} + U(f) - n^\alpha f \Delta\mu. \quad (14)$$

Используя это соотношение, перепишем выражение (13) в виде

$$\kappa = \frac{1}{r} \int_0^{x_{\max}} x dx \left\{ \sigma^{\alpha\beta} \left[ \sqrt{1+l_x^2} - 1 \right] + U(l(x)) - U(f) - n^\alpha \Delta\mu(l(x) - f) \right\} - \quad (15)$$

$$- \frac{1}{r} \int_0^r x dx \left[ \sigma^{\alpha\beta} \left[ \sqrt{1+m_x^2} - 1 \right] - U(f) - n^\alpha \Delta\mu(m(x) - f) \right].$$

Видно, что подынтегральное выражение в первом интеграле (15) быстро убывает к нулю при больших  $x$ , поэтому верхний предел интегрирования  $x_{\max}$  здесь можно заменить на  $\infty$ . Переходя к нормированным на  $\sigma^{\alpha\beta}$  величинам и вводя аналогичным образом  $\tilde{\kappa} \equiv \kappa / \sigma^{\alpha\beta}$ , можем тогда записать

$$\tilde{\kappa} = \frac{1}{r} \int_0^\infty x dx \left\{ \sqrt{1+l_x^2} - 1 + \tilde{U}(l(x)) - \tilde{U}(f) - \tilde{\mu}(l(x) - f) \right\} - \quad (16)$$

$$- \frac{1}{r} \int_0^r x dx \left[ \sqrt{1+m_x^2} - 1 - \tilde{U}(f) - \tilde{\mu}(m(x) - f) \right].$$

Вводя вспомогательную функцию

$$m_1(x) \equiv \begin{cases} m(x), & x \leq r, \\ f, & x > r, \end{cases}$$

можем переписать выражение (16) в более компактном виде

$$\tilde{\kappa} = \frac{1}{r} \int_0^\infty x dx \left\{ \sqrt{1+l_x^2} - \sqrt{1+m_x^2} + \tilde{U}(l(x)) - \tilde{U}(f) - \tilde{\mu}(l(x) - m_1(x)) \right\} + \frac{r\tilde{U}(f)}{2}. \quad (17)$$

Здесь мы приняли во внимание, что функции  $(\sqrt{1+m_x^2} - 1)x$  и  $(m_1(x) - f)x$  равны нулю при  $x > r$ , так что можно заменить верхний предел в интеграле от этих функций с  $r$  на  $\infty$ . Выражение (17) может быть использовано непосредственно для вычисления  $\tilde{\kappa}$ .

Получим теперь выражения для величин  $\Delta(\delta\sigma)$  и  $\partial\kappa/\partial r$ , также фигурирующих в уравнении (5). В пренебрежении зависимостью  $\sigma^{\alpha\beta}$  от размера капли величина  $\Delta(\delta\tilde{\sigma}) \equiv \Delta(\delta\sigma)/\sigma^{\alpha\beta}$  может быть выражена из равенства (14)

$$\Delta(\delta\tilde{\sigma}) = \sigma^{\alpha\beta} \left[ \tilde{U}(f) - \tilde{U}(f_0) - \tilde{\mu}f \right]. \quad (18)$$

Частную производную  $\partial\tilde{\kappa}/\partial r$  можно найти из уравнения (5) и выражения (18) с учетом соотношения  $\tilde{U}(f_0) = \cos\theta_0 - 1$ , вытекающего из уравнения Юнга (4):

$$\partial\tilde{\kappa}/\partial r = 1 - \cos\theta + \tilde{U}(f) - \tilde{\mu}f - \tilde{\kappa}/r. \quad (19)$$

Число молекул в зародыше вычисляется непосредственно как  $\nu = 2\pi n^\alpha \int_0^\infty x(l(x) - f) dx$ , учитывая что разделяющие поверхности  $\alpha\gamma$  и  $\beta\gamma$  совпадают с граничной поверхностью подложки в модели. Отметим, что эта величина отличается от «макроскопического» значения числа молекул

в зародыше, которое может быть найдено как  $2\pi n^\alpha \int_0^\infty x m(x) dx$ , вследствие наличия ненулевых поверхностных и линейных избытков – адсорбции и линейной адсорбции, которые определяют зависимость соответствующих поверхностных и линейного натяжений от химического потенциала  $\mu$ .

