PACS numbers: 05.70.Ce, 64.60.an, 64.75.Jk, 64.75.Bc, 68.60.Dv, 81.30.Bx, 82.60.Lf

# Построение фазовой диаграммы сплошных нанопленок Bi–Sn с помощью модели зависимости энергетических параметров атомного взаимодействия от размера системы

# А. С. Ширинян, Ю. С. Белогородский\*

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, физический факультет, просп. Акад. Глушкова, 4, 03650, ГСП, Киев-22, Украина \*Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого, бульв. Шевченко, 81, 18031 Черкассы, Украина

В работе обоснована зависимость энергетических параметров парных взаимодействий атомов от размера наносистемы и предлагается соответствующая методология построения фазовых диаграмм бинарных сплошных нанопленок. На примере системы Bi–Sn рассмотрено образование нанофаз в сплошных пленках и получены зависимости температур фазового превращения и предельных растворимостей компонентов от толщины пленки.

У роботі обґрунтовано залежність енергетичних параметрів парних взаємодій атомів від розміру наносистеми і пропонується відповідна методологія побудови фазових діяграм бінарних суцільних наноплівок. На прикладі системи Bi–Sn розглянуто утворення нанофаз у суцільних плівках і одержано залежності температур фазового перетворення і граничних розчинностей від товщини плівки.

Dependence of the energy parameters of pairwise interactions of atoms on the size of a nanosystem is validated, and the corresponding methodology of phase diagram plotting for binary continuous nanofilms is proposed. The formation of nanophases in continuous films is considered by the example of Bi–Sn system, and dependences of phase-transformation temperatures and limit solubilities of the components on the thin-film thickness are obtained.

Ключевые слова: размерный эффект, энергия взаимодействия атомов, фазовая диаграмма, температура эвтектики, сплошная нанопленка Bi–Sn.

(Получено 1 марта 2010 г.; окончат. вариант — 21 июня 2010 г.)

1493

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема описания влияния размеров на свойства и стабильность наноматериалов являются одной из фундаментальных научных проблем в современной физике [1-4]. В связи с тем, что физикохимические свойства наноматериалов существенно зависят от состава вещества, то повышается интерес к анализу фазовых диаграмм многокомпонентных наноматериалов и, в частности, нанопленок, как важного класса нанодисперсных систем.

В наносистемах размер объектов становится соизмеримым с радиусом сил межмолекулярного взаимодействия; поэтому поверхностная энергия наносистем может становиться также размернозависимой. В связи с тем, что этот вопрос остается незавершенным, большинство авторов используют постоянные значения для удельной поверхностной энергии наносистем. Первые качественные теоретические оценки и экспериментальные исследования размерной зависимости для металлов в окрестности точки плавления дают такой результат для удельной поверхностной энергии [5, 6]:  $\sigma = \sigma_{\infty} \{1 - 1 \}$  $-2\alpha_1/h + 4\alpha_2/h^2$ , где  $\sigma_{\infty}$  — удельная поверхностная энергия массивного вещества. Для нанопленок толщиной h в интервале 20 нм > h > >3 нм коэффициенты  $\alpha_1 \approx 0,1$  нм,  $\alpha_2 \approx 10^{-3}$  нм<sup>2</sup>. В работе [7] получены осцилляционные размерные зависимости поверхностной энергии кристалла с минимумами в точках, которые отвечают такому количеству атомов наносистемы, из которой можно построить бездефектный куб. Численные расчеты методами компьютерной симуляции для наночастиц дают в первом приближении размерные зависимости типа [8]:  $\sigma = \sigma_{\infty} \{1 - \alpha_3 N^{-1/3}\}$ , где N — количество атомов в наносистеме, константа  $\alpha_3$  колеблется от 1 до 2.

Объяснить приведенные размерные зависимости поверхностной энергии за счет учета кривизны поверхности для тонких сплошных пленок невозможно. Это значит, что такая размерная зависимость является следствием влияния не столько кривизны поверхности, сколько размерно-зависящего изменения эффективной парной энергии взаимодействия атомов наноматериала, не только на поверхности материала, но и в середине, в объеме [9]. Иными словами, можно считать фазы, формирующиеся в виде пленок, поверхностными фазами с определенной толщиной, которая соразмерна с характерной длиной межатомного взаимодействия, когда в сфере взаимодействия каждого поверхностного атома уменьшается количество атомов.

