

*На правах рукописи*



**Арефьева Людмила Павловна**

**МЕЖФАЗНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
НАНОКРИСТАЛЛОВ И ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ГРАНИЦАХ С  
ВАКУУМОМ, РАСПЛАВОМ И ПОЛЯРНОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ  
ЖИДКОСТЬЮ**

Специальность: 1.3.8 - Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Ростов-на-Дону - 2021

« »

:  
- , ,  
« - .  
. . . »,

:  
, , « -  
. . . .  
»,

, - , -  
«  
»,

- , ,  
«  
. . . » . ,

«  
», . - -

«22» 2022 16<sup>00</sup>  
24.2.320.03,

», : 350040, . , . «  
, 149.

350040, . , . , 149

<https://kubsu.ru/node/2519>.

« » января 2022 .



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В последние десятилетия в связи с быстрым развитием нанотехнологий значительно возрос интерес к исследованию энергетических и силовых характеристик поверхности металлов и сплавов (поверхностной энергии (ПЭ) и работы выхода электрона (РВЭ)) и их размерных и концентрационных зависимостей. Знание величины ПЭ металлов и сплавов и влияние на нее размера, состава и свойств контактирующих фаз, температуры, приложенных напряжений и полей позволяет прогнозировать поведение металлических материалов в заданных условиях эксплуатации, разрабатывать новые и совершенствовать имеющиеся технологии получения сплавов, сварки и пайки разнородных материалов, управлять трибологическими процессами. Поверхностная энергия тесно связана с механическими свойствами материалов, такими, как прочность, пластичность.

Работа выхода электрона является структурно-чувствительной характеристикой металлического материала и зависит от его состава, что позволяет использовать ее в методах неразрушающего контроля качества поверхности, например, при диагностике трения и износа деталей машин.

Исследуемые в работе металлы и сплавы на их основе представляют практическую ценность в различных отраслях промышленности и научных исследованиях. Например, металлы родий, палладий, рутений и осмий применяются в высокотехнологичных областях техники, легкие актиниды в энергетике и, в перспективе, в качестве источника нуклидов платиновой группы, а также щелочных, щелочноземельных и переходных (молибден, ниобий, цирконий, технеций) металлов. В связи с этим необходимы методы оценки и знание закономерностей изменения поверхностных свойств этих металлов в различных условиях существования и эксплуатации.

Для наночастиц и тонких пленок металлов характерны дискретная структура энергетических уровней и большая величина отношения количества поверхностных атомов к количеству объемных, благодаря чему они обладают физическими и химическими свойствами, в том числе поверхностными, значительно отличающимися от аналогичных свойств макротел. Существенная зависимость свойств металлических нанокристаллов и тонких пленок от методов и технологических условий получения, а также способов стабилизации, позволяет изменять различные свойства в широких пределах, что открывает возможности для весьма разнообразного применения. При малом размере кристаллов стабильнее фазы с более низкой ПЭ. Поэтому расчеты ПЭ мелкодисперсных фаз являются актуальными при оценке условий формирования покрытий на основе металлов, имеющих несколько кристаллических модификаций.

Для веществ в жидком состоянии разработаны достаточно точные методы определения поверхностного натяжения (ПН), получены надежные значения почти для всех металлов, для двойных и тройных сплавов щелочных и *p*-металлов. Большой вклад в развитие методов измерения ПН жидкости и совершенствования методик обработки экспериментальных данных сделан отечественными исследователями П.А. Ребиндером, В.К. Семенченко, А.И. Русановым, Л.М. Щербаковым, Н.А. Ватолиным, Е.Д. Щукиным, В.Н. Еременко, Ю.В. Найдичем, С.Н. Задумкиным, С.И. Попелем, Х.Б. Хоконовым, Б.Б. Алчагировым и другими. Для веществ в твердом состоянии также разработано большое количество методов измерения ПН и ПЭ (см. Я.Е. Гегузин и Н.Н. Овчаренко, 1962, А.И. Русанов, 1967, 1994, Х.Б. Хоконов, 1974). Однако каждый из этих методов имеет ограничения, не позволяющие проводить измерения для различных классов твердых тел в широком температурном интервале и исследовать размерную и ориентационную зависимость ПЭ.

Существует несколько экспериментальных методов измерения межфазной энергии (МЭ) или межфазного натяжения (МН) кристаллов на границе с собственным расплавом в

опытах по переохлаждению расплава, по понижению температуры плавления частиц малых размеров, по двугранному углу и форме малоугловой границы зерен, в рамках молекулярной динамики (МД). Данные, полученные указанными методами, имеют значительное расхождение.

В отличие от ПЭ поли- и монокристаллов, РВЭ металлов относительно несложно измерить. Современные экспериментальные методики определения РВЭ используются при диагностике состояния поверхности, подвергшейся различным воздействиям. В работах Г.Н. Шуппе была установлена связь между величинами РВЭ, ПЭ и плотностью упаковки кристаллических граней.

Получение композиционных материалов и изучение их свойств является приоритетным направлением развития материаловедения. Однако, экспериментального материала по явлению смачивания и анизотропии МЭ на границе твердых фаз, на сегодняшний день накоплено немного (см. W.L. Winterbottom, В.Е. Sundquist, J.C. Heyraud и J.J. Metois). Межфазная энергия границы фаз и эффективный контактный угол в твердой системе являются фундаментальными параметрами при исследовании смачивания и используются в уравнении Дюпре-Юнга для оценки термодинамической работы адгезии твердых поверхностей. Поэтому имеется необходимость в разработке методики экспериментального определения указанных величин и их размерных и ориентационных зависимостей, пригодной для работы с образцами, полученными разными способами.

Все вышесказанное обуславливает актуальность темы диссертационной работы.

**Цель работы** заключается в разработке на базе электронно-статистической теории металлов Френкеля-Гамбоша-Задумкина обобщенного метода определения размерной, концентрационной, температурной и ориентационной зависимостей поверхностной и межфазной энергий переходных металлов и сплавов на границах с вакуумом, расплавом, полярной диэлектрической жидкостью, а также ориентационной и температурной зависимостей РВЭ; разработке экспериментального метода исследования анизотропии ПЭ, МЭ и эффективного контактного угла смачивания в твердой системе «металлсодержащая частица-подложка».

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Обобщить и модифицировать электронно-статистическую теорию металлов Френкеля-Гамбоша-Задумкина с учетом осцилляционного, поляризационного и дисперсионного взаимодействия для расчета размерной, концентрационной, температурной и ориентационной зависимостей ПЭ и МЭ тонких пленок и наночастиц переходных металлов и сплавов на границах с вакуумом и расплавом.
2. В рамках разработанного метода на основе теории Онзагера-Кирквуда-Фрелиха получить выражение для деформационной энергии поляризации ячеек Вигнера-Зейтца металлов на границе с полярными органическими диэлектриками, исследовать зависимости МЭ граней тонких пленок и нанокристаллов переходного металла на границе с полярными диэлектриками от линейных размеров твердой и жидкой фаз, диэлектрической проницаемости жидкости и ориентации граней.
3. В рамках модифицированной теории Френкеля-Гамбоша-Задумкина (МТФГЗ) получить выражения для связи между ПЭ и РВЭ граней макрокристаллов и исследовать зависимости РВЭ и ПЭ переходных металлов от ориентации граней, температуры и типа кристаллической структуры.
4. На базе анализа равновесной формы кристалла на подложке разработать и апробировать экспериментальный метод исследования анизотропии эффективного контактного угла смачивания и относительных значений МЭ и ПЭ в твердой системе металлсодержащая частица-плоская подложка.

### **Научная новизна полученных результатов.**

Научная новизна основных результатов и выводов заключается в том, что:

- 1) В области фундаментальных исследований выполнено развитие теории Френкеля-Гамбоша-Задумкина поверхностной энергии макрокристаллов простых металлов с учетом вкладов осцилляционного, дисперсионного и поляризационного взаимодействий и термических эффектов, что позволило существенно расширить горизонт применимости теории к таким объектам как тонкие пленки и наночастицы переходных металлов для расчета МЭ граней на границе с вакуумом, собственным и несобственным расплавом, полярным диэлектриком. Развитая теоретическая модель включает также влияние полиморфных превращений на анизотропию ПЭ металлов с кристаллическими решетками разных типов.
- 2) Впервые получены многопараметрические зависимости ПЭ граней тонких пленок и макрокристаллов сплавов переходных металлов от ориентации граней, концентрации компонентов и температуры, а также влияние на ПЭ одноосной деформации при растяжении и сжатии.
- 3) Предложен новый полуэмпирический метод расчета энергии связи кристаллов сплавов на основе переходных металлов, использующий данные о теплоте смешения твердых растворов.
- 4) На базе разработанного метода впервые получены выражения и проведены исследования изменения МЭ граней наночастиц сплавов переходных металлов на границе с собственным и несобственным расплавом при изменении размеров контактирующих фаз, скачка плотности на границе и температуры.
- 5) Впервые в рамках разработанного метода получено выражение для поляризационного вклада в МЭ граней тонких пленок и нанокристаллов металлов на границе с полярной диэлектрической средой и исследовано поведение МЭ переходного металла при изменении размеров твердой и жидкой фаз.
- 6) Впервые в рамках МТФГЗ получена аналитическая связь между анизотропией ПЭ и РВЭ, позволяющая корректно передать ориентационную и температурную зависимости РВЭ переходных металлов с разными типами кристаллической структуры.
- 7) Впервые разработан экспериментальный метод исследования анизотропии ПЭ, МЭ и эффективного контактного угла на границе частица-подложка, опирающийся на данные о геометрических характеристиках частиц поверхности, полученных АСМ.

**Методология и методы исследования.** Методологической основой диссертационной работы являются труды отечественных и зарубежных ученых в области исследований силовых и энергетических характеристик поверхности металлических систем на границах контакта с различными средами, их размерных, концентрационных и ориентационных зависимостей.

При выполнении работы применялись стандартные, общепринятые методы исследования. Для определения морфологии поверхности исследуемых объектов использовался современный высокотехнологичный метод АСМ. Все теоретические оценки выполнены с помощью прикладной программы *Mathematica 5.0*. Математическая обработка экспериментальных данных и графическое представление результатов теоретических и экспериментальных исследований выполнены с помощью программ *Origin Pro v8.5.1*, *Microsoft Office Excel 2003* для *Windows*.

**Теоретическая и практическая значимость работы** заключается в следующем. Развитая теория поверхностных характеристик металлов позволяет рассчитать значения ПЭ тонких пленок и макрокристаллов металлов и сплавов, МЭ металлов и сплавов на границе с собственным и несобственным расплавом, а также с полярной органической жидкостью, определить размерную, концентрационную, ориентационную и температурную зависимости ПЭ и МЭ металлических трех-, двух- и нульмерных систем; установить связь между ПЭ и РВЭ граней металлических кристаллов и определить анизотропию РВЭ, предсказать

зависимость МЭ металлических тонких пленок и нанокристаллов от диэлектрической проницаемости и изомеризации полярных органических жидкостей.

Предложенный экспериментальный метод позволил описать анизотропию ПЭ, МЭ и эффективного контактного угла смачивания в твердой системе металлическая частица-подложка.

Разработанная теория может в дальнейшем применяться для оптимизации технологии получения металлических наночастиц в неводных средах, стабилизации пленок и частиц, для оценки температуры фазовых переходов и построения фазовых диаграмм биметаллических наносистем, анализе процессов гомо- и гетерогенной кристаллизации, учета влияния автоадсорбции и сегрегации в сплавах разного состава, в том числе с различными типами кристаллических структур. Предложенный оригинальный метод экспериментального исследования анизотропии МЭ и смачивания твердых систем универсален, использует высокоточный метод визуализации особенностей поверхности и его можно использовать не только для металлосодержащих систем, но и для полупроводниковых. Некоторые результаты диссертационной работы используются автором в учебном процессе при чтении специальных курсов.

#### **Основные научные положения, выносимые на защиту.**

1. Разработанный в рамках электронно-статистической теории метод расчета межфазной энергии учитывает дисперсионное взаимодействие ячеек Вигнера-Зейтца, поляризацию ионов поверхности и термические эффекты, что позволяет описать размерную, концентрационную, ориентационную и температурную зависимости ПЭ и МЭ тонких пленок и нанокристаллов сплавов на основе переходных металлов на границах с разными средами.

2. Расчеты, проведенные МТФГЗ, показывают, что ПЭ тонких пленок сплавов с неограниченной растворимостью компонентов линейно зависит от концентрации. Учет температурного, поляризационного и дисперсионного вкладов в ПЭ улучшает согласие с экспериментальными данными для островковых пленок и поликристаллов.

3. Одноосное удлинение и сжатие в пределах упругой деформации приводит к линейному изменению величины ПЭ граней макрокристаллов и тонких пленок переходных металлов. Величины изменения удельной ПЭ граней металлических тонких пленок и макрокристаллов с ОЦК и ГЦК структурами при деформациях растяжения и сжатия не одинаковы. Сжатие больше влияет на ПЭ граней. Одноосная деформация не оказывает влияние на характер размерной зависимости ПЭ граней.

4. Оригинальный полуэмпирический метод расчета энергии связи кристаллической решетки сплавов адекватно передает зависимость энергии связи от концентрации компонентов в неидеальных твердых растворах замещения на основе переходных металлов.

5. Размерная зависимость МЭ граней нанокристаллов переходных металлов и их сплавов на границе с собственным расплавом нелинейна, с увеличением размера кристалла увеличивается по полиномиальной функции шестого порядка. Аппроксимация размерной зависимости МЭ граней позволяет получить критический размер зародыша. Изменение размеров нанокристалла практически не влияет на ориентационную зависимость МЭ. При одновременном увеличении размеров кристалла и уменьшении толщины слоя расплава на кривой размерной зависимости появляется максимум.

6. Межфазная энергия макро- и нанокристаллов переходных металлов зависит от скачка плотности на границе фаз. Величина МЭ граней макро- и нанокристаллов минимальна при контакте с собственным расплавом. Несобственные расплавы, контактирующие с твердой фазой в интервале сосуществования частицы и расплава, значительно снижают МЭ граней переходных металлов и увеличивают ее анизотропию.

Увеличение размеров твердой фазы приводит к существенному изменению вида кривой зависимости МЭ от скачка плотности.

7. Наличие ограниченного слоя диэлектрической жидкости на границе твердой фазы приводит к значительному снижению МЭ граней по сравнению с известными экспериментальными данными для моно- и поликристаллов на границе с вакуумом. Увеличение размеров твердой металлической фазы вызывает уменьшение МЭ граней, а увеличение слоя диэлектрика – ее увеличение. С увеличением диэлектрической проницаемости значения МЭ граней линейно уменьшаются и анизотропия МЭ сглаживается. Для кобальта наиболее эффективным ПАВ из диолов является 1,2-этандиол.

8. Выражение, связывающее величину работы выхода электрона с поверхностной энергией граней, позволяет исследовать ориентационную и температурную зависимости РВЭ *d*- и *f*-металлов. При фазовой перекристаллизации РВЭ плотноупакованных граней изменяется скачкообразно. Наибольшие значения РВЭ граней соответствуют наименьшим значениям ПЭ и характерны для плотноупакованных граней и структур. Температурный коэффициент РВЭ граней положителен и мал, порядка  $10^{-7}$ - $10^{-5}$  эВ/К. Зависимость РВЭ от температуры нелинейна, монотонна и мала.

9. Разработан и апробирован экспериментальный метод оценки анизотропии эффективного контактного угла смачивания и относительных значений ПЭ и МЭ на границе частица-плоская подложка по данным геометрических характеристиках частиц, полученных АСМ. Установлено, что в пяти исследованных системах наблюдается явление неполного смачивания, анизотропия эффективного контактного угла и относительной МЭ. Максимальные значения эффективных контактных углов в системе частицы кобальта, стабилизированные 1,2-этандиолом, - подложка Si(100), следовательно, данная система наиболее лиофобна и частицы кобальта стабильны.

**Степень достоверности результатов.** Результаты диссертационной работы получены с использованием хорошо обоснованных методов физики межфазных явлений. Достоверность полученных аналитически выражений обеспечивается выбором строгой модели и корректностью математических построений. Достоверность результатов расчетов подтверждается использованием в качестве исходного материала экспериментальных данных, полученных при помощи надежных современных методов измерений, сравнением полученных значений с известными экспериментальными данными и отсутствием противоречия достоверно установленным научным фактам. Достоверность результатов экспериментов подтверждается применением стандартных методов исследования и статистической обработки полученных данных, использованием современных поверенных приборов и оборудования, имеющих установленный предел отклонений.

**Личный вклад автора в получение научных результатов, изложенных в диссертации.** Диссертация представляет итог самостоятельной работы автора, обобщающий полученные им и в соавторстве с коллегами результаты. Автору принадлежат выбор направления исследований, постановка задач и методов их решения, обобщение основных полученных результатов. Приведенные в диссертационной работе основные результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. В обсуждении большинства вопросов по теме диссертации и интерпретации результатов выполненной работы принимал участие научный консультант доцент Шебзухова И.Г.. Соавторы принимали участие в проведении экспериментов, обсуждении постановки некоторых задач и полученных результатов. Автор принимал участие в подготовке научных публикаций и представлении результатов работы на научных конференциях.

**Апробация результатов.** Основные результаты диссертации докладывались на I, II и III Международном междисциплинарном симпозиуме «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» (Ростов-на-Дону – п. Лоо, 2008, 2010 г., Ростов-на-Дону – п. Южный, 2014

г.), I Международном междисциплинарном симпозиуме «Термодинамика неупорядоченных сред и пьезоматериалов» (Пятигорск, 2009 г.), XIV, XVI и XVII Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Уфа, 2008 г., Волгоград, 2010 г., Екатеринбург, 2011 г.), I Международном междисциплинарном симпозиуме «Кристаллография фазовых переходов при высоких давлениях и температурах» (Ростов-на-Дону-п. Лоо, 2011 г.); II Международном междисциплинарном симпозиуме «Плавление, кристаллизация металлов и оксидов», (Ростов-на-Дону-п. Лоо, 2009 г.); I, II, III, VI и VII Международном междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы», (Ростов-на-Дону – п. Лоо, 2011, 2012 г., Нальчик – Ростов-на-Дону – Туапсе, 2013, 2016, 2017 г.); III и VI ежегодной научно-практической конференции СКФУ «Университетская наука - региону», (Ставрополь, 2015, 2016 г.) 18-ом Международном междисциплинарном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах», (Ростов-на-Дону – п. Южный, 2015 г.); Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения (Москва, 2008, 2017, 2018 г.); 14-ой, 16-ой международной научно-технической конференции «Динамика технических систем» (Ростов-на-Дону, 2018, 2020 г.).