#### 4. Численные расчеты для модельной системы

Для расчетов был взят короткодействующий модельный межповерхностный потенциал, использованный в работе [29]:

$$\tilde{U}(h) = Ae^{-(h-1)} + Be^{-2(h-1)} + Ce^{-3(h-1)}, \quad (20)$$

соответствующий короткодействующим силам (структурным и/или электростатическим при наличии экранировки). Толщина взята в безразмерных единицах. Следуя [29], были использованы следующие значения параметров:  $A = 3,3$ ,  $B = -7,0$ ,  $C = 3,5$ . Потенциал  $\tilde{U}(h)$  изображен на рис. 2а.

Для вычисления профилей  $l(x)$  был использован метод Рунге – Кутты 4-го порядка для задачи с начальными условиями в  $x = 0$ . Задача является некорректно поставленной на интервале  $[0, \infty)$ : поведение решения вдали от начала координат чрезвычайно чувствительно к начальным условиям. На практике же мы имеем дело с ограниченным участком подложки. Кроме того, линеаризуя уравнение (8) вблизи  $l(x) = f$ , несложно показать, что искомое решение задачи выходит с мениска на «подстилающую» пленку как  $x^{-1/2} \exp[-x|\Pi'(f)|^{-1}]$ , т. е. быстро, с характерной микроскопической длиной убывания. Это позволяет решать регуляризованную задачу на конечном отрезке. Для удовлетворения граничному условию на правом конце был использован метод стрельбы. Один из вычисленных профилей  $l(x)$  и соответствующий ему профиль сравнения  $m(x)$  изображены на рис. 2б.

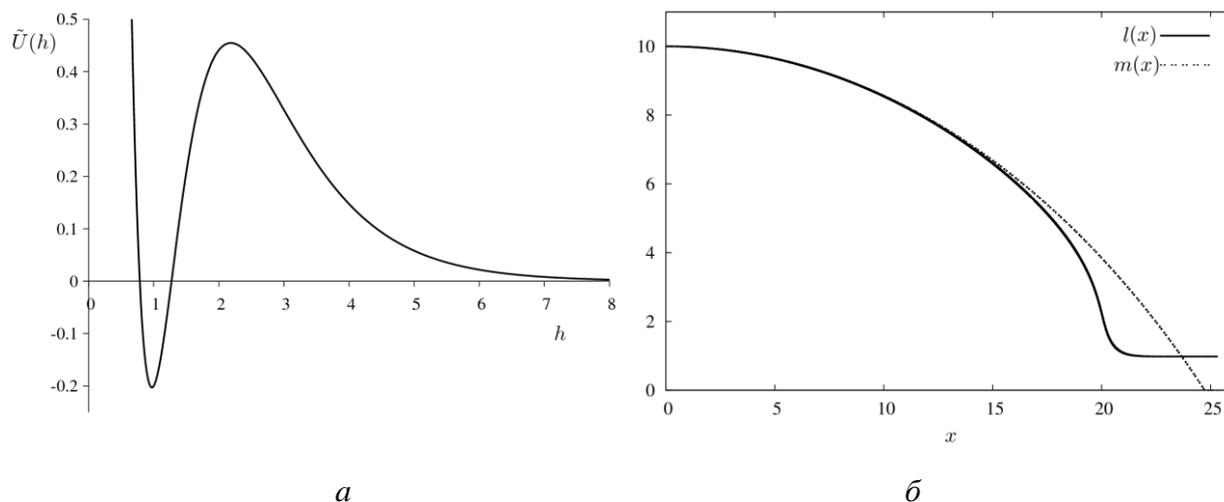


Рис. 2. (а) Модельный межповерхностный потенциал (20). (б) Вычисленный профиль капли  $l(x)$  при  $\tilde{\mu} = 0,056$  и соответствующий ему профиль сравнения  $m(x)$ .