Согласно классической термодинамике каждая фаза должна иметь объемные и поверхностные атомы; потому, соответственно, такие атомы дают всего два вклада в общую энергию системы: объемный и поверхностный. Для нанофаз, особенно для твердых нанометаллов, необходимо учитывать также наличие атомов, которые находятся в гранях, ребрах, вершинах системы, и потому, выраже-



**Рис. 1.** Сплошная пленка толщиной  $h \gg \Delta h$  на подкладке с прослойкой поверхностных атомов толщины  $\Delta h$  (*a*); сплошная пленка толщиной  $h \cong \Delta h$  с большой долей поверхностных атомов и поверхностных фаз (*б*).

ние для общей энергии наносистемы должно отличаться от соответствующего для массивного материала [10]. Если применить термодинамическое описание к бинарной наносистеме с использованием модели локально-конфигурационного взаимодействия [11] типа модели регулярного раствора, то не только поверхностная энергия будет давать вклад, зависимый от размера системы, но и значение, и выражение для плотности потенциала Гиббса в объёме системы также будет зависеть от размера наносистемы.

В представленной работе мы дадим теоретическое описание особенностей термодинамики сплошных нанопленок (рис. 1), которые претерпевают фазовые превращения первого рода, на основе фундаментальных предположений и гипотезы о размерной зависимости физических величин в наносистемах. Мы исследуем и построим размерно-зависимую диаграмму состояния нанопленки бинарной системы Bi–Sn, покажем, что для объяснения и построения фазовых диаграмм тонких пленок необходимо использовать размернозависимые эффективные парные энергии взаимодействия атомов внутри наноматериала.

# 2. ОБОСНОВАНИЕ РАЗМЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ЭФФЕКТОВ В НАНОСИСТЕМАХ

Дадим объяснение существования размерно-индуцированных парных потенциалов взаимодействия атомов с микроскопической точки зрения. Если представить потенциал взаимодействия атомов типа Леннард-Джонса, Морзе или любого другого типа, который имеет как близкодействующую часть отталкивания, так и дальнодействующую часть притяжения атомов между собой, то можно сделать вывод для низкоразмерных систем о наличии взаимодействия между атомами на расстояниях больших или равных размеру наносистемы. С этой точки зрения уменьшение размеров системы должно приводить к тому, что в сфере взаимодействия каждого атома наносистемы уменьшается количество атомов, что в свою очередь, может изменять плотность вещества, уменьшать или увеличивать удельную энергию (на атом) взаимодействия атомов, а соответственно, уменьшать или увеличивать энергию взаимодействия атомов наносистемы по сравнению с такой в макросистемах. Следовательно, должны существовать также размерно-индуцированные изменения эффективной парной энергии взаимодействия атомов внутри наноматериала.

Для проверки такой гипотезы о размерной зависимости физических величин в наносистемах целесообразно воспользоваться методами молекулярной динамики и статики с известными потенциалами взаимодействия для металлов [12, 13]. В результате использования метода молекулярной статики (МС) для сплошных нанопленок металлов с ГЦК-структурой нами была получена размерная зависимость парных потенциалов взаимодействия атомов от толщины пленки (рис. 2). Соответствующий вычислительный эксперимент, выполненный авторами, основывался на выборе потенциала Морзе, который может быть представлен в виде:

$$U(r) = D(\exp\{-2\alpha(r-r_0)\} - 2\exp\{-\alpha(r-r_0)\}),$$

где  $D = |U(r_0)|$  и  $\alpha$  — параметры энергии диссоциации пары атомов и степени ангармонизма потенциальной энергии соответственно;  $r_0$  — равновесное расстояние между двумя атомами, r — расстояние между атомами. В МС-расчетах принималось, что пленка находится



**Рис. 2.** МС-расчеты: потенциальная энергия взаимодействия атома нанопленки Сu как функция оптимальной толщины h(a); зависимость эффективного потенциала взаимодействия атома  $\Phi(h) \cong U(r_{opt})$  от оптимальной толщины h нанопленки для ГЦК-металлов (б).