**Публикации.** Автором опубликовано 80 научных работ, из них по материалам диссертации 60 работ: 17 статей в журналах, индексируемых в международных наукометрических базах данных Scopus, Web of Science, и 13 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, индексируемых в РИНЦ – 30, в том числе 18 – в сборниках конференций.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа изложена на 326 страницах, содержит 175 рисунков и 27 таблиц. Она состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений, списка литературы из 445 наименований и 7 приложений.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность и цель выбранного направления исследований, освещена научная новизна, представлены основные положения, выносимые на защиту, описана структура диссертации, раскрыта практическая ценность полученных результатов.

**В первой главе** проведен обзор методов измерения и расчета ПЭ и МЭ металлов и сплавов, позволяющих оценить их ориентационную, температурную и размерную зависимости на разных границах фаз, проанализированы результаты расчетов и измерения ПЭ и МЭ моно- и поликристаллов, тонких пленок и нанокристаллов металлов разных групп на границах с вакуумом, собственным расплавом и диэлектрической средой, проанализированы экспериментальные работы по исследованию анизотропии ПЭ, МЭ и эффективного контактного угла в системе «твердая частица-подложка», проведен анализ теоретических результатов по оценке анизотропии РВЭ металлов и ее связи с анизотропией ПЭ. Показано, что данные по ПЭ и МЭ, полученные разными методами, имеют значительный разброс. Большинство экспериментальных методов измерения ПЭ или ПН имеют существенные ограничения, связанные с температурным интервалом измерений, формой и размерами образцов, свойствами материала. Установление соотношения между величинами ПЭ и РВЭ монокристалла является важной задачей, решение которой поможет заменить технически сложное измерение ПЭ кристаллов на измерение РВЭ металлических поверхностей. Анизотропии ПЭ, МЭ и эффективного контактного угла в системе кристалл-подложка изучены лишь для нескольких систем. Исследование этих величин базируется или на моделировании равновесной формы кристалла (РФК) с учетом наличия подложки, или на изучении РФК с помощью методов микроскопии.

**Во второй главе** на основании МТФГЗ получены выражения для расчета ПЭ граней тонких пленок *d*- и *f*-металлов и их сплавов с ОЦК, ГЦК и ГПУ структурами, в том числе, выражения для координаты границы электронейтральности (Гиббса), внутреннего, внешнего

и температурного вкладов в ПЭ граней, поправок на дисперсионное взаимодействие  $s$ -сфер и поляризацию поверхностных ионов металлов. На основании термодинамической модели получено выражение для энергии связи кристаллической решетки сплавов  $d$ - и  $f$ -металлов. Показано, что развитый метод расчета ПЭ хорошо передает концентрационную, ориентационную и температурную зависимости ПЭ тонких пленок  $d$ - и  $f$ -металлов. Модифицированная теория Френкеля-Гамбоша-Задумкина применена для оценки влияния упругой одноосной деформации на ПЭ граней макрокристаллов и тонких пленок  $d$ -металлов.

Рассмотрим металлическую пленку толщиной  $h=2H$ . Примем изотропную модель металла, в которой положительные ионы погружены в электронную жидкость, то есть будем считать, что в конденсированном состоянии валентные электроны металла образуют однородную жидкость, положительный заряд атомных остовов размещен в узлах кристаллической решетки. Плоская граница грань металлической тонкой пленки – вакуум имеет координату  $x=0$ . То есть физическая поверхность проводится касательно к поверхностным ионам металла так, чтобы все положительные ионы целиком относились к внутренней области, занятой решеткой.

Электронную плотность  $\rho(x)$  и потенциал  $V(x)$  вблизи границы металлическая пленка – вакуум находим из уравнения ТФ для внутренней и внешней областей системы:

$$V''(x) = 4\pi e[\rho(x) - v_+(x)] = 4\pi e\gamma(V^{3/2}(x) - V_H^{3/2}) \quad \text{при } -H < x < 0, \quad (1)$$

$$V''(x) = 4\pi e\rho(x) = 4\pi e\gamma V^{3/2}(x) \quad \text{при } x > 0, \quad (2)$$

где  $v_+(x) = \rho(H)$  – плотность распределения положительного заряда ионов в металлической пленке,  $\rho(x)$  – плотность электронного газа,  $\gamma = 2^{3/2}/3\pi^2 e^2 a_0$ ,  $a_0$  – радиус первой боровской орбиты атома водорода,  $eV_H = (5/3)k_k \rho^{2/3}(H)$  – энергия Ферми плоскости, проходящей через середину тонкой пленки,  $k_k = (3/\pi)^{2/3}(3\pi^2 \hbar^2/10m)$ ,  $e$  и  $m$  – заряд и масса электрона,  $\hbar$  – постоянная Планка.

Условия непрерывности  $V$  и  $V'$  сшивают (1) и (2) поверхности  $x=0$ . Кроме того,  $V(+\infty) = 0$  и  $V(-H) = V_H$ , а  $V'_x(+\infty) = V'_x(-H) = 0$ . Уравнения (1) и (2) приводятся к безразмерному виду с помощью линейного параметра  $s^* = (3\pi/2^{7/2})^{1/2}(e/a_0 V_H)^{1/4} a_0 = \xi s$ , ( $s^2 4\pi e\gamma V_i^{1/2} = 1$ ,  $\xi$  – вариационный параметр, учитывающий обменное взаимодействие,  $V_i$  – потенциал бесконечного металла). Решение безразмерных уравнений ТФ с указанными граничными условиями дает выражения для электронной плотности и потенциала

$$\rho(x) = \rho(H)\chi^{3/2}(\zeta) = \lambda\rho(\infty)\chi^{3/2}(\zeta), \quad (3)$$

$$V(x) = V_H\chi(\zeta) = \lambda V_i\chi(\zeta), \quad (4)$$

где  $\chi(\zeta) = V(x)/V_i$  – безразмерный потенциал,  $\zeta = x/s^*$  – безразмерная координата,  $\zeta_H = H/s^*$ ,  $V_H = \lambda^{2/3}V_i$ ,  $\rho(H) = \lambda\rho(\infty)$ ,  $\rho(\infty) = z/\Omega$  – электронная плотность бесконечного металла,  $z$  – среднее число свободных электронов на атом металла,  $\Omega$  – объем ячейки Вигнера-Зейтца (ВЗ). Безразмерный коэффициент  $\lambda$  находится из закона сохранения электронного заряда на границе:

$$\zeta_H(1 - \delta) = \lambda \int_{-\zeta_H}^0 \chi_i^{3/2}(\zeta) d\zeta + \int_0^\infty \chi_e^{3/2}(\zeta) d\zeta, \quad (5)$$

где  $\delta \approx \zeta_H^{-1}$  – коэффициент разрыхления пленки. При  $\zeta_H \rightarrow \infty$   $\lambda$  принимает значение, отвечающее макроразмерам системы.

Координата границы Гиббса  $\zeta_G$  для системы пленка металла – вакуум находится из условия электронейтральности на границе. При уменьшении линейных размеров твердой фазы гиббсова поверхность сдвигается в сторону физической поверхности раздела.

Используя термодинамическое определение Гиббса для ПЭ, запишем ПЭ грани  $(hkl)$  металлической тонкой пленки на границе с вакуумом при  $T \neq 0$  К в виде:

$$f_{\omega}^{(T)}(hkl) = f_{\omega}^{(i0)}(hkl) + f_{\omega}^{(e0)} + \Delta f_{\omega}^{(T)}(hkl). \quad (6)$$

Здесь  $f_{\omega}^{(i0)}(hkl)$  - внутренний вклад в ПЭ граней,  $f_{\omega}^{(e0)}$  - внешний вклад в ПЭ граней,  $\Delta f_{\omega}^{(T)}(hkl)$  - температурный вклад в ПЭ граней.

При расчете ПЭ учитывались избыточные энергии электрон-электронного, электрон-ионного и ион-ионного взаимодействий. Отдельные слагающие энергии элементарного шара при  $k=0$  входящие в  $f_{\omega}^{(i0)}(hkl)$  вычислялись по формулам, полученным П. Гамбошем [1].

Сумму электростатической, кинетической и обменной энергий перекрытия для  $d$ - и  $f$ -металлов определяли как разность полной энергии решетки в положении равновесия  $W(r_0)$  и остальных вкладов в энергию решетки. Полную энергию решетки чистого металла рассчитывали через теплоту сублимации  $L$  и энергию ионизации  $j$ -го порядка  $eV_j$  [1]:

$$W(r_0) = - \left( L + \sum_{j=1}^{\infty} eV_j \right). \quad (7)$$

В построенной нами модели получено выражение для энергии решетки двухкомпонентного твердого раствора замещения:

$$W(r_0) = (1 - X_B)W(r_A) + X_B W(r_B) + \Delta H_{см}. \quad (8)$$

где  $W(r_A)$  и  $W(r_B)$  вычисляются по (7) для компонентов  $A$  и  $B$ ,  $\Delta H_{см}$  - теплота смешения

раствора. По выражению (8) проведен расчет  $W(r_0)$  сплавов на основе  $Nb$ ,  $Pd$ ,  $Ag$ ,  $Ru$ ,  $Re$  в интервале концентраций от 0 до 100% (рис. 1). Данные сплавы образуют непрерывный ряд твердых растворов и подчиняются правилу Вегарда. Пунктирными линиями на рис. 1 показаны зависимости энергии образования кристаллической решетки сплава в «идеальном» случае (при  $\Delta H_{см} = 0$ ). Видно, что для сплавов, образованных элементами одной подгруппы  $\Delta H_{см} \rightarrow 0$ . Тогда как для остальных сплавов  $\Delta H_{см} \neq 0$ , что согласуется с термодинамическими закономерностями образования твердых растворов и показывает правильность предложенной модели.

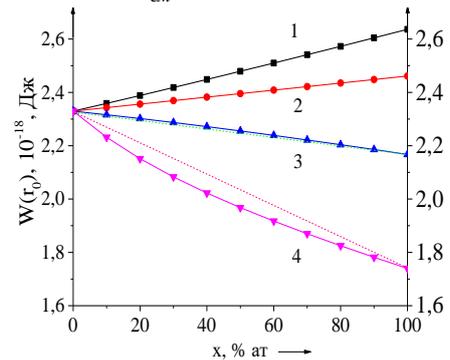


Рисунок 1 – Концентрационная зависимость энергии связи решетки сплавов на основе  $Nb$ : 1 –  $Nb_{1-x}Ta_x$ ; 2 –  $Nb_{1-x}W_x$ ; 3 –  $Nb_{1-x}Mo_x$ ; 4 –  $\gamma-U_xNb_{1-x}$

Выражение для внутреннего вклада в ПЭ на границе грань тонкой пленки–вакуум при 0 К включает электростатическую кулоновскую энергию взаимодействия электронов в  $k$ -том элементарном шаре, энергию Ферми, энергию Блоха, энергию Вигнера, поправку Вейцеккера-Киржница, кулоновскую энергию взаимодействия точечного положительного иона с электронами проводимости в  $k$ -том элементарном шаре, электростатическую энергию, кинетическую энергию, обусловленную проникновением валентных электронов в электронное облако атомного остова и обязанную принципу Паули, энергию обменного взаимодействия электронного газа с электронами атомного остова в  $k$ -том элементарном шаре. Внешняя плотность энергии электронного газа в рассматриваемом приближении складывается из объемных плотностей энергий, перечисленных выше. Используя известные выражения этих видов энергии, являющихся функциями электронной плотности, и безразмерные координату и потенциал, можно записать выражения для внутреннего и внешнего вклада в ПЭ тонкой пленки. При расчете  $f_{\omega}^{(i0)}(hkl)$  проводится суммирование по атомным плоскостям  $k = 0, 1, 2, \dots$  до тех пор, пока  $j$ -ое слагаемое не станет меньше 1%

от первого слагаемого вклада. Внешний вклад в ПЭ отрицателен и составляет до 35 % от величины внутреннего вклада.

Температурный вклад в ПЭ граней  $\Delta f_{\omega}^{(T)}(hkl)$  состоит из гармонической и ангармонической частей свободной энергии колебательного движения ионов  $\Delta f_{\omega}^{(Tu)}$  и вклада температурного размытия энергии Ферми  $\Delta f_{\omega}^{(T\zeta)}$ . Мы получили выражение для температурного вклада в ПЭ тонких пленок металлов, обусловленного ионной компонентой. Мы учли анизотропию  $f_{\omega}^{(Tu)}$ , введя суммирование по атомным плоскостям:

$$\Delta f_{\omega}^{(Tu)}(hkl) = \left[ -0,9k_B T s N_A \frac{D^*}{A} - 3,6sD^* \left( \frac{k_B}{\hbar} \alpha_l \bar{R} \theta_D T \right)^2 \right] \cdot \sum_{k=0}^j \left( 1 - \frac{\zeta_k}{b} \right)^{-6}. \quad (9)$$

где  $N_A$  - постоянная Авогадро,  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $A$  - атомный вес элемента,  $D^* = D(1-\delta)$  - плотность тонкой пленки,  $D$  - плотность объемного металла,  $\alpha_l$  - термический коэффициент линейного расширения,  $\theta_D$  - температура Дебая,  $T$  - температура,  $\bar{R}$  - радиус ячейки ВЗ. Суммирование по  $j$  в (9) проводится аналогично внутреннему вкладу.

Температурное размытие уровня Ферми обуславливает добавочную свободную энергию электрона, учитывающую внешнюю и внутреннюю части распределения электронной плотности. Мы получили выражение для температурного вклада, обусловленного размытием уровня Ферми:

$$\Delta f_{\omega}^{(T\zeta)} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{2eV_H} \frac{s^* z b \lambda}{\Omega} \left\{ \frac{(1-\chi(0))}{10} \left( 1 + \frac{\zeta_H}{b} \right)^{-5} - \frac{\zeta_{\Gamma}}{b} - \frac{(1-\chi(0))}{10} + \chi^{1/2}(0) \right\}. \quad (10)$$

При оценке температурного вклада мы использовали значения  $\alpha_l$  массивных металлов и учитывали его зависимость от температуры. Расчеты температурного вклада в ПЭ тонких пленок монокристаллических 4d- и 5d-металлов и оценка его зависимостей от температуры, атомного номера и толщины пленки проводились по выражениям (9) и (10). Основной вклад в температурную зависимость ПЭ обусловлен ангармоничностью колебаний ионов. Вклад от размытия уровня Ферми составляет не более 5% от  $\Delta f_{\omega}^{(T)}(hkl)$ .

Значения  $\Delta f_{\omega}^{(T)}$  для макрокристаллов 4d- и 5d-металлов близки по величине, кроме Ag и Au, Cd и Hg. Наибольшей абсолютной величиной усредненного по граням температурного вклада в ПЭ обладает тантал. Концентрационная зависимость температурного вклада в ПЭ тонких пленок сплавов линейна, размерная зависимость - незначительна. При 300 К температурный вклад составляет ~1% от величины ПЭ пленки на границе с вакуумом.

Мы получили формулу для оценки дисперсионного взаимодействия ячеек ВЗ в зависимости от ориентации кристаллической грани и размеров кристалла в виде

$$f_{\omega}^g(hkl) \approx 12,115\hbar \cdot \frac{f_V \sqrt{Z/\gamma}}{R^{7/2}} \left( \frac{A}{N_A D(1-\delta)} \right)^{2/3} \left( 1 - \frac{\zeta_r + \zeta_{\Gamma}}{R/s} \right)^{-2} n(hkl), \quad (11)$$

где  $\gamma = m^*/m_e$  ( $m^*$  - эффективная масса электрона,  $m_e$  - масса свободного электрона),  $n(hkl)$  - число частиц на 1 м<sup>2</sup> грани.

Результаты расчетов по (11) показывают, что  $f_{\omega}^g(hkl)$  тонких пленок положителен и составляет менее 1% от величины внутреннего вклада в ПЭ для переходных металлов и их сплавов и незначительно уменьшается с ростом  $h$ . Наиболее явно размерный эффект проявляется при  $h < 6$  нм. Концентрационная зависимость  $f_{\omega}^g(hkl)$  почти линейна.

Осцилляционный вклад в ПЭ тонких пленок 4d- и 5d-металлов невелик и составляет 1 ÷ 3% от величины ПЭ граней. Зависимость осцилляционного вклада в ПЭ металлов и

сплавов от атомного номера и концентрации второго компонента значительна и обусловлена в первую очередь различным удельным объемом металлов. Размерная зависимость имеет слабо нелинейный характер.

Вклад поляризации атомов в  $f_{\omega}^{(i0)}(hkl)$  металла получен в виде

$$f_{\omega}^{(p)} = -\frac{18\alpha_i \lambda^3 V_i^2}{\xi^2 s^2} \cdot \frac{[1 - \chi(0)]^2}{b^2} n(hkl) \sum_k \left(1 - \frac{\xi_k}{b}\right)^{-14}. \quad (12)$$

Здесь  $\alpha_i$  – поляризуемость ионов металла. Поляризационный вклад в ПЭ граней на границе металлическая пленка – вакуум мал, отрицателен и составляет менее 1 % от  $f_{\omega}^{(i0)}(hkl)$ .