Расчеты показывают, что для выбранного межповерхностного потенциала поправка  $\Delta(\delta\sigma)$ , обусловленная наличием подстилающей смачивающей пленки, является в несколько раз более существенной, чем традиционно считающаяся основной  $\kappa_0/r$ ! Наиболее существенна эта разница для больших капель. На рис. 3 приведены три поправки, входящие в уравнение (5):  $\kappa/r$ ,  $\Delta(\delta\sigma)$  и  $\partial\kappa/\partial r$ . Видно, что для выбранного межповерхностного потенциала линейное натяжение даже меняет знак с уменьшением размера капли. Это, очевидно, связано не с короткодействующим характером потенциала, а с его формой и определяется выбором коэффициентов. В связи со сменой знака поправка  $\kappa/r$  на определенных размерах капель даже меньше, чем  $\partial\kappa/\partial r$ . В асимптотическом пределе больших капель, однако, поправка  $\partial\kappa/\partial r$  существенно меньше, чем две другие (это видно на вставке рис. 3, где приведены эти поправки, умноженные на  $r$ ). Отсюда следует, что  $\partial\kappa/\partial r$  является поправкой второго порядка малости по кривизне  $1/r$ , что вполне ожидаемо (аргументы приведены в работе [2]), в то время как  $\kappa/r$ , и  $\Delta(\delta\sigma)$  являются поправками первого порядка по  $1/r$ .