в вакууме, и определялись оптимальная плотность вещества и такие характеристики межатомного взаимодействия, как средняя потенциальная энергия g(h) каждого атома пленки как функция толщины нанопленки и значение потенциала Морзе  $\Phi(h) \equiv U(r_{opt})$ для атомов в первой координационной сфере  $r = r_{opt}$ . Как известно, вторая координационная сфера (и следующие) дает не основной вклад в потенциал взаимодействия [14]. Это позволяет получить без учета соответствующих поправок основной результат — зависимость эффективного потенциала взаимодействия атомов  $\Phi(h) \cong$  $\cong U(r_{opt})$  от размеров системы (рис. 2,  $\delta$ ).

Появление размерной зависимости в плотности потенциальной энергии g(h) связано с тем, что в методе MC учитываются как объемные связи атомов, так и связи на поверхности, а фактического разделения атомов на поверхностные атомы и объемные в такой модели нет (иными словами потенциальная энергия пленки делится на общее количество атомов в системе). Отсюда, во-первых, можно предположить, что подобная ситуация с размерной зависимостью должна иметь место для поверхностных фаз. Детальный анализ MC-метода выходит за рамки представленной работы, где основное внимание обращено вопросам построения фазовых диаграмм.

Таким образом, анализ позволяет сделать вывод о возможном поверхностном поведении фаз в тонких пленках и соразмерности эффективного расстояния взаимодействия атомов с толщиной нанопленки. Полученные результаты для ГЦК-нанопленок показывают, что наличие размерного эффекта на плотность потенциальной энергии взаимодействия атома сказывается для пленок с толщинами до нескольких десятков нанометров. Отсюда также вытекает, что для термодинамического описания наносистем и их фазовых диаграмм требуется уточнение энергетических зависимостей. В частности, на наш взгляд, при использовании моделей (идеального, регулярного или субрегулярного) растворов в термодинамике тонких пленок и конденсированных наносистем потенциалы парного межатомного взаимодействия и зависимости для плотности потенциала Гиббса должны быть модифицированы с учетом вышесказанного и браться функционально зависимыми от размеров соответствующих систем. Такие размерные зависимости парных потенциалов могут быть найдены из экспериментальных диаграмм состояния наносистем.

#### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ Bi-Sn

Под диаграммами состояния мы понимаем изображение множества точек фазовых равновесий при разных значениях таких термодинамических параметров как температура, давление и состав внутри фаз [15].

В экспериментальной работе [4] был использован так называемый

«метод геометрической термодинамики» для описания эволюции эвтектических диаграмм состояния двухкомпонентного сплава Bi– Sn. Авторы использовали пленки переменного состава путем испарения компонентов из отдельных источников и последующей конденсации молекулярных пучков на подкладке. В результате конденсации на подкладке образуется пленка бинарного состава. Концентрация пленки непрерывно изменяется от точки к точке и определяется количеством компонентов и геометрией расположения источников и подкладки [16]. Исследование сплошных пленок сплавов Bi–Pb показало, что при толщинах 32, 20 и 10 нм понижение эвтектической температуры составляет 5, 10 и 18 К соответственно.

Несмотря на некоторые противоречия между представленными экспериментальными рисунками для фазовых диаграмм и соответствующими зависимостями для смещенных точек эвтектики одного и того же сплава, можно утверждать, что для толщины меньше чем 30 нм наблюдалось снижение температур эвтектики, ликвидуса и солидуса, то есть сдвиг диаграммы в сторону меньших температур (рис. 3).

Для системы Bi-Sn для толщины 10 нм авторы [5] получили в экспериментах снижение температуры эвтектики на 17 К. В то же время на построенной экспериментальной диаграмме этих же авторов для толщины 9 нм показано снижение эвтектической точки



Рис. 3. Фазовая диаграмма нанопленки Bi–Sn [4, 5]. Эвтектическая температура массивного материала  $T_{e^{\infty}} = 412$  К.