Размерная зависимость ПЭ тонких пленок 4d- и 5d-металлов и сплавов построена для трех плотноупакованных граней. На рис. 2 размерная зависимость ПЭ граней показана на примере *Nb*, *Ta*, *Nb<sub>0,5</sub>Ta<sub>0,5</sub>*, *Pt*, *Pd* и *Pd<sub>0,5</sub>Pt<sub>0,5</sub>*. С ростом толщины тонкой пленки ПЭ граней увеличивается нелинейно. Величина ПЭ граней пленки металла или сплава на его основе толщиной 2 нм составляет от 90 до 95 % от величины ПЭ граней макрокристалла. Характер размерной зависимости ПЭ граней рассматриваемых в работе металлов хорошо согласуется с известными литературными данными для наночастиц и островковых пленок других металлов, полученными разными методами. Полученные размерные зависимости ПЭ плотноупакованных граней для тонких пленок сплавов во всем диапазоне концентраций хорошо аппроксимируются полиномом шестого порядка.

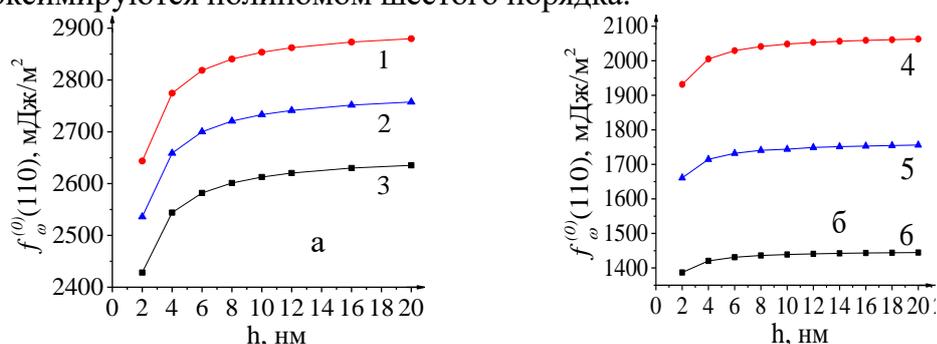


Рисунок 2 – Размерная зависимость ПЭ грани (110) тонких пленок систем (а)  $Nb_{1-x}Ta_x$  и (б)  $Pd_{1-x}Pt_x$ :  
1 – *Ta*, 2 – *Nb<sub>0,5</sub>Ta<sub>0,5</sub>*, 3 – *Nb*, 4 – *Pt*, 5 – *Pd<sub>0,5</sub>Pt<sub>0,5</sub>*, 6 – *Pd*

Из рис. 3 видно, что концентрационные зависимости ПЭ сплавов на основе *d*-металлов для двух толщин пленок и макрокристалла имеют слабо нелинейный.

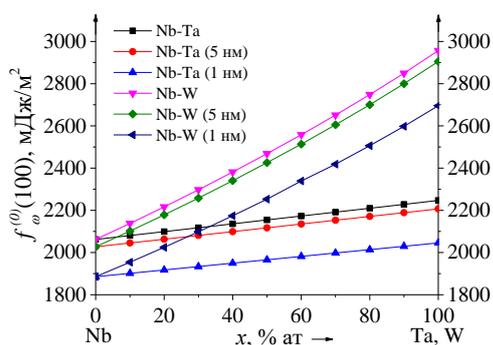


Рисунок 3 – Зависимость ПЭ сплавов на основе *Nb* от концентрации второго компонента

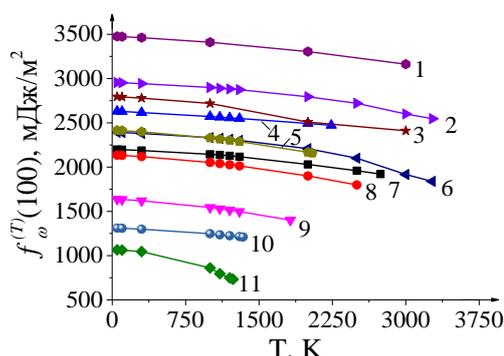


Рисунок 4 – Температурная зависимость ПЭ граней макрокристаллов металлов: 1 – *Re*; 2 – *W*; 3 – *Os*; 4 – *Rh*; 5 – *Pt*; 6 – *Ta*; 7 – *Nb*; 8 – *Ru*; 9 – *Pd*; 10 – *Au*; 11 – *Ag*

Температурная зависимость ПЭ приведена на рис. 4 на примере 11 мономорфных металлов с ОЦК, ГЦК и ГПУ структурами. Характер полученной нами зависимости ПЭ граней от температуры согласуется с экспериментальными и теоретическими данными.

Поверхностная энергия граней тонких пленок переходных металлов с  $h=2$  нм составляет 90-95% от величины ПЭ граней макрокристалла. Поверхностная энергия граней 4d- и 5d-

мономорфных металлов с кубическими и ГПУ структурами, рассчитанная нами в рамках МТФГЗ, ниже величин, полученных в рамках МФЭП и МПА, однако, в целом хорошо согласуется с известными экспериментальными данными. Для граней (111) ГЦК металлов и (110) ОЦК металлов наши данные несколько завышены. С другой стороны, экспериментальные данные в большинстве случаев получены в области высоких температур, близких к температуре плавления металлов. С учетом уменьшения ПЭ граней при росте температуры (рис. 4) наблюдается лучшее согласие наших данных с экспериментальными. Усредненные по граням значения удельной ПЭ находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными поликристаллов, полученных разными методами [2, 3].

Рассмотрим влияние упругой одноосной деформации на ПЭ граней тонких пленок и макрокристаллов. Поликристалл и тонкую пленку рассматриваем как совокупность конечного числа простых кристаллов с кубической структурой и ребром  $a$  элементарной ячейки. Тогда задача качественно сводится к расчету растяжения или сжатия отдельного монокристалла. Принимаем, что поверхность кристалла идеальна. Зададим упругую деформацию  $u_{xx}$  вдоль оси  $x$ . Тогда четыре грани остаются эквивалентными друг другу, но становятся неэквивалентны двум торцам.

Одноосное напряжение, приложенное к кристаллу, изменяет форму сферических ячеек ВЗ на эллипсоидальную. Стороны элементарного параллелепипеда при деформации  $u_{xx}$  для кубических структур выражаются через период решетки  $a$  и «поликристаллический» коэффициент Пуассона  $\nu$ . Для системы металлическая пленка – вакуум безразмерные уравнения ТФ в случае деформированной поверхности аналогичны уравнениям (1) и (2). Электронная плотность и потенциал границы пленка – вакуум при деформации в приближении ТФ:

$$\rho_{Hx}(x) = \frac{\lambda \rho(\infty) \chi^{3/2}(\zeta)}{(1 + u_{xx})(1 - \nu u_{xx})^2}, \quad (13)$$

$$V_{Hx}(x) = \frac{\lambda^{2/3} V_i \cdot \chi(\zeta)}{(1 + u_{xx})^{2/3} (1 - \nu u_{xx})^{4/3}}. \quad (14)$$

При  $u_{xx}=0$  выражения (13) и (14) переходят в выражения для (3) и (4).

При растяжении макрокристалла и тонкой пленки электронная плотность снижается, и ее ход становится более пологим, при сжатии – повышается, что хорошо согласуется с полученными в модели стабилизированного «желе» данными для  $Al$ ,  $Ni$ ,  $Au$ ,  $Cu$  и  $Ti$ .

Свободную ПЭ на границе металл–вакуум в случае деформации находим по (6) при 0 К с учетом  $u_{xx}$ , которая выбиралась для каждого металла индивидуально. Результаты расчетов показывают, что изменение ПЭ граней тонких пленок  $Nb$ ,  $Ta$ ,  $Pd$ ,  $Pt$  происходит в интервале порядка единиц мДж/м<sup>2</sup>. Полученные нами результаты качественно согласуются с расчетами в рамках МФЭП для грани (100)  $Al$ ,  $Ni$ ,  $Au$  и экспериментальными данными.

**В третьей главе** на базе МТФГЗ разработана методика оценки МЭ нанокристаллов переходных металлов и ее анизотропии на границе с собственным и несобственным расплавами. Получено выражение для координаты границы Гиббса нанокристаллов. Проведен анализ температурной и ориентационной зависимостей МЭ граней макро- и нанокристаллов на границе с собственным и несобственными расплавами  $s$ -,  $d$ - и  $f$ -металлов. Показано, что разработанная методика дает хорошее согласие с известными экспериментальными данными для моно- и поликристаллов.

Пусть металлический кристалл малого размера находится в термодинамическом равновесии со слоем расплава. Взаимное растворение металлов не учитывается. Поведение коллективизированных электронов переходных металлов вблизи межфазной границы с

расплавом описывается с помощью изотропной модели металла. Физическую  $R$  и гиббсову  $R_\Gamma$  поверхности раздела кристалл-расплав выбираем так же, как во второй главе.

Электронную плотность и потенциал вблизи границы металлический нанокристалл – расплав находим из уравнения ТФ. Уравнения ТФ для малого металлического кристалла, окруженного слоем собственного расплава макроскопической толщины

$$rV''(r) + 2V'(r) = 4\pi e\gamma r [V^{3/2}(r) - V_R^{3/2}] \quad \text{при } 0 \leq r \leq R, \quad (15)$$

$$rV''(r) + 2V'(r) = 4\pi e\gamma r [V^{3/2}(r) - V^{3/2}(\infty)] \quad \text{при } r \geq R. \quad (16)$$

Здесь  $p$  – относительное изменение плотности металла при фазовом переходе. Граничные условия уравнений (15) и (16):  $V(r) = V_R$  и  $V'(r) = 0$  при  $r = 0$ ,  $V(r) = V_R(1+p)^{-2/3}$  и  $V'(r) = 0$  при  $r = +\infty$ . На поверхности нанокристалл – расплав функции  $V(r)$  и  $V'(r)$  являются непрерывными.

Электронная плотность и потенциал нанокристалла на границе с расплавом, выраженные через безразмерные координату  $\zeta = r/s$  и потенциал  $\chi(\zeta) = V(r)/V_R$ ,

$$\rho(r) = \lambda \rho(\infty) \chi^{3/2}(\zeta), \quad (17)$$

$$V(r) = \lambda^{2/3} V_i \chi(\zeta). \quad (18)$$

При  $R \rightarrow \infty$  и  $p \rightarrow \infty$  выражения (15)-(18) описывают границу полубесконечный металлический кристалл – вакуум; при  $R \rightarrow \infty$  и фиксированном  $p$  – полубесконечный кристалл-расплав, при  $p \rightarrow 1$  и фиксированном  $R$  – границы нанокристалл – вакуум.

Решениями уравнений (15) и (16) для внутренней и внешней частей системы с учетом граничных условий являются функции

$$\chi_i(\zeta) = 1 - \frac{1 - \chi_p(0)}{(1 - (\zeta - \zeta_R)/c)^6} \quad \text{при} \quad 0 \leq \zeta \leq \zeta_R, \quad (19)$$

$$\chi_e(\zeta) = \frac{1}{(1+p)^{2/3}} + \frac{A}{(1 + (\zeta - \zeta_R)/c)^n} \quad \text{при} \quad \zeta_R \leq \zeta < +\infty. \quad (20)$$

Затем  $\chi_p(\zeta_R)$ ,  $A$ ,  $c$  и  $n$  находятся из условия непрерывности функций  $\chi(\zeta)$  и  $\chi'(\zeta)$  на межфазной границе и предельного перехода (20) к  $\chi(\zeta)$  для границы металл-вакуум

$$\chi_p(\zeta_R) = \frac{3}{5} \frac{1+p}{p} [1 - (1+p)^{-5/3}], \quad c = 2,1(125/3)^{1/4}, \quad A = \chi_p(\zeta_R) - (1+p)^{-2/3} \quad n = 6 \cdot (1 - \chi_p(\zeta_R)) / A.$$

Коэффициент  $\lambda$  выражается через коэффициент разрыхления  $\delta = \zeta_R^{-1}$  и  $p$  с учетом размерной зависимости, что позволяет получать значения  $\lambda$  для каждого металла. С увеличением размера нанокристалла значения  $\lambda$  возрастают и стремятся к единице, то есть (19) и (20) могут использоваться нано-, микро- и макро-размерных систем.

Электронная плотность и потенциал зависят от свойств внешней среды. Профиль функции  $\chi(\zeta)$  заметно изменяется при уменьшении  $p$ , интервал значений сужается, составляя для собственного расплава несколько сотых долей, при уменьшении размера кристалла уровень электронной плотности нелинейно снижается по сравнению с макрокристаллом и профиль становится более пологим.

Мы получили выражение для координаты границы Гиббса относительно центра кристалла в зависимости от размера и изменения плотности на границе фаз

$$\zeta_\Gamma = \zeta_R - \frac{3}{2} \frac{Ac(1+p)^{2/3}}{p(n-1)} - \frac{3c(1-\chi_p(0))(1+p)}{10p} \left( 1 - \left( 1 + \frac{\zeta_R}{c} \right)^{-5} \right). \quad (21)$$

Координата границы Гиббса  $\zeta_\Gamma > \zeta_R$ , что объясняется вытягиванием «хвоста» электронной плотности во внешнюю область системы, и при увеличении геометрических размеров кристалла  $\zeta_\Gamma \rightarrow \zeta_R$ .

Выражение для МЭ граней металлического кристалла на границе с расплавом аналогично (6) и учитывает температурный вклад ( $\Delta f_{\omega 12}^{(eT)}(hkl)$ ), обусловленный наличием во внешней области системы жидкой фазы.

Мы получили выражение для внутреннего вклада в МЭ на границе грань металлического нанокристалла – расплав при 0 К, аналогичное выражению для случая тонкая пленка - вакуум, провели расчеты для мономорфных 4d и 5d-металлов. Поляризационную поправку к МЭ нанокристалла определяем аналогично (12) с учетом (19). Ее величина для переходных металлов и их сплавов на границе с собственным и несобственным расплавом сильно анизотропна, отрицательна, мала, не более долей мДж/м<sup>2</sup>. Дисперсионная поправка к МЭ 4d- и 5d-металлов на границе с собственным расплавом анизотропна и нелинейно увеличивается с уменьшением размера частицы.

Нами получено выражение для температурного вклада в МЭ нанокристалла, учитывающее ориентационную зависимость. Температурный вклад в МЭ металлов, обусловленный ионной компонентой металла

$$\Delta f_{\omega 12}^{(T\omega)}(hkl) = (-2,25k_B T n(hkl)(1 - \chi_p(0)) - 9s(1 - \chi_p(0)) \left( \frac{k_B R \theta \alpha_l T}{\hbar} \right)^2 D^*) \sum_{k=0}^j \left( 1 - \frac{\zeta_k - \zeta_R}{c} \right)^{-6}. \quad (22)$$

Температурный вклад, обусловленный размытием уровня Ферми металла

$$\Delta f_{\omega 12}^{(Te)} = -\frac{\pi^2 k_B^2 c s T^2}{4eV_R} \rho(0) \left( \frac{\chi_p(0) - (1+p)^{-2/3}}{2(1+p)^{1/3}(n-1)} - \frac{1 - \chi_p(0)}{10} - \frac{\zeta_\Gamma - \zeta_R}{c} \frac{p}{1+p} \right). \quad (23)$$

Температурный вклад в МЭ колебательного движения ионов расплава при температуре плавления:

$$\Delta f_{\omega 12}^{(eT)} = \frac{9}{4} c s k_B n_{ev} T \frac{\chi_p(0)(1+p)^{2/3} - 1}{\left( 1 + \frac{\zeta_\Gamma - \zeta_R}{c} \right)^{n-1}} \left[ \frac{1}{n-1} - \frac{1}{2n-1} \frac{\chi_p(0)(1+p)^{2/3} - 1}{\left( 1 + \frac{\zeta_\Gamma - \zeta_R}{c} \right)^n} \right]. \quad (24)$$

По формулам (22)-(24) рассчитаны температурные вклады в МЭ граней нанокристаллов для рассматриваемых металлических систем. Температурный вклад отрицателен, с увеличением размера кристалла растет по абсолютной величине, сильно анизотропен. Для металлов одной группы значения  $\Delta f_{\omega 12}^{(T)}(hkl)$  растут с увеличением атомного номера элемента.

Внешняя объемная плотность энергии электронного газа нанокристалла в рассматриваемом приближении записывается как функция электронной плотности с помощью безразмерного потенциала. Используя выражения для объемной плотности энергии расплава на расстоянии  $\zeta = +\infty$  и считая в окрестности  $\zeta_R \leq \zeta \leq \zeta_\Gamma$   $\chi_i(\zeta) = \chi_e(\zeta)$ , мы получили выражение для внешнего вклада в МЭ нанокристаллов d- и f-металлов на границе с расплавом.

Проведенные нами расчеты показывают, что у рассматриваемых металлических нанокристаллов на границе с собственным расплавом внешний вклад в МЭ граней отрицателен и составляет до 5% от величины внутреннего вклада. С увеличением размера нанокристалла до 10 нм  $f_{\omega 12}^{(e0)}(hkl)$  быстро растет и приближается к величине  $f_{\omega 12}^{(e0)}(hkl)$  макрокристалла. Температурный вклад в МЭ граней нанокристаллов на границе с собственным расплавом для d-металлов с ГЦК структурой значительно ниже, чем для d-металлов с ОЦК структурой.

Межфазная энергия нанокристаллов рассчитана для восьми 4d- и 5d-металлов с кубическими структурами на границе с собственным расплавом с учетом ориентационной зависимости. Собственный расплав значительно снижает величину МЭ граней по сравнению

со случаем границы нанокристалл-вакуум, а также тонкая пленка – вакуум при одинаковых размерах твердой фазы.

Размерная зависимость МЭ нанокристаллов (рис. 5) по характеру аналогична размерной зависимости ПЭ тонких пленок на границе с вакуумом (рис. 2) и ее можно записать в виде полинома шестой степени с достоверностью аппроксимации, равной единице,

$$f_{\omega 12}(\bar{R}) = -a\bar{R}^6 + b\bar{R}^5 - c\bar{R}^4 + d\bar{R}^3 - g\bar{R}^2 + h\bar{R} - j, \quad (25)$$

где  $a, b, c, d, g, h, j$  – положительные действительные числа,  $\bar{R}$  – усредненный по граням размер нанокристалла. Приравнивая (25) к нулю и решая уравнение относительно  $\bar{R}$ , получаем размер  $\bar{R}$  наночастицы от 0,2 до 0,5 нм для рассматриваемых в работе металлов, при котором исчезает граница раздела фаз. Следовательно, развитый нами метод расчета МЭ нанокристаллов удовлетворяет физически обоснованному требованию  $f_{\omega 12}^{(T)}(hkl) = 0$  при исчезновении различия фаз.