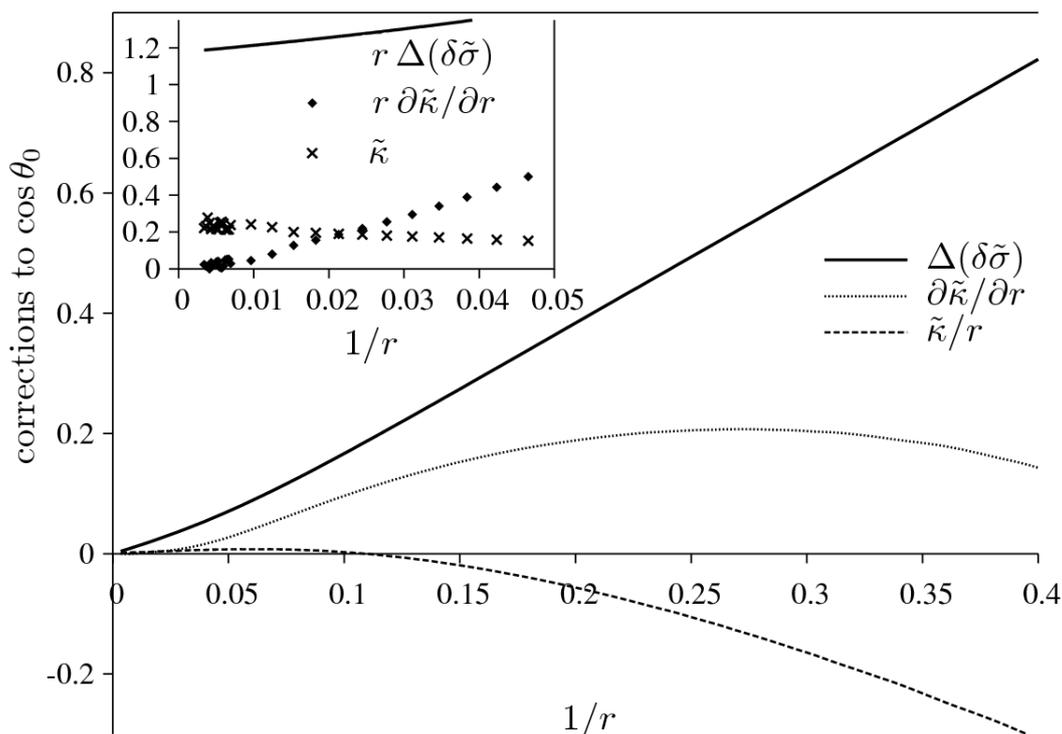


Рис. 3. Поправки к  $\cos \theta_0$ , входящие в уравнение (5), в зависимости от кривизны линии трехфазного контакта  $1/r$ , рассчитанные для межповерхностного потенциала (20). Вставка: те же поправки, умноженные на  $r$ . Видно, что  $\partial\tilde{\kappa}/\partial r$  является поправкой второго порядка малости по кривизне  $1/r$

На рис. 4 приведен график  $\cos\theta(1/r)$ , а также графики различных приближенных выражений для  $\cos\theta$  с учетом разных поправок и их комбинаций. Видно, что ни одна из них не может описывать хорошо поведение  $\cos\theta(1/r)$  на всем диапазоне размера капель. Качественно правильно описывает особенности этой кривой лишь выражение  $\cos\theta_0 + \Delta(\delta\tilde{\sigma}) - \tilde{\kappa}/r$ , что, по-видимому, связано с общей малостью отброшенной поправки  $\partial\tilde{\kappa}/\partial r$ . Однако, даже уже замена размерно-зависимого линейного натяжения  $\kappa$  на его предельное значение  $\kappa_0$  для прямой линии трехфазного контакта (или бесконечно большой капли) приводит к качественно неверному описанию для очень малых капель.

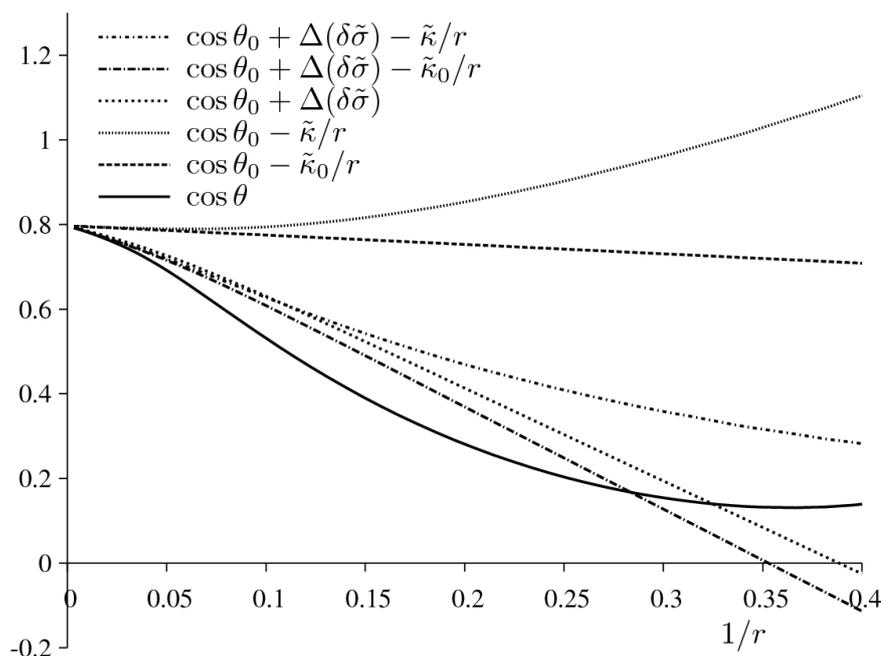


Рис. 4. График  $\cos \theta(1/r)$ , а также приближенных выражений для  $\cos \theta$  с учетом различных поправок и их комбинаций.