лишь на 12 К [4]. Чтобы разрешить это противоречие мы выполнили сравнительный анализ публикаций и выбрали результаты [5] по смещению температуры эвтектики как такие, которые являются более корректными и отвечают большей экспериментальной статистике тех же авторов. Для системы Bi–Sn также получено, что для толщин больших 70–80 нм снижение температуры эвтектики становилось несущественным (показано далее). В тоже время для чистых веществ влияние толщины на температуру плавления сказывалось в экспериментах плоть до 100–120 нм.

Большинство экспериментальных исследований демонстрируют также сужение двухфазных областей на диаграммах наноматериалов, что особенно четко заметно для случая наночастиц. Полученные фазовые диаграммы нанопленки бинарной системы Bi-Sn (рис. 3) не позволяют сделать однозначный вывод о таком сужении в этой системе. Тем не менее, можно видеть по построенной экспериментальной диаграмме (рис. 3), что в области ромбической фазы Bi для составов сплава около единицы растворимость олова в висмуте незначительно растет, а соседняя двухфазная область уменьшается. Это важное обстоятельство подтверждает факт увеличения растворимости и будет нами учтено при построении наноразмерной диаграммы состояния.

Мы воспользуемся приведенными экспериментальными результатами и их особенностями для проверки нашей гипотезы о существовании корреляции между толщиной нанопленки и парными энергиями взаимодействия атомов в середине сплошных нанопленок. Правильность описания и результат построения наноразмерной диаграммы системы Bi-Sn будут проверяться такими основными критериями: адекватными смещениями температуры эвтектики и температур плавления чистых веществ, ростом растворимости.

## 4. КЛАССИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПИСАНИЯ ОБЪЕМНЫХ ФАЗ И ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ

Классическая термодинамика утверждает, что при фиксированной температуре T и средней концентрации x между точками  $x_1$  и  $x_2$  общей касательной к кривой или к кривым потенциала Гиббса G(x), материал в равновесии является смесью первой и второй фаз, каждая с концентрацией  $x_1$  и  $x_2$ . Эти равновесные составы отвечают растворимостям компонентов один в другом.

Рассмотрим бинарную систему Bi-Sn в интервале температур от самой высокой температуры плавления (температура плавления Bi 545 K) до температур, значительно ниже температуры эвтектики (412 K), то есть до комнатных температур (300 K) [17, 18]. Соответствующие потенциалы Гиббса G(x) для такой системы возьмем из данных CALPHAD. Исследование энергетических зависимостей для выбранного интервала температур показало, что наиболее вероятными являются три фазы:

1) твердый субрегулярный раствор — объёмно-центрированная тетрагональная фаза на основе Sn с симметрией типа A5 (BCT);

2) твердый регулярный раствор — ромбическая фаза на основе Ві с симметрией типа *A*7 (RHOM);

3) жидкий субрегулярный раствор (LIQ) сплава.

Обозначим атомный состав x для атомов сорта B (Bi), 1 - x - для атомов сорта A (Sn). Соответствующие зависимости потенциала Гиббса, который приходится на один моль вещества, имеют такой общий вид:

$$BCT\begin{cases} G_{\text{bulk}}^{\text{BCT}}(x,T) = U_{\text{bulk}}^{\text{BCT}}(x,T) + RT\{x \ln x + (1-x)\ln(1-x)\}, \\ U_{\text{bulk}}^{\text{BCT}}(x,T) = xG_{\text{Bi}}^{\text{BCT}} + (1-x)G_{\text{Sn}}^{\text{BCT}} + x(1-x)\{L_0^{\text{BCT}} + (2x-1)L_1^{\text{BCT}}\}; \end{cases}$$
(1)

$$\text{RHOM} \begin{cases} G_{\text{bulk}}^{\text{RHOM}}(x,T) = U_{\text{bulk}}^{\text{RHOM}}(x,T) + RT\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\}, \\ U_{\text{bulk}}^{\text{RHOM}}(x,T) = xG_{\text{Bi}}^{\text{RHOM}} + (1-x)G_{\text{Sn}}^{\text{RHOM}} + x(1-x)\{L_{0}^{\text{RHOM}} + (2x-1)L_{1}^{\text{RHOM}}\}; \end{cases}$$