Как видно из графиков рис. 5, МЭ граней на границе нанокристалл-расплав анизотропна. Для молярных величин МЭ граней наблюдаются соотношения: для ГЦК структур (111)<(100)<(110), для ОЦК структур - (110)<(100)<(111). Результаты наших расчетов МЭ для металлов с ГЦК структурой систематически завышены относительно данных, полученных на основе классической теории нуклеации разными авторами. Для

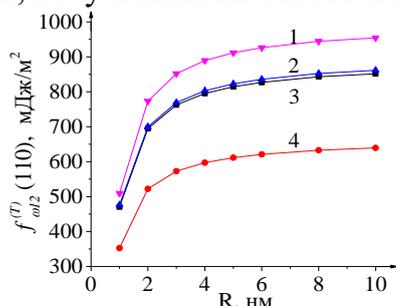


Рисунок 5 – Межфазная энергия граней нанокристаллов 4d- и 5d-металлов на границе с собственным расплавом при 293 К: 1 – Pt, 2 – Ir, 3 – Rh, 4 – Pd

металлов с ОЦК структурой наблюдается хорошее согласие. Из сравнения расчетных значений МЭ с экспериментальными [2-4] ПЭ поликристаллов видно, что при  $R=1$  нм усредненная МЭ составляет порядка 20-26 % от ПЭ для 4d- и 5d-металлов, а при  $R=10$  нм от 41 до 48 % от ПЭ, что согласуется с теоретическими оценками других авторов. При увеличении температуры МЭ граней медленно линейно уменьшается.

Межфазная энергия макро- и нанокристаллов  $d$ - и  $f$ -металлов рассчитана на

границе с несобственным расплавом. Зависимость МЭ граней макрокристалла от скачка плотности на границе показана на примере модификаций плутония и урана, граничащих с расплавами  $s$ -металлов, нанокристаллов палладия, платины на границе с благородными металлами, для систем  $Pt_{m6}-Pt_{s3}$ ,  $Pd_{0,3}Pt_{0,7}-Pd_{0,28}Pt_{0,72}$ ,  $Pd_{0,7}Pt_{0,3}-Pd_{0,68}Pt_{0,32}$ . Используя метод многогранников, мы получили выражения для радиусов ячейки ВЗ для низкосимметричных кристаллических структур.

На рис. 6 и 7 показано влияние температуры, аллотропных превращений и внешней среды на величину МЭ основных граней модификаций  $U$  на границе с расплавами  $s$ -металлов. Внешний температурный вклад в МЭ с ростом  $T$  уменьшается быстрее, чем внутренний температурный вклад. Анизотропия МЭ с увеличением  $T$  сглаживается.

Для кристаллических  $U$  и  $Pu$   $s$ -металлы являются сильными ПАВ. В случае контакта граней кристалла  $\gamma-U$  с собственным расплавом МЭ составляет десятки мДж/м<sup>2</sup>. Наименьшее влияние расплавы  $s$ -металлов оказывают на МЭ граней  $\alpha-U$ .

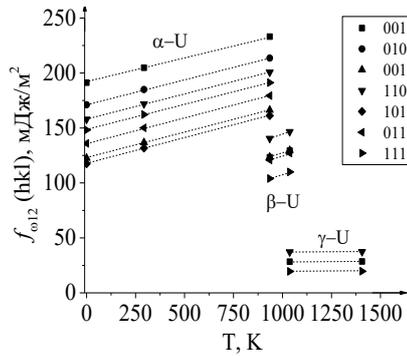


Рисунок 6 – Температурная зависимость МЭ на границе аллотропных фаз урана с расплавом *Na*

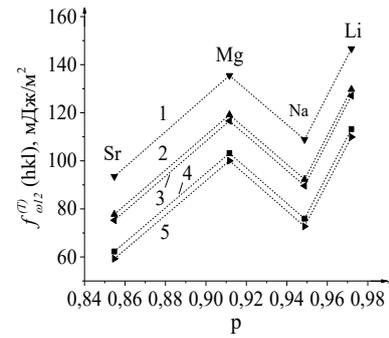


Рисунок 7 – Зависимость МЭ граней  $\beta$ -U на границах с расплавами от относительного изменения плотности: 1 – (110), 2 – (100), 3 – (011), 4 – (001), 5 – (111)

При уменьшении размера частиц  $f_{\omega 12}^{(T)}(hkl)$  *Pd* и *Pt* на границе с расплавами благородных металлов (ПАВ) убывает нелинейно (рис. 8). Наименьшую МЭ граней имеет система металл (сплав) – собственный расплав. При увеличении размера частицы от 1 нм до 10 нм происходит изменение зависимости МЭ рассматриваемых систем от  $p$  (рис. 9).

Мы получили выражения для координаты границы Гиббса, внешнего и температурного вкладов в МЭ нанокристаллов размером  $R$  на границе со слоем расплава толщины  $r_\theta$ . Расчет осцилляционного, дисперсионного и поляризационного вкладов в МЭ нанокристаллов проводился с учетом наличия слоя расплава во внешней области системы.

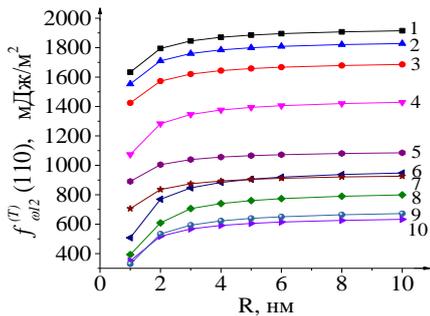


Рисунок 8 – Размерная зависимость МЭ грани (110) на границе кристалл – расплав: 1 –  $Pt_{ms}-Pt_{ж}$ , 2 –  $Pt-Ag$ , 3 –  $Pt-Cu$ , 4 –  $Pt-Au$ , 5 –  $Pd-Cu$ , 6 –  $Pt_{ms}-Pt_{ж}$ , 7 –  $Pd-Ag$ , 8 –  $Pd_{0,3}Pt_{0,7}-Pd_{0,28}Pt_{0,72}$ , 9 –  $Pd_{0,7}Pt_{0,3}-Pd_{0,68}Pt_{0,32}$ ; 10 –  $Pd_{ms}-Pd_{ж}$

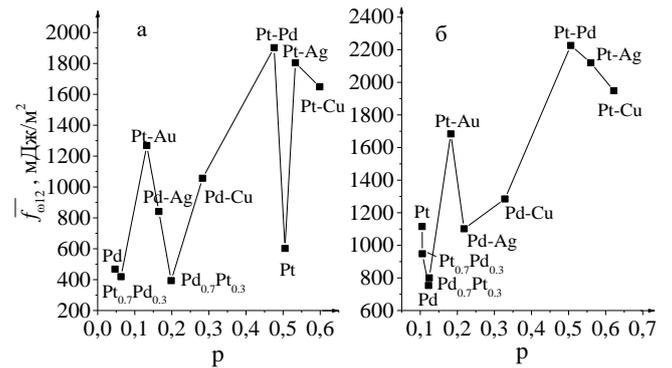


Рисунок 9 – Зависимость усредненной по граням величины МЭ металлических частиц от изменения плотности фаз на границе: а)  $R=1$  нм; б)  $R=10$  нм

Координата электронейтральной границы для случая ограниченного слоя жидкой фазы:

$$\zeta_\Gamma = \left\{ \frac{A(1+p)^{-1/3}}{(n-1)} \left[ \left( 1 + \frac{\zeta_r - \zeta_R}{c} \right)^{1-n} - 1 \right] - \frac{1 - \chi_p(0)}{5} \left( 1 - \left( 1 + \frac{\zeta_R}{c} \right)^{-5} \right) \right\} \cdot \frac{3c(1+p)}{2p} + \zeta_R. \quad (26)$$

По полученным формулам рассчитаны значения МЭ граней нанокристаллов мономорфных  $4d$ - и  $5d$ -металлов. Как видно из рис. 10, МЭ граней при увеличении размера наночастицы и постоянной толщине расплава нелинейно увеличивается. При увеличении толщины расплава и постоянном размере кристалла МЭ граней также увеличивается нелинейно. При одновременном увеличении размеров кристалла и уменьшении толщины слоя расплава наблюдается максимум на кривых размерной зависимости МЭ граней, соответствующий размеру частицы 2 нм при  $r_\theta=3-7$  нм и 3 нм при  $r_\theta=8$  нм.

По полученным данным нами построены полярные  $f_{\omega 12}$ -диаграммы и полярные диаграммы относительных значений МЭ граней, показывающие изменение анизотропии МЭ при увеличении  $r_\theta$  и  $R=const$  и при увеличении  $R$  и  $r_\theta=const$ . Характер анизотропии резко изменяется только при увеличении толщины расплава и увеличении размера

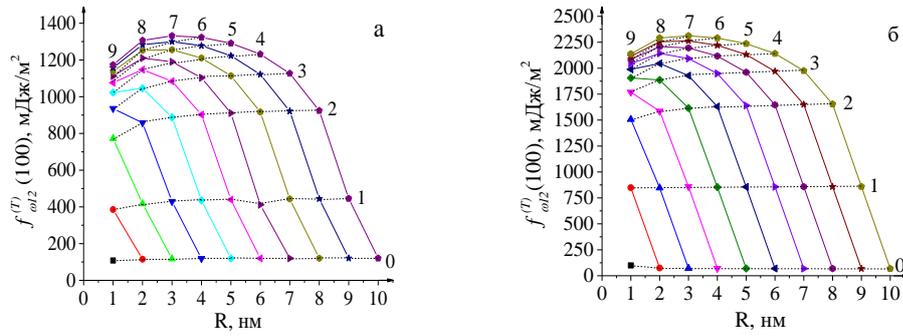


Рисунок 10 – Зависимость МЭ грани (100) нанокристалла тантала (а) и платины (б) на границе со слоем собственного расплава от размера нанокристалла и толщины слоя расплава кристалла от 1 нм до 2 нм. При дальнейшем росте  $r_{\theta}$  и  $R$  соотношения между гранями с малыми индексами изменяются незначительно.

Для сравнения наших результатов с литературными данными построена зависимость МЭ на границе нанокристалл металла - слой расплава от атомного номера (рис. 11). Усреднение МЭ по граням проводилось для кристаллов размерами 1 и 9 нм при толщине слоя расплава в 1 нм. Проведенный анализ показал, что для ГЦК структур МЭ систематически завышена относительно литературных данных, полученных на основе классической теории нуклеации разными авторами. Для ОЦК структур наблюдается хорошее согласие. Зависимость значений МЭ от атомного номера практически одинакова для всех приведенных расчетных величин (рис. 11).

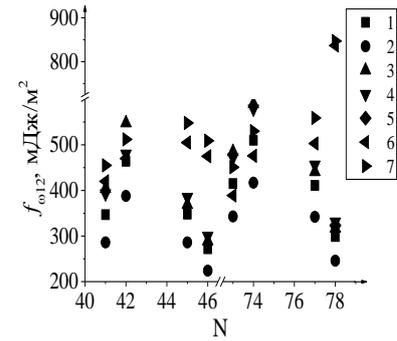


Рисунок 11 – Зависимость усредненных величин МЭ от атомного номера металла: 1, 2, 3, 4, 5 – литературные данные (классическая теория нуклеации); 6, 7 – наши расчеты

Нами получено выражение для расчета МЭ граней макрокристалла на границе с собственным расплавом

$$f_{\omega_{12}}(hkl) \approx f_{\omega}(hkl) \left\{ 1 - \eta(hkl) \left( 1 + \frac{2}{3} p + \frac{Q}{|W(r_0)|} \right) \cdot \left[ 1 + \frac{\bar{\delta}}{2bs\xi} \right]^{-6} \cdot \left[ 1 + \frac{\delta(hkl)}{2bs\xi} \right]^6 \right\}, \quad (27)$$

где  $\eta(hkl) = f_V^{2/3} \psi_1 / f_s$  ( $\psi_1$  – коэффициент, выражающий площадь грани в виде  $s(hkl) = \psi_1 a^2$ ),  $s = 0.824(3.21/V_F)^{1/4}$ ,  $f_V$  – число частиц в элементарной ячейке,  $\bar{\delta}$  – «межплоскостное расстояние» в жидкости,  $Q$  – теплота плавления кристалла,  $V_F = 2,607 \cdot 10^3 (zD/A)^{2/3}$  – энергия Ферми,  $A$  – атомный вес элемента, число свободных электронов  $z$  на атом принималось равным 2 для переходных металлов с ОЦК решеткой и 1 для металлов с ГЦК, ГПУ и ромбоэдрической решеткой. Поверхностная энергия грани

$$f_{\omega}(hkl) = \frac{1}{5} |W(r_0)| n(hkl) \sum_{j=0}^{\infty} \left[ 1 + \frac{\delta(hkl)(2j+1)}{2bs\xi} \right]^{-6}, \quad (28)$$

Температурный коэффициент ПЭ вычисляется по формуле

$$\frac{df_{\omega}(hkl)}{dT} = -f_{\omega}(hkl) \left\{ 2\alpha_1 + \frac{c_V^T - \frac{3}{2} k_B}{|W(r_0)|} + \frac{3\delta(hkl)\alpha_1 \sum_{j=0}^{\infty} \{ (2j+1) [\Phi_j(\delta(hkl))]^{-7} \}}{bs\xi \sum_{j=0}^{\infty} [\Phi_j(\delta(hkl))]^{-6}} \right\}. \quad (29)$$

Здесь  $\Phi_j(\delta(hkl)) = 1 + \frac{\delta(hkl)}{2bs\xi} (2j+1)$ ,  $c_V^T$  – теплоемкость твердого металла при постоянном объеме. По (27) с учетом (28) и (29) нами рассчитана МЭ на границе кристаллическая грань –

собственный расплав при температурах плавления для 23 металлов разных групп с ОЦК и ГЦК структурами. Расчеты проводились для плотноупакованных граней (100), (110) и (111) фаз предплавления. Межфазная энергия на границе кристаллическая грань – собственный расплав составляет от 2 до 48 % от величины ПЭ граней металлов.

**В четвертой главе** получены выражения для оценки МЭ металлических частиц и тонких пленок на границе с полярной диэлектрической жидкостью. Расчеты проводились для кобальта в среде многоатомных спиртов (диолов). Полученные нами зависимости находятся в хорошем согласии с расчетами, выполненными МФЭП для других систем и известными экспериментальными данными.

Мы впервые распространили выражения для внутреннего, внешнего и поляризационного вкладов в МЭ нанокристаллов и тонких пленок на случай границы металлическая твердая фаза нанометрового масштаба – полярный диэлектрик. Нами получено выражение для внешнего поляризационного вклада в МЭ граней тонких пленок и нанокристаллов для границы металл – полярная диэлектрическая жидкость, обусловленного деформационной и ориентационной поляризацией молекул диолов.

Модель металла и физической границы раздела сред выбирается так же, как в главе 2. Ход электронной плотности и потенциала вблизи границы металлическая пленка – монослойное диэлектрическое покрытие определяется из уравнения ТФ для внутренней и внешней областей металла (1) и (2) с учетом диэлектрической проницаемости внешней среды  $\varepsilon$  и аналогичными граничными условиями и условиями непрерывности. Решение уравнений (1) и (2) с указанными граничными условиями при переходе к безразмерным координатам дает выражения для электронной плотности и потенциала в виде функций

для границы металл-вакуум, где  $b = \frac{2\sqrt{5\varepsilon}}{\chi^{1/4}(0,\varepsilon)}$ ,  $n = \frac{4\chi(0,\varepsilon)}{1-\chi(0,\varepsilon)}$  и  $\chi(0,\varepsilon)$  получены из условий непрерывности и граничных условий. Безразмерный коэффициент  $\lambda$  найден из закона сохранения электронного заряда на границе фаз

$$\lambda = \frac{\zeta_H(1-\delta)}{\zeta_H + \zeta_\Gamma(\varepsilon)}, \quad (30)$$

Выражение для координаты границы Гиббса  $\zeta_\Gamma(\varepsilon)$  для системы металлическая тонкая пленка – ограниченный слой диэлектрической жидкости получено в виде:

$$\zeta_\Gamma(\varepsilon) = -\frac{3}{2} \frac{b(1-\chi(0,\varepsilon))}{n-1} \left( 1 - \frac{1}{(1+\zeta_H/b)^{n-1}} \right) + \frac{b\chi^{3/2}(0,\varepsilon)}{5} \left( 1 - \frac{1}{(1+\zeta_\Theta/b)^5} \right). \quad (31)$$

$\zeta_\Theta$  – толщина диэлектрического покрытия.

Внутренний вклад в МЭ грани металлической тонкой пленки на границе с полярным диэлектриком с учетом размерной зависимости вычисляется так же, как внутренний вклад в ПЭ пленки на границе с вакуумом, но с учетом зависимости от  $\varepsilon$ .

Внешний вклад в МЭ для случая диэлектрического покрытия фиксированной толщины в пределах от  $\zeta_\Gamma$  до  $\zeta_\Theta$  получили аналогично выражению внешнего вклада в МЭ при неограниченной толщине покрытия. Учитывая зависимость величин, входящих в выражение (11), от  $\varepsilon$  жидкости и линейных размеров контактирующих фаз, мы получили выражение для учета влияния дисперсионных сил на МЭ металла на границе с органической полярной жидкостью. Осцилляционная поправка рассчитывается с учетом размерной зависимости величин. Поляризационный вклад в МЭ металла на границе с полярным диэлектриком состоит из двух слагаемых вклада  $f_{\omega 12}^{(pi)}(hkl)$ , отвечающего за поляризационную деформацию ионов металла, и вклада, отвечающего за деформацию и ориентацию молекул диэлектрика  $f_{\omega 12}^{(pe)}(hkl)$ , входящих в двойной электрический слой. Поправка на поляризацию атомов в поверхностном слое металла рассчитывалась по (12) с учетом зависимости от  $\varepsilon$ .