На рис. 5 приведен график зависимости работы образования  $W \equiv \Delta \tilde{\Omega}$  сидячей капли – зародыша новой фазы от  $\tilde{\mu}$ , вычисленной в рамках рассматриваемой модели, а также та же зависимость 1) в пренебрежении линейным натяжением и зависимостей поверхностных натяжений от химического потенциала и 2) в приближении постоянных линейного и поверхностных натяжений, т. е. с использованием уравнения (6). Более детально эти приближения обсуждаются в нашей работе [13]. Видим, что первое из приближений даже качественно неправильно описывает термодинамику нуклеации. Во втором случае правильно предсказывается наличие порогового пересыщения (максимального значения  $\tilde{\mu}$ ), однако форма предсказываемой зависимости далека от точной. Основной причиной этого, как мы уже выяснили, является неправильное предсказание зависимости краевого угла от размера капли из-за пренебрежения эффектами адсорбции (т. е. зависимостями поверхностных натяжений  $\sigma^{\alpha\gamma}$  и  $\sigma^{\beta\gamma}$  от химического потенциала  $\tilde{\mu}$ ) и зависимости линейного натяжения  $\kappa$  от кривизны контактной линии и от химического потенциала  $\tilde{\mu}$ .

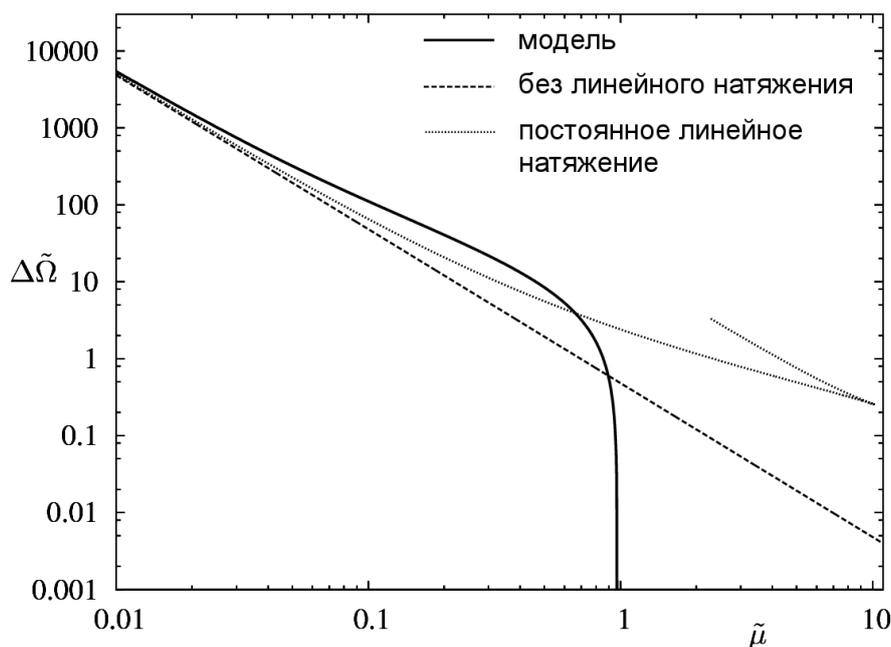


Рис. 5. Зависимость работы образования  $W \equiv \Delta\tilde{\Omega}$  критических зародышей от химического потенциала  $\tilde{\mu}$  молекул в паре, вычисленная в рамках рассматриваемой модели с потенциалом (20), а также эта же зависимость 1) в пренебрежении линейным натяжением и зависимостей поверхностных натяжений от химического потенциала и 2) в приближении постоянных линейного и поверхностных натяжений.