$$\mathrm{LIQ}\begin{cases} G_{\mathrm{bulk}}^{\mathrm{LIQ}}(x,T) = U_{\mathrm{bulk}}^{\mathrm{LIQ}}(x,T) + RT\{x\ln x + (1-x)\ln(1-x)\},\\ U_{\mathrm{bulk}}^{\mathrm{LIQ}}(x,T) = xG_{\mathrm{Bi}}^{\mathrm{LIQ}} + (1-x)G_{\mathrm{Sn}}^{\mathrm{LIQ}} + x(1-x)\{L_0^{\mathrm{LIQ}} + (2x-1)L_1^{\mathrm{LIQ}}\}. \end{cases}$$
(3)

Тут функции  $U_{\text{bulk}}^{\text{phase}}(x,T)$ :  $U_{\text{bulk}}^{\text{BCT}}(x,T)$ ,  $U_{\text{bulk}}^{\text{RHOM}}(x,T)$ ,  $U_{\text{bulk}}^{\text{LIQ}}(x,T)$  внутренние энергии растворов соответствующих объемных фаз. Коэффициенты субрегулярных растворов  $L_0^{\text{phase}}$  и  $L_1^{\text{phase}}$ :  $L_0^{\text{BCT}}$ ,  $L_1^{\text{BCT}}$ ,  $L_0^{\text{RHOM}}$ ,  $L_1^{\text{RHOM}}$ ,  $L_0^{\text{LIQ}}$ ,  $L_1^{\text{LIQ}}$  характеризуют энергии смешения атомов Ві та Sn в соответствующих структурах и найдены по данным САLPHAD для массивных материалов. Термодинамические данные  $G_{\text{Sn}}^{\text{phase}}$  и  $G_{\text{Bi}}^{\text{phase}}$ , отвечающие за парные энергии взаимодействия компонентов в системе Sn-Bi, где могут образовываться разные твердые растворы в интервале температур 300–545 К даны в [17, 18]. Соответствующий анализ по методу Гиббса дает диаграмму состояния, которая представлена на рис. 3 пунктиром.

# 5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НАНОФАЗ

Перейдем к обсуждению расчета диаграммы состояния нанопленки избранной бинарной системы.

Модель 1: классическое описание с учетом температурных зависимостей (рис. 1, *a*). В соответствии с этим описанием фаза состоит из объемной и поверхностной частей. Объемная составляющая энергии системы описана нами в предыдущем разделе (формулы (1)– (3)). В этом случае описание фазы остается неизменным для объемной составляющей и уточняется введением поверхностной энергии  $G_{\text{surf}}(x, T)$  и/или температурных зависимостей для поверхностной энергии и молярного объема компонента в разных агрегатных состояниях:

$$G_{\text{surf}}(x,T) = \frac{\sigma(x,T)\omega(x,T)}{h} = \frac{\left[(1-x)\sigma_A(T) + x\sigma_B(T)\right]\left[(1-x)\omega_A(T) + x\omega_B(T)\right]}{h},$$

где  $\omega_A(T)$ ,  $\omega_B(T)$  — объемы одного моля атомов сорта A и B, соответственно, при температуре T;  $\sigma_A(T)$ ,  $\sigma_B(T)$  — зависящие от температуры T поверхностные энергии (на единицу площади) атомов сорта A и B соответственно.

Общая энергия сплошной пленки определенной фазы будет определяться согласно выражению:

$$G_{\text{phase}}(x,T,h) = U_{\text{bulk}}^{\text{phase}}(x,T) + RT\{x\ln x + (1-x)\ln(1-x)\} + \frac{\sigma(x,T)\omega(x,T)}{h}.$$
(4)