В рамках теории Онзагера-Кирквуда-Фрѐлиха мы получили выражения для избыточной деформационной энергии поляризации ионов в приповерхностном слое в расчете на одну структурную единицу и для поляризационной поправки к МЭ граней, обусловленной присутствием во внешней части системы полярного диэлектрика

$$f_{\omega}^{(pe)}(hkl) = -\frac{1}{2} n(hkl) \frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + 1} \left( \frac{V_H}{s^*} \right)^2 \frac{16\chi^2(0, \varepsilon)}{b^2(1 + \zeta/b)^{10}} \cdot \left( \frac{3}{\varepsilon_s + 2} \right)^2 \cdot \left( \frac{g\mu^2}{3kT} + \alpha_d \right), \quad (32)$$

где  $\varepsilon_s$  – статическая диэлектрическая проницаемость диэлектрика,  $g$  - структурный фактор, являющийся постоянной величиной для данного сорта молекул,  $\mu$  - полный средний момент молекулы в направлении поля,  $\alpha_d$  - поляризуемость молекулы диэлектрика.

Решения уравнений ТФ для системы нанокристалл – слой полярной органической жидкости с учетом влияния диэлектрической среды формально совпадает с (3) и (4). Безразмерный потенциал для внутренней и внешней областей металлического кристалла:

$$\chi_i(\zeta, \varepsilon) = 1 - \frac{1 - \chi(0, \varepsilon)}{(1 - (\zeta - \zeta_R)/b)^n} \quad \text{при} \quad 0 \leq \zeta \leq \zeta_R, \quad (33)$$

$$\chi_e(\zeta, \varepsilon) = \frac{\chi(0, \varepsilon)}{(1 + (\zeta - \zeta_R)/b)^4} \quad \text{при} \quad \zeta_R < \zeta < \zeta_{\Theta}. \quad (34)$$

Внутренний вклад в МЭ грани металлического нанокристалла на границе со слоем полярного диэлектрика рассчитывается аналогично случаю тонкая пленка-вакуум с учетом функции (33). Выражение для внешнего вклада в МЭ в случае контакта нанокристалла с ограниченным слоем диэлектрической жидкости аналогично выражению для внешнего вклада в МЭ нанокристалла на границе со слоем расплава с учетом (34).

Поляризационная поправка к МЭ граней металлического нанокристалла, обусловленная присутствием полярной диэлектрической жидкости во внешней части системы, записывается в виде (32) при замене  $V_H$  и  $\zeta_{\Gamma}$  на  $V_R$  и  $\zeta - \zeta_{\Gamma}$  соответственно. Дисперсионный и осцилляционный вклады рассчитывались с учетом размерной зависимости и вида безразмерного потенциала.

По полученным выражениям проведены расчеты МЭ тонких пленок и наночастиц кобальта на границе с диолами без учета влияния температуры. Для расчета МЭ и поляризационного вклада в МЭ системы металл-диол мы использовали экспериментальные данные, полученные методом диэлектрической спектроскопии.

Величина  $\zeta_{\Gamma} - \zeta_R > 0$ , так как происходит вытягивание «хвоста» электронной плотности во внешнюю среду. Для границы нанокристалл металла-диол значения  $\zeta_{\Gamma} - \zeta_R$  выше, чем значения  $\zeta_{\Gamma}$  тонкой пленки при одинаковых диэлектрических проницаемостях диолов и размерах контактирующих фаз. С ростом линейных размеров металлической фазы граница Гиббса сдвигается в сторону физической границы фаз, при увеличении толщины диэлектрического слоя – во внешнюю область. Зависимость  $\zeta_{\Gamma}(\varepsilon)$  линейна.

На рис. 12 приведены графики размерной зависимости МЭ нанокристаллов и тонких пленок  $Co$  на границе с полярными жидкостями на примере 1,3-пропандиола. Спирты снижают МЭ и изменяют характер размерной зависимости. Можно заключить, что частицы  $Co$  размерами меньше 3 нм не стабильны в среде диолов. Результат согласуется с данными нашей работы, в которой исследовались золи кобальта в среде 1,2-этандиола и определялся средний гидродинамический радиус отдельных частиц (3,9 нм) и агрегатов частиц (278 нм).

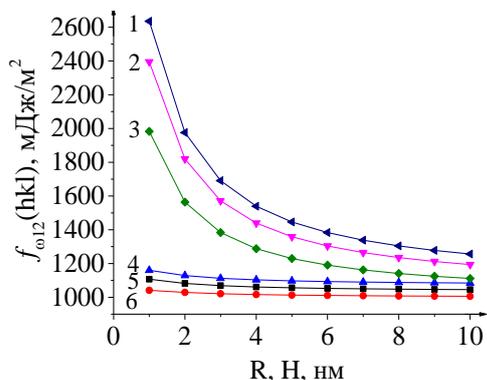


Рисунок 12 – Размерная зависимость МЭ граней  $Co$  на границе с 1,3-пропандиолом: нанокристалл, 1 – грань (111); 2 – грань (100); 3 – грань (110); тонкая пленка, 4 – грань (111); 5 – грань (100); 6 – грань (110)

Мы провели анализ зависимости внешней и внутренней частей поляризационного вклада в МЭ граней от размера металлической фазы, толщины диэлектрического слоя и диэлектрической проницаемости диолов. Внешняя часть поляризационного вклада в МЭ граней тонких пленок и нанокристаллов кобальта имеет небольшие по величине, положительные значения и доходит до 26 % от  $f_{\omega 12}^{(p)}(hkl)$ . Зависимость  $f_{\omega 12}^{(pe)}$  от размера металлической фазы выражена слабо. При увеличении толщины диэлектрического слоя до 5 нм величина  $f_{\omega 12}^{(pe)}$  резко снижается. Нами проанализирована зависимость усредненных по граням значений поляризационного вклада в МЭ кобальта на границе с диолами от их диэлектрической проницаемости. С ростом  $\epsilon$  величина вклада быстро увеличивается по модулю. Максимальные значения абсолютной величины вклада соответствуют 1,2-этандиолу. При толщине слоя полярного диэлектрика более 100 нм зависимость усредненных значений поляризационного вклада от  $\epsilon$  линейна для любых размеров твердой фазы. Поляризационный вклад в МЭ граней тонких пленок кобальта по модулю меньше вклада в МЭ нанокристаллов для всех диолов. С ростом размеров твердой фазы  $f_{\omega 12}^p(hkl)$  незначительно увеличивается/уменьшается по модулю для тонких пленок/нанокристаллов. Данная закономерность справедлива и для граней (100) и (110) при  $\theta > 1$  нм. С ростом  $\theta$  при постоянном размере твердой фазы  $f_{\omega 12}^p(hkl)$  увеличивается в 1,1 - 1,8 раза.

Из рис. 13 видно, что наиболее энергетически выгодным является соотношение размера металлической фазы  $Co$  и толщины слоя 1,2-этандиола 10:1. При дальнейшем увеличении размеров металлической фазы величина МЭ граней не изменяется. При  $\theta > 4$  нм МЭ граней не меняется. Зависимость МЭ граней нанокристаллов металла от  $\theta$  значительно меньше, чем от размера металлической частицы/тонкой пленки.

На рис. 14 показана зависимость МЭ граней тонких пленок и нанокристаллов кобальта от диэлектрической проницаемости диолов. Размер металлической фазы – 10 нм, толщина слоя диэлектрика 1 нм. Наиболее сильным ПАВ и наилучшим стабилизатором на нанобъектах кобальта является 1,2-этандиол.

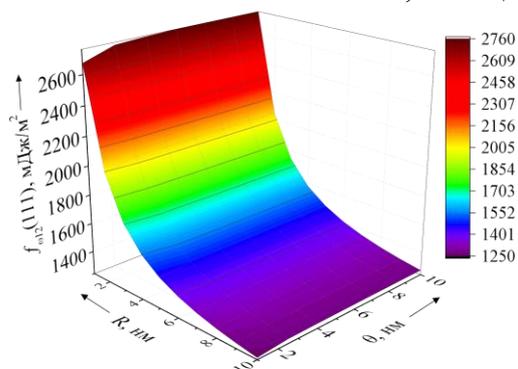


Рисунок 13 – Зависимость МЭ грани (111) нанокристаллов кобальта на границе с 1,2-этандиолом от толщины пленки и слоя диэлектрика

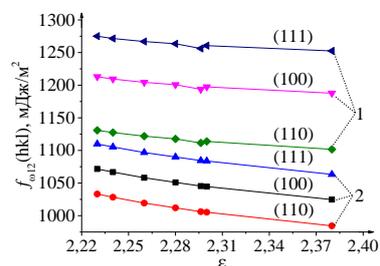


Рисунок 14 – Зависимость МЭ граней (1) нанокристаллов и (2) тонкой пленки  $Co$  от диэлектрической проницаемости диолов

Диэлектрическая среда изменяет анизотропию МЭ граней тонких пленок и нанокристаллов. Анализ соотношений величины МЭ граней показывает, что при

увеличении размера нанокристалла анизотропия сглаживается, а при увеличении толщины покрытия при постоянном размере кристалла соотношение между величинами МЭ граней увеличивается, что должно приводить к изменению формы нанокристалла. При увеличении  $\varepsilon$  диолов соотношения между величинами МЭ граней тонких пленок и нанокристаллов незначительно уменьшаются.

Сравнение полученных результатов с теоретическими оценками для тонких пленок сплавов щелочных металлов, выполненными в приближении однородного фона в рамках МФЭП, показало качественное согласие.

**В пятой главе** в рамках МТФГЗ установлена связь между РВЭ и ПЭ металла и показаны температурная и ориентационная зависимости РВЭ. Проведены численные оценки РВЭ поликристаллов  $d$ -металлов. Проанализирована зависимость РВЭ металлов от атомного номера. На основе метода многогранников получены выражения для радиусов ячеек ВЗ и оценена анизотропия ПЭ аллотропных фаз актинидов с кристаллическими структурами низших и средних сингоний.

Выражение, связывающее РВЭ грани с ее ПЭ, имеет вид:

$$\varphi(hkl) = - \left( \frac{\partial E_0}{\partial z} \right)_{\bar{R}} - \frac{1}{n_v \tau} \left( \frac{\partial f_\omega(hkl)}{\partial z} \right)_{\bar{R}}. \quad (35)$$

Здесь  $E_0$  - энергия ячейки ВЗ в объеме полубесконечного кристалла, второе слагаемое – ПЭ, отнесенная к одной частице ( $n_v = f_v / \beta a^3$  - число частиц в  $1 \text{ м}^3$  металла,  $f_v$  - плотность упаковки элементарной ячейки;  $\beta$  - коэффициент, показывающий отклонение объема элементарной ячейки от кубической,  $\tau$  – эффективная толщина поверхностного слоя). Первое слагаемое в (35) есть постоянная величина, не зависящая от ориентации граней, второе – определяет ориентационную зависимость РВЭ. Производную во втором слагаемом можно найти с помощью (28).

При  $\tau = \bar{R}$  получим

$$\varphi(hkl) + \frac{B}{z} a^2 f_\omega(hkl) = const, \quad (36)$$

где  $B$  – постоянная, зависящая только от типа структуры решетки металла. Считая поверхностный слой моноатомным для константы  $B$  в случае ОЦК, ГЦК, ГПУ и ромбоэдрической решеток получили соответственно значения 2,84, 1,79, 3,51 и 5,846.

Мы уточнили выражение для константы  $B$ , для чего провели дифференцирование выражения для ПЭ граней по  $z$  и учли второе слагаемое в производной. В результате при оценке величины  $B$  разных кристаллических структур можно учесть термическое расширение металла, температурную зависимость теплоемкости при постоянном давлении и температурного коэффициента линейного расширения.

Формула (36) качественно правильно передает корреляцию между  $f_\omega(hkl)$  и  $\varphi(hkl)$  металлов. Для оценки анизотропии РВЭ мы преобразовали (36):

$$\varphi(hkl) = \varphi_0 \left( 1 - f_\omega(hkl) / f_0 \right). \quad (37)$$

Здесь  $\varphi_0 = const = \bar{\varphi} + \frac{B}{z} a^2 \bar{f}_\omega$ ,  $\bar{\varphi}$  - ричардсоновская РВЭ поликристалла,  $\bar{f}_\omega$  - ПН расплава при  $T_{пл}$ ,  $f_0 = \varphi_0 z / Ba^2$ .

При количественной проверке (36) мы использовали выражение для разности РВЭ различных граней кристалла

$$\Delta \varphi_{теор} = - Ba^2 \Delta f_\omega / z, \quad (38)$$

где  $\Delta f_\omega$  разность свободной ПЭ двух граней. Для оценки РВЭ поликристалла было проведено усреднение величины РВЭ по граням.

По выражению (38) рассчитаны значения  $\Delta\varphi_{теор}$  для аллотропных фаз  $3d$ -металлов с ОЦК и ГЦК структурами при комнатной температуре и температур фазовых превращений. Коэффициент  $B$  считался постоянным для аллотропных фаз с одним типом кристаллической решетки. Анализ результатов показывает, что для фаз с ОЦК решетками  $\varphi(100) - \varphi(110) < 0$ ,  $\varphi(100) - \varphi(111) > 0$ ,  $\varphi(110) - \varphi(111) > 0$ , для ГЦК фаз  $\varphi(100) - \varphi(110) > 0$ ,  $\varphi(100) - \varphi(111) < 0$ ,  $\varphi(110) - \varphi(111) < 0$ . Таким образом, РВЭ граней соотносится следующим образом для ОЦК  $\varphi(110) > \varphi(100) > \varphi(111)$ , для ГЦК  $\varphi(111) > \varphi(100) > \varphi(110)$ , что согласуется с данными других авторов.

По выражениям (37) и (38) рассчитаны значения РВЭ плотноупакованных граней в интервале температур от комнатной до  $T_{nl}$  и в интервалах существования аллотропных фаз  $4d$ - и  $5d$ -металлов с ГПУ, ГЦК, ОЦК и ромбоэдрической структурами. Также получены усредненные по граням значения РВЭ  $\bar{\varphi}$  при 293 К.

Используя справочные данные для РВЭ граней (100), (110), (111), (112) кристаллов  $Ta$ ,  $Nb$ ,  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Au$ ,  $Mo$ ,  $W$ ,  $Ir$  и  $Pt$  проведена оценка отклонения расчетных величин, полученных по выражению (37), с  $B=const$  и  $B \neq const$ . Установлено, что учет анизотропии коэффициента  $B$  и зависимости от температуры параметров, входящих в (37), улучшает согласие результатов расчета с экспериментальными данными. Усредненные по граням значения РВЭ хорошо согласуются с данными для поликристаллов. Оценки разности РВЭ граней по выражению (38) дают большое отклонение от экспериментальных данных. Точность оценки РВЭ граней также зависит от точности использованных экспериментальных данных ПН расплава и РВЭ поликристалла.

С ростом температуры РВЭ граней увеличивается, в отличие от ПЭ. Температурный коэффициент РВЭ граней составляет  $10^{-5} - 10^{-4}$  эВ/К для всех рассматриваемых металлов.

Как показано на рис. 15, грани с меньшей ПЭ обладают большей РВЭ. Таким образом, выражения (37) и (38) правильно передают экспериментально обнаруженную Шуппе корреляцию между ПЭ и РВЭ гладких граней кристаллов.

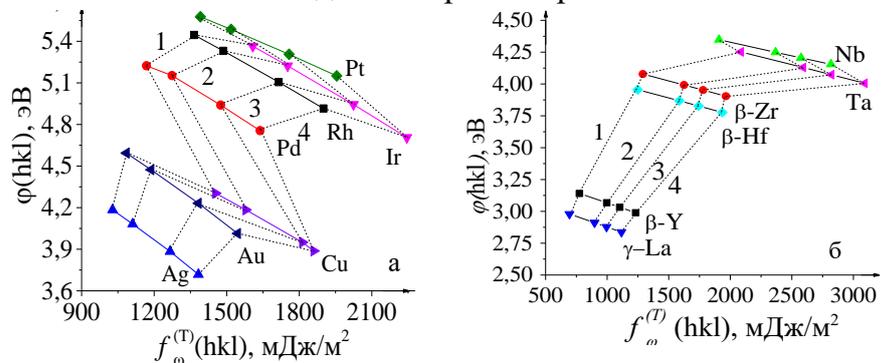


Рисунок 15 – Зависимость РВЭ от ПЭ граней  $4d$ - и  $5d$ -металлов: а) ГЦК структура, 1 – (111), 2 – (100), 3 – (110), 4 – (112); б) ОЦК структура, 1 – (110), 2 – (100), 3 – (112), 4 – (111)

Нами построены полярные диаграммы анизотропии ПЭ и РВЭ граней

кристаллов с ОЦК, ГЦК и ГПУ структурами (рис. 16). Ход ориентационной зависимости РВЭ, полученный по (37), качественно совпадает с экспериментальными данными (рис. 16) и не изменяется с ростом температуры. Величины РВЭ граней аллотропных фаз соотносятся для ОЦК структур  $\varphi(116) < \varphi(111) < \varphi(112) < \varphi(100) < \varphi(110)$ ; для ГЦК структур  $\varphi(112) < \varphi(110) < \varphi(100) < \varphi(111)$ ; для ПВ с ГПУ структурой -  $\varphi(11\bar{2}1) < \varphi(11\bar{2}0) < \varphi(10\bar{1}0) < \varphi(0001)$ ; для  $d$ -металлов с ГПУ структурой  $\varphi(11\bar{2}0) < \varphi(11\bar{2}1) < \varphi(0001) < \varphi(10\bar{1}0)$ , для ртути -  $\varphi(1\bar{1}1) < \varphi(1\bar{1}0) < \varphi(111) < \varphi(110) < \varphi(100)$  при 78 К и  $\varphi(1\bar{1}1) < \varphi(1\bar{1}0) < \varphi(110) < \varphi(111) < \varphi(100)$  при 234,11 К.