### Заключение

В рамках метода функционала профиля локальной толщины пленки для модельного межповерхностного потенциала были вычислены профили малых сидячих капель — критических зародышей при конденсации пересыщенного пара на частично смачиваемой поверхности. Проведенное численное исследование их геометрических и термодинамических характеристик показало, что для столь малых капель, как критические зародыши, в обобщенном уравнении Юнга для краевого угла недостаточно одного лишь учета линейного натяжения линии трехфазного контакта. Наличие прекурсорной смачивающей пленки приводит к тому, что поверхностное натяжение равновесной поверхности твердое тело — пар зависит от пересыщения пара (химического потенциала пара). Вычисления показывают, что влияние этой зависимости на величину краевого угла необходимо учитывать уже в главном порядке по кривизне линии трехфазного контакта совместно с эффектом линейного натяжения. Кроме того, для малых капель, какими являются зародыши жидкой фазы, необходимо учитывать размерную зависимость линейного натяжения от величины капли через зависимость от значения химического потенциала молекул конденсата и от кривизны линии трехфазного контакта.

*Работа выполнена при поддержке программы «Проведение фундаментальных исследований по приоритетным направлениям Программы развития СПбГУ» (проект 0.37.138.2011). Д. В. Татьянаенко благодарит Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 11-03-00964-а)*

### **Библиографический список**

1. *Русанов, А. И.* К теории смачивания упругодеформируемых тел. 5. Сведение эффектов деформации к линейному натяжению / А. И. Русанов // Коллоид. журн. – 1977. – Т. 39. – № 4. – С. 704–710.
2. *Rusanov, A. I.* The line tension and the generalized Young equation: the choice of dividing surface // A. I. Rusanov, A. K. Shchekin, D. V. Tatyanyenko // Colloids Surf. A – 2004. – Vol. 250. – No. 1–3. – P. 263–268.
3. *Веселовский, В. С.* Прилипание пузырьков к твердым поверхностям / В. С. Веселовский, В. Н. Перцов // Журн. физ. химии – 1936. – Т. 8. – № 2. – С. 245.
4. *Щербаков, Л. М.* О влиянии энергии периметра смачивания на краевые условия / Л. М. Щербаков, П. П. Рязанцев // Исследования в области поверхностных сил: сборник докладов на Второй конференции по поверхностным силам / под ред. Б. В. Дерягина. – М.: Наука, 1964. – С. 26–28.
5. *Amirfazli, A.* Status of the three-phase line tension / A. Amirfazli, A.W. Neumann // Adv. Colloid Interface Sci. – 2004. – Vol. 110. – No. 3. – P. 121–141.
6. *Pompe, T.* Three-Phase Contact Line Energetics from Nanoscale Liquid Surface Topographies / T. Pompe, S. Herminghaus // Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 85. – No. 9. – P. 1930–1933.
7. *Herminghaus, S.* Scanning force microscopy investigation of liquid structures and its application to fundamental wetting research / S. Herminghaus, T. Pompe, A. Fery // J. Adhesion Sci. Technol. – 2000 – Vol. 14. – No. 14. – P. 1761–1782.
8. *Seeman, R.* Polystyrene nanodroplets / R. Seeman, K. Jacobs, R. Blossey // J. Phys.: Condens. Matter – 2001. – Vol. 13. – No. 21. – P. 4915–4923.
9. *Checco, A.* Nonlinear Dependence of the Contact Angle of Nanodroplets on Contact Line Curvature / A. Checco, P. Guenoun, J. Daillant // Phys. Rev. Lett. – 2003. – Vol. 91. – No. 18. – P. 186101-1–186101-4.
10. *Checco, A.* Nanoscale Wettability of Self-Assembled Monolayers Investigated by Noncontact Atomic Force Microscopy / A. Checco, H. Schollmeyer, J. Daillant, P. Guenoun, R. Boukherroub // Langmuir – 2006. – Vol. 22. – No. 1. P. 116–126.
11. *Berg, J. K.* Impact of Negative Line Tension on the Shape of Nanometer-Size Sessile Droplets / J. K. Berg, C. M. Weber, H. Riegler // Phys. Rev. Lett. – 2010. – Vol. 105. – No. 7. – P. 076103-1–076103-4.
12. *Auer, S.* Line Tension Controls Wall-Induced Crystal Nucleation in Hard-Sphere Colloids / S. Auer, D. Frenkel // Phys. Rev. Lett. – 2003. – Vol. 91. – No. 1. – P. 015703-1–015703-4.
13. *Татьянаенко, Д. В.* Малые капли при нуклеации на частично смачиваемой подложке: линейное натяжение и адсорбция / Д. В. Татьянаенко, А. К. Щёкин // Физико-химические аспекты изучения нанокластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей ред. В. М. Самсонова, Н. Ю. Сдобнякова – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2009. Вып. 1. – 2009. – ISBN 978-5-7609-0560-4. – С. 116–129.
14. *Xia, Y.* Soft Lithography / Y. Xia, G. M. Whitesides // Annu. Rev. Mater. Sci. – 1998. – Vol. 28 – P. 153–184.