Воспользуемся данными различных публикаций по системе Bi–Sn в интервале температур 300–545 К [5, 19–24]. Для жидкой фазы LIQ: молярный объем жидкого висмута определится формулой  $\omega_{\rm Bi}(T) = 2,08\cdot10^{-5}[1+1,17\cdot10^{-4}(T-544)]$  м<sup>3</sup>/моль, молярный объем жидкого олова  $\omega_{\rm Sn}(T) = 1,7\cdot10^{-5}[1+8,7\cdot10^{-4}(T-505)]$  м<sup>3</sup>/моль, поверхностное натяжение чистого висмута  $\sigma_{\rm Bi}(T) = 0,378 - 7\cdot10^{-5}(T-544)$  Дж/м<sup>2</sup> и чистого олова  $\sigma_{\rm Sn}(T) = 0,56 - 9\cdot10^{-5}(T-505)$  Дж/м<sup>2</sup>. Для твердых веществ аппроксимация экспериментальных данных дает соответствующие зависимости для поверхностных энергий:  $\sigma_{\rm Bi} = 0,378 + 0,013(544 - T)^{1/2}$  Дж/м<sup>2</sup>,  $\sigma_{\rm Sn} = 0,54 + 0,013(505 - T)^{1/2}$  Дж/м<sup>2</sup>, и почти неизменные молярные объемы  $\omega_{\rm Bi}(T) = 2,133\cdot10^{-5}[1 + 4\cdot10^{-5}(T-293)]$  м<sup>3</sup>/моль,  $\omega_{\rm Sn}(T) = 1,63\cdot10^{-5}[1+5\cdot10^{-5}(T-293)]$  м<sup>3</sup>/моль.

Выполнив соответствующий анализ по методу Гиббса геометрической термодинамики можно получить фазовую диаграмму для системы Bi-Sn. К сожалению, такое описание дает некорректные результаты. Во-первых, смещение растворимости около составов x = 0, в фазе BCT оказывается не в ту сторону (растворимость уменьшается). Во-вторых, растворимость около составов x = 1, в ромбической фазе Bi не увеличивается. В-третьих, есть несоответствие с экспериментами поведения температур плавления для чистых компонент от толщины пленки и эвтектической температуры от толщины.

Заслуживает внимания также тот факт, что классическое описание, в котором не учитываются температурные зависимости мольных объемов  $\omega_A(T)$ ,  $\omega_B(T)$  и поверхностных энергий  $\sigma_A(T)$ ,  $\sigma_B(T)$ , также не позволяет получить адекватные фазовые диаграммы и зависимости температур эвтектики и плавления от толщины пленки. Более того, полученная таким образом диаграмма состояния имела еще большие двухфазные области, что соответствует уменьшению растворимостей компонентов друг в друге. Последнее противоречит имеющимся экспериментальным данным по растворимости в малых объемах, так как растворимость в нанопленках Bi–Sn растет с уменьшением толщины и является повышенной по сравнению с объемными образцами. Попытка авторов заменить температуры плавления в зависимостях поверхностных энергий и молярных объемов на размерные зависимости тоже не увенчалась успехом, полученные диаграммы и поведение температур плавления и эвтектики не соответствовали экспериментальным результатам.

Таким образом, мы получили, что классическое описание нанофазы оказывается неприменимым для корректного построения фазовой диаграммы наносистемы Bi-Sn. Поэтому мы предлагаем новый метод, основанный на идее размерно-зависимых потенциалов межатомного взаимодействия в объемной фазе, который, как мы увидим, дает адекватные результаты. В этой работе мы рассмотрим самый простой случай (с точки зрения теоретического описания и экспериментальных данных) сплошной нанопленки (рис. 1,  $\delta$ ). Модель 2: поверхностная фаза с размерно-зависящей внутренней энергией (рис. 1,  $\delta$ ). Воспользуемся теперь полученным результатом MC-расчета (рис. 2,  $\delta$ ) и допустим, что энергии парного взаимодей-

МС-расчета (рис. 2, б) и допустим, что энергии парного взаимодействия атомов в сплошных нанопленках (в результате корреляции между толщиной пленки и оптимальным расположением атомов в пленке) в первом приближении можно записать в виде разложения в ряд Тейлора:  $\Phi(h) = \Phi_{\infty} \{1 - \alpha_4/h\}$ . Здесь  $\Phi_{\infty}$  — энергия межатомного взаимодействия в объемной фазе, который отвечает диаграмме состояния массивного материала, h — толщина нанопленки (рис. 1). Величина  $\alpha_4 > 0$  зависит от типа структуры, сорта атомов ( $\alpha_4$  является разным для разных сортов атомов даже для одного типа кристаллической решетки) и во втором приближении может зависеть от толщины пленки. В дальнейшем мы принимаем  $\alpha_4$  постоянными для объяснения и построения размерной диаграммы состояния бинарной пленки сплава Bi–Sn. Основной гипотезой, базирующейся на результатах MC (рис. 2, б), для объяснения фазовых диаграмм бинарных нанопленок будет приближение (5):