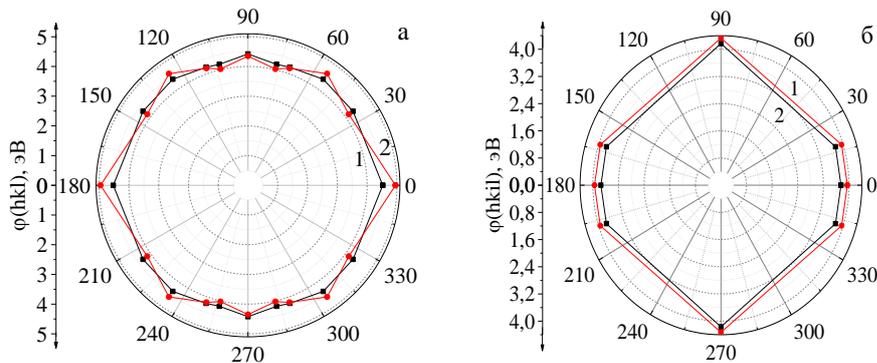


Рисунок 16 – Полярная  $\varphi$ -диаграмма: а) *Mo* для  $[1\bar{1}0]$  зоны плоскостей: 1 – расчет по (39), 2 – данные [2-4]; б)  $\alpha$ -*Hf* для  $[1\bar{1}00]$  зоны плоскостей: 1– при 2013 К, 2 – при 293 К

Изменение кристаллической структуры металла приводит к изменению величины РВЭ и ПЭ (рис. 17), что показано на примере перехода ГПУ $\leftrightarrow$ ГЦК $\leftrightarrow$ ОЦК лантана. Полученная зависимость соответствует представлениям о зависимости величины РВЭ от плотности упаковки структуры. Установлено, что изменение температуры незначительно влияет на анизотропию ПЭ кристаллов *4d*- и *5d*-металлов.

Зависимость значений  $f_{\omega}^{(r)}(hkl)$  и  $\varphi(hkl)$  металлов от плотности упаковки граней показана на рис. 18 на примере ртути и рутения. Как видно из графиков, плотноупакованные грани обладают наименьшей ПЭ и наибольшей РВЭ. Однако зависимость обеих величин от плотности упаковки грани не линейна, что, вероятно, объясняется моделью расчета структурных характеристик решетки.

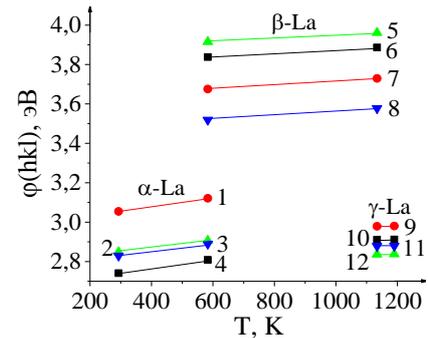


Рисунок 17 – Влияние аллотропных превращений на РВЭ граней лантана: 1 –  $(10\bar{1}0)$ , 2 –  $(11\bar{2}0)$ , 3 –  $(11\bar{2}1)$ , 4 –  $(0001)$ , 5 –  $(111)$ , 6 –  $(100)$ , 7 –  $(110)$ , 8 –  $(112)$ , 9 –  $(110)$ , 10 –  $(100)$ , 11 –  $(112)$ , 12 –  $(111)$

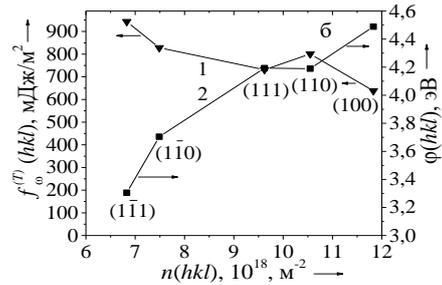
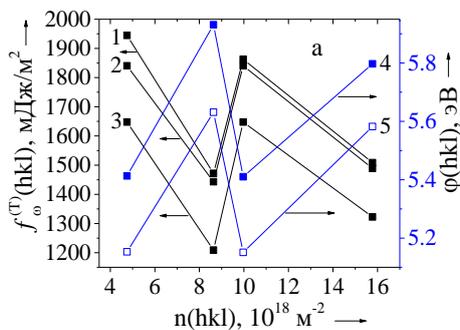


Рисунок 18 – Зависимость РВЭ и ПЭ граней макрокристаллов от концентрации частиц на гранях: а) *Ru*: 1 – ПЭ граней при 0 К, 2 – ПЭ граней при 293 К, 3 – ПЭ граней при  $T_{ns}$ , 4 – РВЭ граней при  $T_{ns}$ , 5 – РВЭ граней при 293 К; б) *Hg* при 234,11 К: 1 – ПЭ грани; 2 – РВЭ грани при  $V \neq \text{const}$ ; 3 – РВЭ грани для  $V = \text{const}$

Проведен анализ зависимости РВЭ от атомного номера элемента. Мы сравнивали наши результаты с экспериментальными значениями РВЭ поликристаллов [2-4] и теоретическими значениями РВЭ, полученные усреднением по граням, и РВЭ наиболее плотноупакованных граней кристаллов *4d*- и *5d*-металлов с кубическими и ромбоэдрической структурами и грани  $(0001)$  для ГПУ-металлов. В зависимости величины РВЭ металлов от атомного номера наблюдается определенная периодичность. Локальные максимумы соответствуют *d*-металлам с ГЦК структурой (*Rh*, *Pd*, *Ir*, *Pt*). В области  $\alpha$ -*Y*,  $\beta$ -*Y*,  $\alpha$ -*Hf*,  $\gamma$ -*La* и *Hg* наблюдаются локальные минимумы. Из сравнения видно, что значения РВЭ аллотропных модификаций с ГПУ структурой несколько завышены [2-4]. Однако можно сделать вывод, что полученные

выражения для РВЭ хорошо отражают зависимость от атомного номера элемента и позволяют получить адекватные значения РВЭ поликристаллов и гладких граней монокристаллов.

По (28) и (29) проведены вычисления анизотропии ПЭ при 0 К, ТКПЭ и ПЭ при температурах аллотропных переходов для *s*-, *d*- и *f*-металлов. Температурные коэффициенты ПЭ граней всех аллотропных фаз по величине отрицательны и невелики  $10^{-1}$ - $10^{-3}$  мДж/(м<sup>2</sup> К), кроме  $\delta$ -Pu и  $\delta'$ -Pu, у которых ТКПЭ граней положительны. Температурная зависимость ПЭ граней линейна в интервале существования каждой аллотропной фазы всех металлов.

Влияние аллотропных переходов и температуры на анизотропию ПЭ проанализировано для всех металлов и показано на прямоугольных  $f_{\omega}$ -диаграммах на примере плутония (рис. 19). У более плотной фазы ПЭ граней меньше, что соответствует термодинамическим представлениям. С ростом температуры анизотропия ПЭ граней кристаллов со структурами средних и низших сингоний усиливается, а высших – сглаживается. Результаты расчетов показывают, что ПЭ плотных граней кристаллических

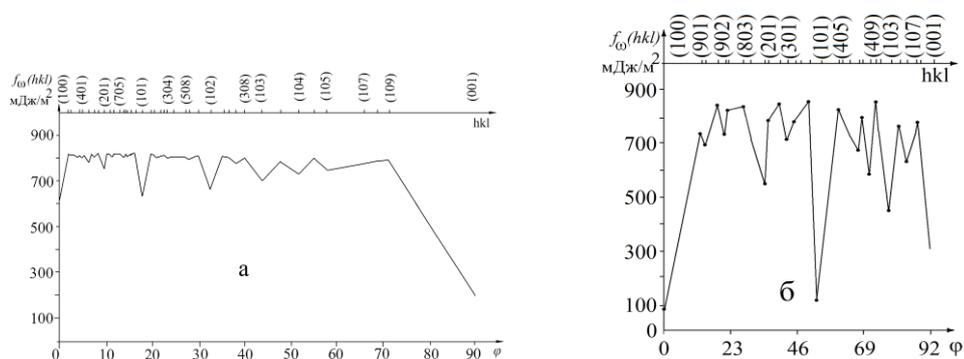


Рисунок 19 – Прямоугольные  $f_{\omega}$ -диаграммы для зоны плоскостей  $[0\bar{1}0]$  (а)  $\gamma$ -Pu при 590 К и (б)  $\beta$ -Pu при 395 К структур средних и низших сингоний сильно анизотропна и резко меняется при аллотропном переходе. Соотношения между ПЭ граней для структур одного типа различны. Наиболее анизотропной из всех рассматриваемых аллотропных модификаций металлов является  $\alpha$ -U.

Наблюдается корреляция наших данных с экспериментальными величинами ПН для металлов в жидком состоянии с учетом того, что рассматриваемые аллотропные фазы актинидов не являются фазами предплавления. Для металлов других групп наблюдается хорошее согласие полученных величин со справочными данными по ПЭ.

**В главе шестой** на основе анализа РФК на подложке разработана методика оценки анизотропии ПЭ и МЭ на границе контакта «частица-подложка». Эффективный контактный угол, ПЭ и отношение МЭ твердой системы оцениваются по экспериментальным данным геометрических характеристик частиц, полученных с помощью АСМ. Исследованы анизотропия ПЭ, МЭ и эффективных контактных углов  $\theta_{эф}$  в системах *In-Si(111)* и *Ni-Si(111)*, осажденных в вакууме, *Cu-Si(100)* и *Co-Si(100)*, стабилизированных органическими соединениями. Физические и физико-химические параметры процесса получения частиц индия и никеля указаны в наших работах. Для получения металлсодержащих частиц использовались: метод высушивания золя (образец 3, кобальт, стабилизатор 1,2-этанediол) и метод нанесения на вращающуюся подложку (образцы 4 и 5, тонкие пленки *Co* и *Cu*; стабилизатор - ЦТАБ). Особенности синтеза, химический состав и гранулометрический анализ зольей кобальта и меди описаны в наших работах.

Для определения контактного угла и РФК, находящихся на плоской подложке, используется метод Уинтерботтома. Подход Уинтерботтома основан на геометрическом анализе построения Вульфа РФК на плоской твердой поверхности при постоянных температуре, объеме и химическом потенциале.

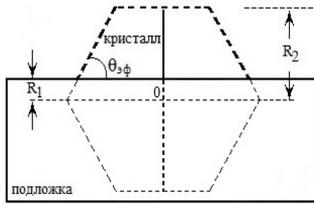


Рисунок 20 – Схема анализа РФК на подложке, имеющей  $\theta_{эф} < 90^\circ$

Отношение МЭ можно определить по измерению двух характеристических длин кристалла (рис. 20): расстояния от точки Вульфа до межфазной границы  $R_1$  и от точки Вульфа до верхней грани  $R_2$ . Если  $\theta_{эф} < 90^\circ$ , то точка Вульфа находится ниже поверхности раздела твердых фаз. Если  $\theta_{эф} > 90^\circ$ , то над поверхностью. Измерение величин  $R_1$  и  $R_2$  можно использовать

для описания особенностей смачивания в системе кристалл-подложка.

Принимая, что в системе нет взаимного растворения фаз или им можно пренебречь, а также нет изменения реальной формы кристалла в сравнении с модельной формой Вульфа, отношение  $R_1/R_2$  можно записать в виде:

$$\frac{R_1}{R_2} = - \left( \frac{f_{\omega 12} - f_{\omega 13}}{f_{\omega 23}} \right). \quad (39)$$

Здесь  $f_{\omega 13}$  - МЭ подложки на границе с газовой фазой,  $f_{\omega 23}$  - МЭ частицы на границе с газовой фазой,  $f_{\omega 12}$  - МЭ границы твердых фаз. Уравнение (39) в случае изотропного кристалла переходит в уравнение Юнга. Таким образом,  $\arccos R_1/R_2$  представляет собой эффективный контактный угол  $\theta_{эф}$  фасетированного кристалла на подложке.

Нами разработан метод оценки смачивания и анизотропии МЭ в системе «кристалл-подложка» с использованием АСМ. Обработка полученных данных проводилась с помощью программного обеспечения *Nova\_Px*. Этапы проведения работы:

- 1) Получение металлсодержащих частиц на подложке заданной ориентации.
- 2) Получение АСМ 2D и 3D изображений поверхности образцов.
- 3) Анализ профилей образцов методом *Section Analysis* (форма частиц и их взаимное расположение). Выбор относительного уровня отсчета геометрических характеристик и модели частиц на подложке для применения метода *Grain Analysis*.
- 4) Применение метода *Grain Analysis* для идентификации отдельно стоящих частиц или их агломераций, получение геометрических характеристик частиц. Исключение частиц, находящихся в зонах локализации артефактов сканирования или частично выходящих за пределы области сканирования.
- 5) Определение характеристических расстояний  $R_1$  и  $R_2$ . Расчет эффективного контактного угла  $\theta_{эф}$  и анизотропии МЭ на границе кристалл-подложка по полученным геометрическим характеристикам кристаллов.
- 6) Статистическая обработка результатов измерений и расчетов, их графическое представление и анализ.

По геометрическим характеристикам кристаллов (размеры сечения по осям  $X$  и  $Y$  ( $XSize$ ,  $YSize$ ), площадь сечения ( $Area$ ) на нулевом относительном уровне; высота от локального нулевого уровня ( $Local MaxZ$ ); объем ( $Volume$ )), используя простые соотношения, можно рассчитать  $R_1$  и  $R_2$  и установить зависимость эффективного краевого угла и отношения МЭ в системе кристалл-подложка от характерных размеров частицы.

Далее, в зависимости от выбранной по результатам проведения этапов 3-5 модели частицы, можно использовать следующие подходы:

а) РФК стремится к сфероидальному сегменту. Расстояние от точки Вульфа до верхней грани

$$R_2 = \frac{1}{2h} \left( \frac{a^2}{4} + h^2 \right) \quad \text{и} \quad R_1 = \frac{1}{2h} \left( \frac{a^2}{4} + h^2 \right), \quad (40)$$

где  $h$  – высота частицы ( $LocalMaxZ$ ),  $a$  – длина частицы в направлениях  $X$  или  $Y$  ( $XSize$ ,  $YSize$ ).

Расстояние от точки Вульфа до межфазной границы

$$R_1 = R_2 - h \quad \text{и} \quad R_1 = R_2 - h. \quad (41)$$

б) РФК стремится к эллипсоидальному сегменту. С помощью функции *Point Tool* (*Nova\_Px*) устанавливаются пространственные координаты  $(x_i, y_i, z_i)$  двух точек на поверхности частицы, принадлежащих выбранному направлению. Одна из точек должна соответствовать вершине частицы. Подставляя в уравнение эллипса значение координат точек, получаем выражение для полуоси эллипса, то есть  $R_2$ .

Расстояние  $R_1$  рассчитывается по (41). Расстояние от точки Вульфа до верхней грани в направлениях осей  $X$  и  $Y$  АСМ-изображения

$$R_2 = \sqrt{\frac{x_1^2 z_2^2 - x_2^2 z_1^2}{x_1^2 - x_2^2}} \quad \text{и} \quad R_2 = \sqrt{\frac{y_1^2 z_2^2 - y_2^2 z_1^2}{y_1^2 - y_2^2}}. \quad (42)$$

Морфология поверхности полученных образцов и геометрические характеристики частиц методом АСМ в полуконтактном (образцы 1, 2) и контактном режимах (образцы 3-5). По АСМ-изображениям кристаллов с помощью метода *Grain Analysis* и функции *Point Tool* (*Nova\_Px\_2.0*) можно установить координаты точки Вульфа  $(x_0, y_0, z_0)$  и измерить расстояния до граней следующим способом.

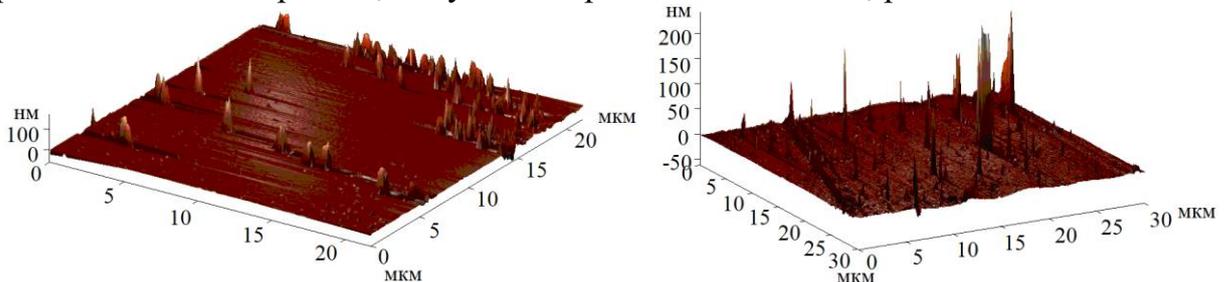
С помощью функции *Point Tool* на каждой из выбранных граней РФК задаем координаты трех точек, не лежащих на одной прямой, и по выражениями для уравнения плоскости, получаем систему уравнений. Задаем уравнения прямых, перпендикулярных к выбранным граням и проходящих через  $(x_0, y_0, z_0)$ , записываем координаты точек пересечения плоскости грани и нормали к ней для всех граней. Изменяя одновременно значения  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  и  $\bar{z}$  для трех граней с заданным шагом, получаем  $(x_0, y_0, z_0)$ . В уравнения плоскостей граней

$$x \cos \alpha_i + y \cos \beta_i + z \cos \gamma_i + p_i = 0 \quad (43)$$

подставляем  $(x_0, y_0, z_0)$  и получаем расстояния от точки Вульфа до плоскости грани  $d_i$ . Угол отклонения грани  $(hkl)$  от поверхности раздела фаз:  $\varphi = 90 - \gamma$ . С помощью двух других граней, подбирая координаты  $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$  точек пересечения нормалей и плоскостей этих граней с заданным шагом, находим  $z_0$  из уравнения:

$$\bar{z}_i = z_0 - c_i \rho_i. \quad (44)$$

Видно, что частицы индия и никеля (рис. 21) не имеют четко выраженной ориентации и отстоят друг от друга на значительном расстоянии, не образуют агломераций, но можно выделить области скопления отдельных частиц, несколько частиц, не полностью относящихся к области сканирования, и области артефактов сканирования (образец 2). Установлено, что тонкая пленка кобальта (образец 3) имеет островковый характер. В отличие от образца 3, на поверхности образцов 4 и 5 имеются отдельно стоящие частицы, не образующие агломерации, расстояние между частицами много меньше 0,1 мкм, практически не имеется областей, не содержащих частиц. Частицы имеют большую протяженность в направлениях  $X$  и  $Y$ , порядка сотен нм, и малую высоту (десятки нм). Частицы (образцы 1-5) имеют один максимум и не слипаются. Установлено, что плотность распределения частиц на подложке в направлениях  $X$  и  $Y$  образцов, полученных разными методами, различна.