15. Meister, A. Nanodispenser for attoliter volume deposition using atomic force microscopy probes modified by focused-ion-beam milling / A. Meister, M. Liley, J. Brugger, R. Pugin, H. Heinzelmann // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 85. – No. 25. – P. 6260–6262.
16. Squires, T. M. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale / T. M. Squires, S. R. Quake // *Rev. Mod. Phys.* – 2005. – Vol. 77. – No. 3. – P. 977–1026.
17. Eijkel, J. C. T. Nanofluidics: what is it and what can we expect from it? / J. C. T. Eijkel, A. van den Berg // *Microfluid. Nanofluid.* – 2005. – Vol. 1. – No. 3. – P. 249–267.
18. Schimmele, L. Line tension and the shape of nanodroplets / L. Schimmele, S. Dietrich // *Eur. Phys. J. E* – 2009. – Vol. 30. – No. 4. – P. 427–430.
19. Rusanov, A. I. On the thermodynamics of deformable solid surfaces / A. I. Rusanov // *J. Colloid Interface Sci.* – 1978. – Vol. 63. – No. 2. – P. 330–345.
20. Русанов, А. И. Термодинамические основы механохимии / А. И. Русанов – СПб: Наука, 2006. – 221 с., 19 ил. – ISBN 5-02-025111-9.
21. Дерягин, Б. В. К вопросу об определении понятия и величины расклинивающего давления и его роли в статике и кинетике тонких слоев жидкостей / Б. В. Дерягин // *Коллоид. журн.* – 1955. – Т. 17. – № 3. – С. 207–214.
22. Дерягин, Б. В. Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер – М.: Наука, 1985. – 398 с.
23. Щёкин, А. К. Термодинамика нуклеации на нерастворимых макроскопических ядрах / А. К. Щёкин, Ф. М. Куни, Д. В. Татьянаенко – С.-Петербург: Издательство СПбГУ, 2002. – 52 с.
24. Ward, C. A. Effect of Contact Line Curvature on Solid-Fluid Surface Tensions Without Line Tension / C. A. Ward and Jiyu Wu // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol. 100. – No. 25. – P. 256103-1–256103-4.
25. Дерягин, Б. В. Исследования поверхностной конденсации и адсорбции паров вблизи насыщения оптическим микрополяризационным методом. II / Б. В. Дерягин, З. М. Зорин // *Журн. физ. химии* – 1955. – Т. 29. – № 10. – С. 1755–1770.
26. Dobbs, H. T. Line tension at wetting: interface displacement model beyond the gradient-squared approximation / H. T. Dobbs, J. O. Indekeu // *Physica A* – 1993. – Vol. 201. – No. 4. – P. 457–481.
27. Sluckin, T. J. Nucleation by supersaturated partially wetting films / T. J. Sluckin // *J. Phys. Chem.* – 1982. – Vol. 86. – No. 21. – P. 4089–4091.
28. Nakanishi, H. Surface spinodals and extended wetting in fluids and polymer solutions / H. Nakanishi, P. Pincus // *J. Chem. Phys.* – 1983. – Vol. 79. – No. 2. – P. 997–1003.
29. Dobbs, H. T. The modified Young's equation for the contact angle of a small sessile droplet from an interface displacement model / H. T. Dobbs // *Int. J. Mod. Phys. B* – 1999. – Vol. 13. – No. 27. – P. 3255–3259.

**СОДЕРЖАНИЕ**

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
<i>Л. Ю. Аммон</i>	
Моделирование процесса синтеза наноразмерных пленок	5
<i>Е.В. Галичина, Д.В. Спирин, В.Н. Удодов</i>	
Характеристики фазового перехода в магнитных низкоразмерных материалах	10
<i>Е.А. Дудник, Д.В. Дудник, М.А. Скоробогатов, С.А. Черненко</i>	
Исследование влияния атомного упорядочения на особенности формирования наноструктуры сплава	18
<i>В.В. Зубков, П.В. Комаров</i>	
Моделирование структуры ультратонкого слоя дихлорметана на твердой подложке методами функционала плотности и молекулярной динамики	25
<i>В.В. Измайлов, М.В. Новоселова</i>	
Исследование электрического разрушения поверхностных плёнок на электроконтактных материалах	38
<i>А.З. Кашиев, А.Г. Мозговой, М.Х. Понежев, В.А. Созаев</i>	
Влияние щелочных, щелочноземельных и адгезионно-активных элементов на поверхностное натяжение свинца, олова и индия	44
<i>Б.И. Кидяров</i>	
Ожидаемое и реальное предельное переохлаждение расплавов элементов	64
<i>Д.А. Ким, Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов</i>	
Исследование наноразмерных плёночных структур на основе кремния эллипсометрическим методом	70
<i>Е.П. Лаюров, В.Н. Удодов</i>	
Влияние энергетических параметров взаимодействия изинговского наномангнетика на порог одномерного протекания при наличии магнитного поля	81
<i>О.Д. Линников</i>	
Соотношение между энергиями активации процессов зарождения и роста кристаллов в классической теории нуклеации при учёте сольватации частиц кристаллизующегося вещества в растворе	88
<i>М.Н. Магомедов</i>	
О теплоте плавления для наночастицы	96
<i>В.В. Набиулин, А.В. Твардовский, А.А. Фомкин, А.В. Школин</i>	
Волновая сорбострикция рекуперационного углеродного адсорбента AP-B при взаимодействии с парами углеводородов	106
<i>Г.Г. Петрик</i>	
Об однопараметрическом семействе уравнений состояния с реалистичными значениями критического фактора сжимаемости	112
<i>В. М. Самсонов</i>	
Может ли поверхностное натяжение быть отрицательным?	119
<i>Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулев, Д.Н. Соколов</i>	
Получение 3-d изображений нанопокрытия золота на слюде	126
<i>Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров</i>	
Изучение нанокластеров меди в процессе плавления и кристаллизации	129
<i>В.А. Хашиин, В.М. Самсонов</i>	
Расчет плотности и удельной полной поверхностной энергии малых капель простого флюида с использованием метода самогласованного поля	139

---

*Э.А.Ачеева, В.Н.Гринюк*

Оптимизированные сверхтонкие нанопокрyтия для применения в конструкциях микроканальных структур фотоэлектронных приборов

145

---

*Д.В. Татьянаенко, А.К. Щёкин*

Зависимость линейного натяжения и краевого угла сидячей капли от размера капли

149

---

# **ДЛЯ ЗАМЕТОК**

---

*Научное издание*

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

**МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ**

**выпуск 2**

*Печатается с оригиналов авторов*

Технический редактор А.В. Жильцов  
Подписано в печать 09.12.2010. Формат 60 × 84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Усл. печ. л. 10,5. Тираж 100 экз. Заказ № 517.  
Тверской государственный университет  
Редакционно-издательское управление  
Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.  
Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.