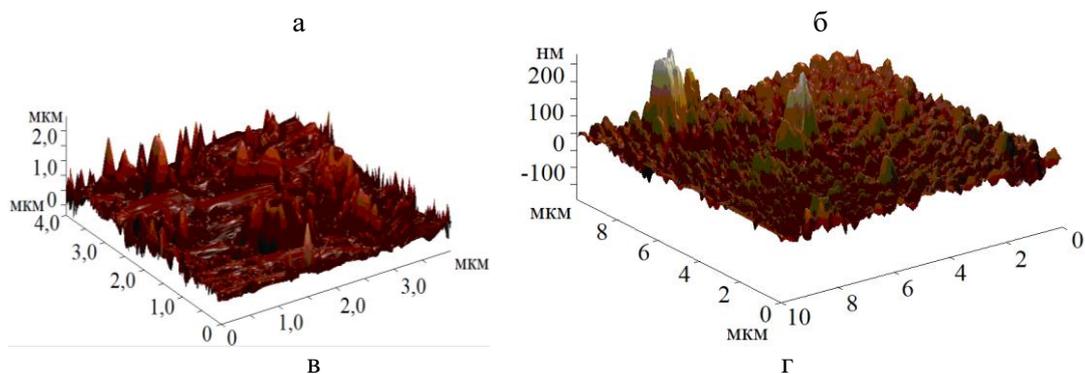
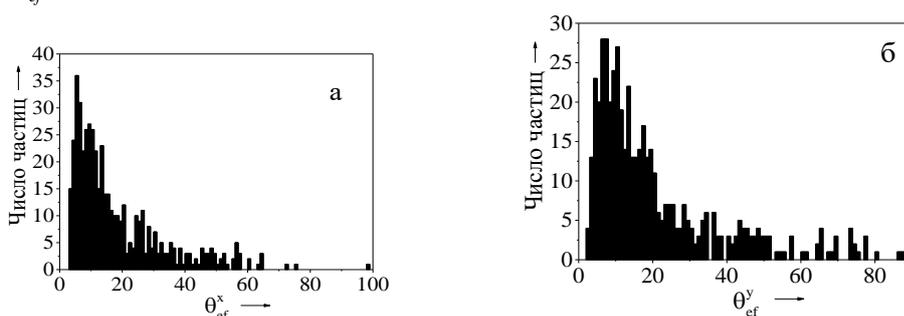


Рисунок 21 – Трехмерное изображение рельефа поверхности пленки: а) *In*, осажденного на подложке *Si(111)*; б) *Ni*, осажденного на подложке *Si(111)*; в) *Co*, осажденного на подложке *Si(100)* методом высушивания золя; г) *Co*, стабилизированного ЦТАБ на *Si(100)*

Далее ко всем изображениям был применен метод *Section Analysis* и получены изображения профилей образцов в направлениях осей *X* и *Y*. По результатам анализа 256 профилей в каждом направлении, при работе с методом *Grain Analysis* использовалась стандартная модель (*Standard 1*): образец содержит отдельно стоящие частицы или агломераты частиц; частицы имеют один максимум, минимальный и максимальный размеры частиц отличаются не сильно. Выбран относительный уровень для проведения горизонтального сечения частиц – локальный нулевой уровень, соответствующий плоскости контакта частица-подложка. Анализ геометрических характеристик позволяет сделать вывод, что во всех образцах имеется одна фракция. Форма частиц образцов 1, 2, 4 и 5 стремится к сфероидальному сегменту, частиц образца 3 – к вертикально вытянутому полуэллипсоиду.

Для образцов 1 и 2 координаты точки Вульфа ( $x_0 y_0 z_0$ ) и расстояния от точки Вульфа до граней  $d(hkl)$  получены по (43) и (44). За единичное расстояние выбрано  $d(111)$  и получена анизотропия относительных ПЭ граней кристаллов индия и никеля в виде  $d(hkl)/d(111) = f_{\omega}^{(T)}(hkl)/f_{\omega}^{(T)}(111)$ . По относительным значениям ПЭ кристаллов индия и никеля оценили абсолютные величины  $f_{\omega}^{(T)}(hkl)$  граней кристаллов и построили  $f_{\omega}$ -диаграммы. Углы разориентации  $\phi$  граней  $(hkl)$  кристаллов индия и никеля относительно грани  $(111)$  изменялись от  $0^\circ$  до  $50^\circ$  и от  $0^\circ$  до  $90^\circ$  соответственно в положительном и отрицательном направлениях. Погрешность измерения  $\phi$  составила в среднем около 3%, а относительных значений ПЭ – 5%. Относительные значения ПЭ граней кристаллов индия лежат в интервале от 1,0 до 1,9 единиц, никеля – от 1,0 до 2,3 единиц. Полученные нами результаты находятся в качественном согласии с экспериментальными данными для индия и с теоретическими значениями для никеля.

Эффективные контактные углы нанокристаллов определялись в направлениях *X* и *Y* относительно координатной системы АСМ-изображения по (42)-(44). Расчеты показали, что для большинства кристаллов точка Вульфа расположена ниже границы частица-подложка. На рис. 22 показаны примеры гистограмм распределения нанокристаллов образцов 1-5 по величине  $\theta_{ef}^x$  и  $\theta_{ef}^y$  с шагом  $1^\circ$ .



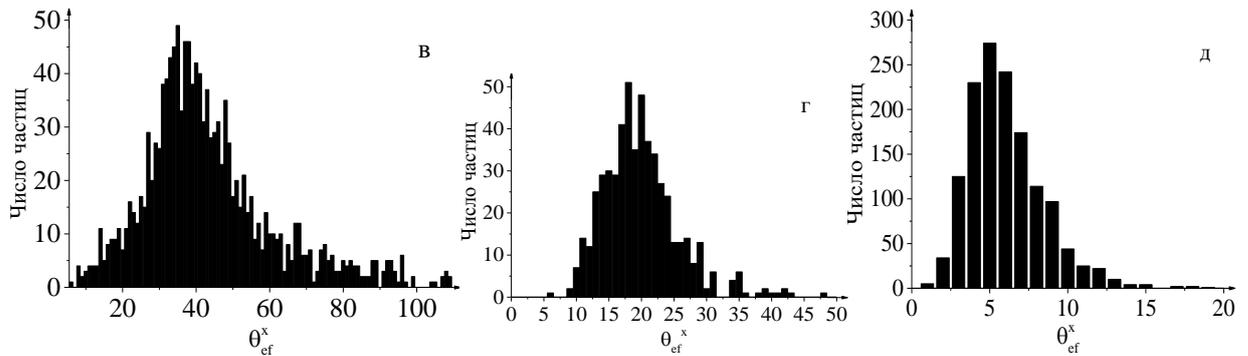


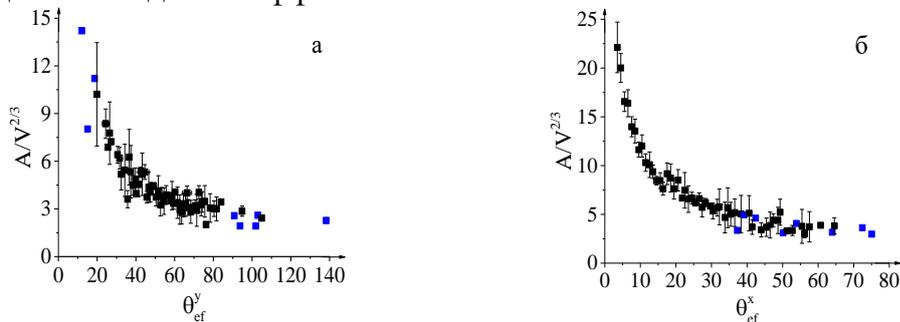
Рисунок 22 – Гистограмма распределения металлических частиц на подложке кремния по величине эффективного контактного угла: а - образец 1; б - образец 2; в – образец 3; г - образец 4; д - образец 5

Эффективные контактные углы в направлениях  $X$  и  $Y$  ( $\theta_{ef\max}^x$ ,  $\theta_{ef\max}^y$ ), которым соответствует максимум распределения частиц, их усредненные значения ( $\overline{\theta_{ef}^x}$ ,  $\overline{\theta_{ef}^y}$ ), соответствующие им значения  $(R_1/R_2)_x$  и  $(R_1/R_2)_y$  и количества частиц приводятся в таблице 2.

Таблица 2 - Эффективные контактные углы и отношения МЭ образцов

Образец	Общее количество частиц	$\theta_{ef\max}^x$	Количество о частиц	$\theta_{ef\max}^y$	Количество о частиц	$\overline{\theta_{ef}^x}$	$\overline{\theta_{ef}^y}$	$(R_1/R_2)_x$	$(R_1/R_2)_y$
1	180	41°	10	59°	6	53,18°	54,8°	0,59935	0,57636
2	493	5°	36	23,12°	28	6° и 7°	26,25°	0,91969	0,896837
3	1368	35°	49	33°	60	43,57	37,64	0,72454	0,79186
4	536	18°	51	20°	44	19,90	21,50	0,94029	0,930418
5	1411	5°	274	8°	220	6,05	10,15	0,99443	0,98435

Величина отношения площади контакта  $A$  к  $V^{2/3}$  ( $V$  – объем частицы)  $A/V^{2/3}$  позволяет характеризовать явление смачивания в системе. На рис. 23 приведены зависимости  $A/V^{2/3}$  от эффективных контактных углов  $\theta_{ef}^x$  и  $\theta_{ef}^y$  для образцов 1–5 с учетом доверительных интервалов. Погрешность оценки  $\theta_{ef}^x$  и  $\theta_{ef}^y$  мала, порядка десятых долей процента, для большинства точек. Исключения составляют значения  $A/V^{2/3}$ ,  $\theta_{ef}^x$  и  $\theta_{ef}^y$ , для которых имеются всего два-три значения (красные точки). На рис. 23 для наглядности приведены значения углов и площадей контакта в тех случаях, когда имеется только одно значение (синие точки). Как видно из графиков (рис. 23), при увеличении  $\theta_{эф}$  величина  $A/V^{2/3}$  нелинейно уменьшается. Во всех образцах наблюдается эффект неполного смачивания.



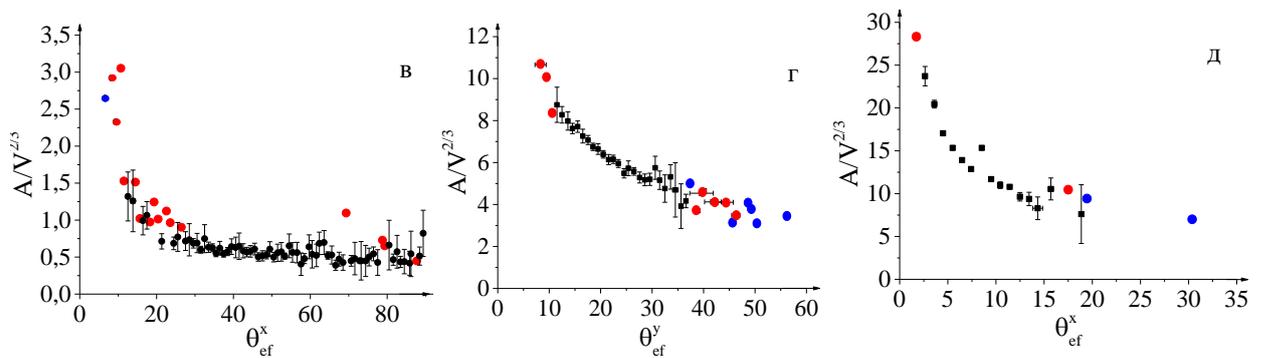


Рисунок 23 – Зависимость величины  $A/V^{2/3}$  от эффективного контактного угла металлических наночастиц: а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3; г – образец 4; д – образец 5

### Заключение

Настоящая диссертационная работа посвящена разработке и апробации электронно-статистического метода оценки анизотропии РВЭ металлов и расчета межфазной энергии тонких пленок, нано- и макрокристаллов сплавов на основе переходных металлов на границе с вакуумом, расплавами и полярным органическим диэлектриком, а также разработке оригинального экспериментального метода оценки анизотропии ПЭ, МЭ и эффективного контактного угла в системе частица-подложка с использованием АСМ. При всем многообразии рассмотренных в работе задач, все они связаны с исследованием энергетических и силовых характеристик металлической поверхности.

Основные результаты работы:

1. Развита электронно-статистический метод расчета поверхностных свойств тонких пленок и нанокристаллов металлов и сплавов с учетом современного состояния теории ТФ. Получены аналитические выражения для поляризационного взаимодействия поверхностных атомов, дисперсионного взаимодействия ячеек Вигнера-Зейтца, температурных вкладов в ПЭ и МЭ, обусловленных ионной и электронной подсистемой металла, а также для координаты электронейтральной поверхности.
2. В рамках МТФГЗ исследованы размерная, концентрационная, температурная и ориентационная зависимости ПЭ одна- и двухкомпонентных тонких пленок переходных металлов толщиной до 20 нм в интервале от 0 К до точки плавления. Получена нелинейная зависимость ПЭ граней от толщины пленки, которую можно аппроксимировать полиномом шестого порядка. Величина ПЭ граней металлической тонкой пленки толщиной 2 нм составляет от 90 до 95% величины ПЭ грани макрокристалла. В интервале концентраций от 0 до 100% ПЭ граней двухкомпонентных сплавов изменяется линейно. С ростом температуры ПЭ нелинейно убывает. Наши результаты находятся в хорошем согласии с известными экспериментальными данными.
3. Разработанный полуэмпирический метод расчета энергии связи кристаллической решетки сплавов позволяет проводить анализ концентрационной зависимости для биметаллических систем. Для твердых растворов с неограниченной растворимостью компонентов, образованных металлами разных групп, наблюдается отклонение от линейной зависимости энергии связи от концентрации при ненулевой теплоте смешения, что показывает правильность предложенного метода.
4. Исследовано влияние упругой одноосной деформации на ПЭ граней макрокристаллов и тонких пленок. Величина относительного удлинения (сжатия) выбиралась для каждого металла в соответствии с характерным для него пределом упругости. Установлено, что растяжение приводит к уменьшению величины ПЭ граней (001), (011), (111), а сжатие вызывает увеличение ПЭ грани (100) ОЦК и ГЦК структур. Показано, что одноосная деформация не оказывает влияния на размерную зависимость ПЭ граней. Полученные

результаты качественно согласуются с расчетами, проведенными МФЭП для грани (100) алюминия, никеля и золота в [195].

5. В рамках МТФГЗ исследовано поведение МЭ макро- и нанокристаллов переходных металлов на границе с собственным и несобственным расплавами. Получены выражения для координаты гиббсовой поверхности, внешнего, поляризационного, дисперсионного и температурного вкладов в МЭ граней наночастицы, покрытой слоем расплава. Оценены размерная, ориентационная, температурная зависимости МЭ граней кристаллов 4d- и 5d- металлов на границе с собственным расплавом. Зависимость МЭ от линейного размера кристалла можно выразить полиномом шестого порядка, позволяющего получить значение усредненного по граням критического размера нанокристалла. Следовательно, предложенный метод расчета МЭ правильно передает поведение металлов при критических температурах фазового перехода плавление-кристаллизация. Зависимости МЭ граней от размера наночастицы и толщины расплава нелинейны. Показано, что на характер анизотропии МЭ увеличение размеров обеих фаз влияют незначительно.

6. В рамках МТФГЗ на примере палладия, платины, их сплавов, урана и плутония показано, что МЭ кристаллов на границе с расплавами зависит от скачка плотности на границе. Наименьшую МЭ имеет система металл-собственный расплав. При увеличении размера частицы от 1 нм до 10 нм происходит изменение формы зависимости МЭ рассматриваемых систем от относительного изменения плотности.

7. Модифицированная теория Френкеля-Гамбоша-Задумкина применена к вычислению МЭ на границе металлической фазы нанометрового масштаба и полярного органического диэлектрика. Получено выражение для поляризационного и внешнего вкладов в МЭ металлов на границе с полярной диэлектрической жидкостью. Установлено, что поляризация атомов металла вносит отрицательный вклад в МЭ граней, а поляризация молекул диэлектрика, - положительный вклад. Межфазная энергия граней тонких пленок и нанокристаллов при увеличении размеров твердой фазы и диэлектрической проницаемости среды уменьшается, при увеличении толщины слоя диэлектрика – увеличивается. Наличие слоя органического диэлектрика на поверхности металла значительно уменьшает МЭ граней по сравнению с известными экспериментальными данными для моно- и поликристаллов на границе с вакуумом.

8. Полученное нами выражение, связывающее РВЭ граней с ПЭ позволяет корректно оценивать температурную и ориентационную зависимости РВЭ монокристаллов переходных металлов. Расчеты РВЭ проведены для плотноупакованных граней кристаллов 4d- и 5d-металлов и ртути. Проведенное теоретическое исследование показывает, что грани с большей плотностью упаковки обладают наименьшей ПЭ и наибольшей РВЭ, что хорошо согласуется с известными экспериментальными данными.

9. Предложен оригинальный метод оценки анизотропии ПЭ, МЭ и эффективного контактного угла, основанный на измерении геометрических характеристик частиц на подложке с помощью АСМ. В качестве характеристик анизотропии ПЭ, МЭ и эффективного контактного угла используется отношение характеристических расстояний в равновесном кристалле. Метод апробирован на пяти системах металлсодержащая частица – ориентированная подложка кремния. Показано, что во всех системах наблюдается эффект неполного смачивания. При увеличении эффективного контактного угла величина отношения площади контакта к площади частицы ( $A/V^{2/3}$ ) нелинейно уменьшается для всех исследованных систем, что согласуется с данными моделирования работы [5].

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

**Журналы, входящие в международные базы цитирования Web of Science, Scopus**

1. **Aref'eva L.P.** Phase Diagram of Nanoparticles of Palladium-Platinum Alloys /L.P. Aref'eva, Yu.V. Dolgachev // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2021. – Vol. 1029. – №012058.
2. Шебзухова И.Г. Оценка поляризационной и дисперсионной поправок к поверхностной энергии граней металлических кристаллов /И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева** / Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 12. – Тверь: Тверской государственный университет, 2020. – С. 319- 325.
3. **Арефьева Л.П.** Влияние поверхностных межфазных характеристик на поведение фазовой диаграммы наночастиц сплава палладий-платина /**Л.П. Арефьева**, И.Г. Шебзухова// Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 12. – Тверь: Тверской государственный университет, 2020. – С. 243-251.
4. Шебзухова, И.Г. Анизотропия поверхностной энергии и работы выхода электрона ПВ металлов /И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева** // ЖТФ. – 2019. – Т. 89. – Вып. 2. – С. 306-309.
5. **Арефьева, Л.П.** Применение атомно-силовой микроскопии для исследования анизотропии межфазной энергии на границе металл-ориентированная подложка / **Л.П. Арефьева**, И.Г.Шебзухова, Т.А. Сахно, Л.С. Шахова/ Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 11. – Тверь: Тверской государственный университет, 2019. – С. 16-25.
6. **Aref'eva, L.P.** Features Wetting and Anisotropy of Interfacial Energy in a Metal Particle-Silicon System / L.P. Aref'eva, A.V. Blinov, A.A. Kravtsov, I.G. Shebzukhova, A.V. Serov // Mater Web of Conferences. – 2018. – Vol. 226. – № 03009.
7. **Арефьева, Л.П.** Межфазная энергия на границе металлический кристалл-расплав /Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова // ФТТ. – 2018. – Т. 60. - № 7. – С. 1270-1276.
8. **Арефьева, Л.П.** Смачивание и анизотропия межфазной энергии на границе контакта нанокристаллов индия с ориентированной подложкой /Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 10. – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – С. 27-34.
9. **Арефьева, Л.П.** Межфазная энергия металлических тонких пленок на границе с жидкими полярными диэлектриками / Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 10. – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – С. 35-43.
10. **Арефьева, Л.П.** Синтез и исследование морфологии кобальтсодержащих наночастиц / Л.П. Арефьева, А.А. Кравцов, А.В. Блинов, С.В. Харченко, А.В. Серов, И.Е. Соловьев // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Естественные науки. – 2017. – № 2 (71). – С. 85-95.
11. **Арефьева, Л.П.** Работа выхода электрона и поверхностная энергия ОЦК- и ГЦК-модификаций 4d- и 5d-металлов / Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова // ФТТ. – 2016. – Т. 58. - № 7. – С. 1249-1253.
12. Шебзухова, И.Г. Анизотропия работы выхода электрона 3d-металлических кристаллов /И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева** // Известия РАН. Серия физическая. – 2015. – Т. 79.-№ 6. –С. 896-899.

13. Шебзухова, И.Г. Межфазная энергия на границе IV- и IVB-металлов с собственным расплавом и с органическими жидкостями / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков, **Л.П. Арефьева** // Расплавы. – 2014. - № 2. – С. 82-86.
14. Шебзухова, И.Г. Влияние щелочных металлов на поверхностную энергию плутония / И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева** // Известия РАН. Серия физическая. – 2014. – Т. 78. - № 8. – С. 914-916.
15. Шебзухова, И.Г. Размерная зависимость поверхностной энергии тонких пленок кадмия / И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева**, Х.Б. Хоконов // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. - № 10. – С. 1262-1264.
16. Шебзухова, И.Г. О температурной зависимости поверхностной энергии граней кристаллов актинидов / И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева**, Х.Б. Хоконов // ФТТ. – 2009. – Т. 51. - № 12. – С. 2400-2403.
17. Шебзухова, И.Г. Зависимость поверхностной энергии граней кристаллов полиморфных фаз актинидов от температуры / И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева**, Х.Б. Хоконов // ФММ. – 2008. – Т. 105. - № 4. – С. 366-370.

#### Публикации в журналах, входящих в Перечень ВАК РФ

18. **Арефьева Л.П.** Межфазная энергия металлических наночастиц на границе с многоатомными спиртами / **Л.П. Арефьева**, И.Г. Шебзухова/ Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. – 2019. – Т. 10. – № 2. – С. 5-12.
19. Шебзухова И.Г. Анизотропия поверхностной энергии и работы выхода электрона IV-металлов / И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева**// Известия КБГУ. – 2019. Т.9. – №3. –С. 36-42.
20. **Арефьева, Л.П.** Размерная зависимость межфазной энергии кристаллов переходных металлов на границе со слоем расплава конечной толщины /Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова// Наноструктуры и наноматериалы-XXI век. – 2018. Т. 9.- № 3. – С. 3-8.
21. **Арефьева, Л.П.** Межфазная энергия урана на границе с расплавами металлов / Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 9. – Тверь: Тверской государственный университет, 2017. – С. 38-44.
22. **Арефьева, Л.П.** Синтез и исследование наночастиц меди, стабилизированных четвертичными аммониевыми соединениями / Л.П. Арефьева, А.А. Кравцов, А.В. Блинов, М.С. Суворов, А.В. Серов // Материаловедение. – 2017. – № 6. – С. 21-24.
23. **Арефьева, Л.П.** Поверхностная энергия тонких пленок тантала и ниобия при одноосной деформации /Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 9. – Тверь: Тверской государственный университет, 2017. – С. 32-37.
24. **Арефьева, Л.П.** Оценка межфазной энергии переходных металлов в случае упругой деформации /Л.П. Арефьева // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. – 2014. – № 4 (182). – С. 23-26.
25. **Арефьева, Л.П.** О межфазной энергии тонких металлических пленок при упругой деформации /Л.П. Арефьева // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. – 2014. –№ 3 (181). – С. 37-40.
26. Шебзухова, И.Г. Межфазная энергия на границе грань кристалла полиморфной фазы - собственный расплав 4d, 5d, 4f-металлов и урана /И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева** // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета.–2011.–Т.1.–№ 4.– С.18-22.
27. Шебзухова, И.Г. Поверхностная и межфазная энергии граней кристаллов р-металлов на границах с собственными паром и расплавом / И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева**, Х.Б.

- Хоконов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2011. - № 6 (166). – С. 40-43.
28. Шебзухова, И.Г. Зависимость поверхностной энергии граней кристаллов полиморфных фаз металлов от атомного номера / И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева**, Х.Б. Хоконов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия Естественные науки. - 2010. - № 2 (156). - С. 60-61.
29. Шебзухова, И.Г. Анизотропия, температурный и барический коэффициенты поверхностной энергии полиморфных фаз щелочных металлов / И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева**, Х.Б. Хоконов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2008. – №3. – С.54-58.
30. Шебзухова, И.Г. Расчет поверхностной энергии граней кристаллов полиморфных фаз щелочноземельных металлов и ее температурного и барического коэффициентов / И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева**, Х.Б. Хоконов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2008. – №2. – С. 62-66.
- Публикации в журналах, индексируемых в РИНЦ**
31. **Арефьева, Л.П.** Межфазная энергия граней металлических нанокристаллов на границе со слоем расплава конечной толщины /Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018. – Т. 18. № 1. – С. 62-65.
32. **Арефьева, Л.П.** Межфазная энергия нанокристаллов сплавов палладий-платина на границе с жидкой фазой /Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова// Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2017. – Т. 17. - № 1. – С. 124-127.
33. **Арефьева, Л.П.** Размерная и концентрационная зависимости поверхностной энергии тонких пленок сплавов на основе переходных металлов //Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 8. – Тверь: Тверской государственный университет, 2016. – С. 26-31.
34. **Арефьева, Л.П.** Анизотропия работы выхода электрона ОЦК модификаций 4d- и 5d-металлов / Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 7. – Тверь: Тверской государственный университет, 2015. – С. 52-58.
35. Шебзухова, И.Г. Поверхностная энергия тонких пленок родия и палладия / И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева** // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Физика. – 2013. – № 21. – С. 40-48.
36. **Арефьева, Л.П.** Температурный вклад в межфазную энергию на границе контакта низкоразмерных металлических систем с различными средами /Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова//Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 5. – Тверь: Тверской государственный университет, 2013.– С. 20-28.
37. Шебзухова, И.Г. Поверхностная энергия полиморфных фаз актинидов с тетрагональными и ромбическими структурами / И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева** // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. - № 13. – С. 89-90.
38. Шебзухова, И.Г. Межфазная энергия металлических частиц малых размеров на границе с собственным расплавом / И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева**, Х.Б. Хоконов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 4. – Тверь: Тверской государственный университет, 2012. – С. 319-325.
39. Апеков, А.М. Межфазная энергия на границе контакта полиморфных фаз щелочноземельных металлов с собственным расплавом и органическими жидкостями /

- А.М. Апеков, И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева** // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 1. – Тверь: Тверской государственный университет, 2009. – С. 129-133.
40. Шебзухова, И.Г. Анизотропия относительных значений поверхностной энергии кристаллов индия / И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева**, Р.И. Тегаев, Х.Б. Хоконов, Е.Г. Дедкова // Вестник Кабардино-Балкарского государственного университета. Серия: Физические науки. – 2009. – № 12. – С. 17-20.
41. **Арефьева, Л.П.** Анизотропия поверхностной энергии кристаллов никеля /Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2008. – Т. 8. – № 2. – С. 106-109.
42. Шебзухова, И.Г. Температурный коэффициент поверхностной энергии полиморфных фаз 3d-металлов с ГПУ структурой / И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева** // Вестник КБГУ. Серия Физические науки. – 2008. – Вып. 11. – С.13-15.
- Статьи в сборниках материалов конференций**
43. Шебзухова, И.Г. Поверхностная энергия и работа выхода электрона ртути в твердом состоянии /И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева** //Труды седьмого международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». 16-21 сентября 2017. – Нальчик-Ростов-н/Д-Грозный-пос. Южный: Фонд науки и образования, 2017. – С. 5-8.
44. Шебзухова, И.Г. Ориентационная зависимость поверхностной энергии и работы выхода электрона ПВ металлов /И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева** // Труды шестого международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». 16-21 сентября 2016. – Нальчик-Ростов-н/Д-пос. Южный: Фонд науки и образования, 2016. – С. 146-148.
45. Харченко, С.В. Проблемы синтеза и стабилизации наночастиц кобальта / С.В. Харченко, **Л.П. Арефьева**, А.А. Кравцов, А.А. Блинов // Актуальные проблемы электроэнергетики, электроники и нанотехнологий: материалы IV-ой ежегодной научно-практической конференции Северо-Кавказского федерального университета «Университетская наука - региону». 4-30 апреля 2016. – Ставрополь: Изд-во «Тэсэра», 2016. – С. 23-26.
46. Суворов, М.С. Синтез и стабилизация наночастиц меди четвертичными аммониевыми соединениями / М.С. Суворов, **Л.П. Арефьева**, А.В. Поволоцкий, Ю.Ю. Снежкова // Актуальные проблемы электроэнергетики, электроники и нанотехнологий: материалы IV-ой ежегодной научно-практической конференции Северо-Кавказского федерального университета «Университетская наука - региону». 4-30 апреля 2016. – Ставрополь: Изд-во «Тэсэра», 2016. – С. 12-16.
47. Волкова, О.С. Поверхностная энергия и работа выхода электронов гладких граней кристаллов переходных металлов /О.С. Волкова, **Л.П. Арефьева** // Актуальные проблемы электроэнергетики, электроники и нанотехнологий: материалы III-й ежегодной научно-практической конференции Северо-Кавказского федерального университета «Университетская наука - региону», посвященной 85-летию Северо-Кавказского федерального университета. 2015. С. 62-66.
48. **Арефьева, Л.П.** О поверхностной энергии граней кристаллов аллотропных фаз нептуния /Л.П. Арефьева // Актуальные проблемы электроэнергетики, электроники и нанотехнологий: материалы III-й ежегодной научно-практической конференции Северо-Кавказского федерального университета «Университетская наука - региону», посвященной 85-летию Северо-Кавказского федерального университета «Актуальные проблемы электроэнергетики, электроники и нанотехнологий». 14-30 апреля 2015. – Ставрополь: Изд-во «Тэсэра», 2015. – С. 66-68.

49. Волкова, О.С. Периодическая зависимость межфазной энергии граней металлических кристаллов на границе с собственным расплавом /О.С. Волкова, **Л.П. Арефьева** // Актуальные проблемы электроэнергетики, электроники и нанотехнологий: материалы третьей ежегодной научно-практической конференции Северо-Кавказского федерального университета «Университетская наука - региону», посвященной 85-летию Северо-Кавказского федерального университета. 14-30 апреля 2015.- Ставрополь: «Тэсэра», 2015. - С. 68-70.
50. Шебзухова, И.Г. Работа выхода и поверхностная энергия граней металлических кристаллов /И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева** // Материалы третьего международного междисциплинарного симпозиума «Физика низкоразмерных систем и поверхностей». 15-19 сентября 2014. – Ростов-н/Д-пос. Южный: СКНЦ ВШ ФГАОУ ВПО ЮФУ, 2014. - С. 5-8.
51. Шебзухова, И.Г. Межфазная энергия плутония на границе с расплавами щелочных металлов / И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева** // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». 17-23 сентября 2013. – Нальчик-Ростов-н/Д-п. Южный: Изд-во КБГУ, 2013. - С. 19-22.
52. Шебзухова, И.Г. Поверхностная энергия металлических кристаллов с тетрагональными и ромбическими структурами / И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева** // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». 18-23 сентября 2012. /Нальчик-п. Лоо: Изд-во СКНЦ ВШ ФГАОУ ВПО ЮФУ, 2012. – С. 159-162.
53. Шебзухова, И.Г. Анизотропия барического коэффициента поверхностной энергии полиморфных фаз простых металлов / И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева**// Труды первого международного междисциплинарного симпозиума «Кристаллография фазовых переходов при высоких давлениях и температурах». 9-13 июня 2011. – Ростов-н/Д – пос. Лоо: СКНЦ ВШ ФГАОУ ВПО ЮФУ, 2011. – С. 9-13.
54. Шебзухова, И.Г. Межфазная энергия на границе контакта меди с собственным расплавом и с органическими жидкостями /И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков, **Л.П. Арефьева** // Труды второго международного междисциплинарного симпозиума «Физика низкоразмерных систем и поверхностей». 3-8 сентября 2010. – Ростов-н/Д-п. Лоо: СКНЦ ВШ ФГАОУ ВПО ЮФУ, 2010. – С. 5-7.
55. Шебзухова, И.Г. Анизотропия поверхностной энергии кристаллов индия /И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева**, Х.Б. Хоконов, Р.И. Тегаев // Труды второго международного междисциплинарного симпозиума «Физика низкоразмерных систем и поверхностей». 3-8 сентября, 2010. – Ростов-н/Д - п. Лоо: Изд-во СКНЦ ВШ ФГАОУ ВПО ЮФУ, 2010. – С. 8–12.
56. **Арефьева, Л.П.** Межфазная энергия на границе кристалла полиморфной фазы – собственный расплав 4d- и 5d-металлов / Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова // Материалы 16-ой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых. 22-29 апреля 2010. – Екатеринбург-Волгоград: Изд-во АСФ России. 2010. С. 441-443.
57. Шебзухова, И.Г. Межфазная энергия на границе контакта грань кристалла - собственный расплав и грань-органическая жидкость / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков, **Л.П. Арефьева** // Материалы второго международного междисциплинарного симпозиума «Плавление, кристаллизация металлов и оксидов». 5-9 сентября 2009. Ростов-н/Д-пос. Лоо: Изд-во ЮФУ, 2009. – С. 7-10.
58. Шебзухова, И.Г. Ориентационная зависимость поверхностной энергии кристаллов никеля / И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева**, Х.Б. Хоконов, Р.И. Тегаев // Материалы первого международного междисциплинарного симпозиума «Термодинамика неупорядоченных

- сред и пьезоактивных материалов», 8-12 ноября 2009. – Ростов-н/Д-Пятигорск: СКНЦ ВШ ФГАОУ ВПО ЮФУ, 2009. – С. 30-34.
59. Шебзухова, И.Г. Межфазная энергия на границе грань кристалла полиморфной фазы – собственный расплав / И.Г. Шебзухова, **Л.П. Арефьева** // Труды первого международного междисциплинарного симпозиума «Физика низкоразмерных систем и поверхностей». 5-9 сентября 2008. – Ростов-н/Д-пос. Лео: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2008. – С. 340–343.
60. **Арефьева, Л.П.** Межфазная энергия на границе грань кристалла – собственный расплав 3d-металлов / Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова // Материалы четырнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых. 26 марта – 3 апреля 2008. – Екатеринбург-Уфа: Изд-во АСФ России, 2008. – С. 422-423.

### **Список литературы**

1. Гамбош, П. Статистическая теория атома и ее применения. М.: ИЛ. 1951. 399 с.
2. Свойства элементов. Справочник / под общей ред. проф. М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 1985, 672 с.
3. Свойства элементов: справочник /под.ред. Г.В. Самсонова Ч.1. Физические свойства. М.: Металлургия, 1976. 600 с.
4. Физические величины: справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. - М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
5. Zucker, R.V. New software tools for the calculation and display of isolated and attached interfacial-energy minimizing particle shapes / R.V. Zucker, D. Chatain, U. Dahmen, S. Hage`ge, W.C. Carter // J. Mater. Sci. – 2012. – Vol. 47(24). – P.8290-8302.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность научному консультанту доктору физико-математических наук, доценту Шебзуховой И.Г., поддержкой и консультациями которой автор пользовалась на протяжении более 15 лет, а также доктору технических наук, доценту Серову А.В. за предоставленное оборудование для проведения исследований, Дедковой Е.Г., Тегаеву Р.И., Блинову А.В. и Кравцову А.А. за помощь в проведении экспериментальной работы.