$$\Phi_{AA}(h) = \Phi_{AA}(1 - \frac{\alpha_{AA}}{h}), \ \Phi_{BB}(h) = \Phi_{BB}(1 - \frac{\alpha_{BB}}{h}), \ \Phi_{AB}(h) = \Phi_{AB}(1 - \frac{\alpha_{AB}}{h}).$$
(5)

Здесь  $\Phi_{AA}(h)$ ,  $\Phi_{BB}(h)$  и  $\Phi_{AB}(h)$  являются энергиями парного взаимодействия атомов сорта A, B и между собой соответственно. Согласно (5) характеристики наноматериала сплошной пленки для больших толщин асимптотически приближаются к соответствующим значениям в массивных образцах. С целью пояснения предлагаемой методики применим хорошо известную модель регулярного раствора для конденсированной среды, которая состоит из атомов *A* и *B*. Подстановка приближения (5) в формулы (1)–(3) для случая нанофаз даст зависимости потенциалов Гиббса, в которых внутренняя энергия смеси атомов в определенной нанофазе станет зависимой от толщины пленки. В общем виде для определенной нанофазы это может быть записано так:

$$\begin{cases} G_{\text{phase}}(x,T,h) = U_{\text{phase}}(x,T,h) + RT\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\}, \\ U_{\text{phase}}(x,T,h) = U_{\text{bulk}}^{\text{phase}}(x,T) - \varepsilon_{\text{phase}}(x,T) / h, \\ \varepsilon_{\text{phase}}(x,T) = [(1-x)G_{\text{Sn}}^{\text{phase}}\alpha_{AA}^{\text{phase}} + xG_{\text{Bi}}^{\text{phase}}\alpha_{BB}^{\text{phase}} + x(1-x)L_{0}^{\text{phase}}\alpha_{\text{mix}}^{0}]; \end{cases}$$

$$(6)$$

здесь  $G_{\text{phase}}(x, T, h)$  и  $U_{\text{phase}}(x, T, h)$  — плотность потенциала Гиббса и внутренняя энергия атомов нанофазы,  $G_{\text{Sn}}^{\text{phase}} = ZN_A \Phi_{AA} / 2$ ,  $G_{\text{Bi}}^{\text{phase}} = ZN_A \Phi_{BB} / 2$ ,  $L_0^{\text{phase}} = ZN_A [\Phi_{AB} - 0, 5(\Phi_{AA} + \Phi_{BB})]$ , Z — координационное число,  $N_A$  — постоянная Авогадро,  $\varepsilon_{\text{phase}}(x, T)$  — функция, которая характеризует скорость изменения зависимости потенциала Гиббса с изменением толщины определенной нанофазы, зависит от типа структуры и является положительно определенной в случае пленки. В общем случае субрегулярного раствора и больших давлений значение  $\varepsilon_{\text{phase}}(x, T)$  может зависеть также от толщины пленки. Параметры  $\alpha_{AA}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{\text{mix}}^0$  характеризуют размерную зависимость парных энергий взаимодействия и энергии смешения в соответствующих фазах.

Таким образом, мы получили, что для описания регулярного раствора достаточно знать три параметра  $\alpha_{AA}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AB}^{\text{phase}}$  или  $\alpha_{AA}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{aB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{aB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{aB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AA}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{aB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AA}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AA}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{aB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AA}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{mix}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{mix}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{mix}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{Mix}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{Mix}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{Mix}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{Mix}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{Mix}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{Mix}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{Mix}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{Mix}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{Mix}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AA}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AA}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AA}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AA}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{Mix}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AA}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AA}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AA}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{BB}^{\text{phase}}$ ,  $\alpha_{AA}^{\text{phase}}$ ,

Согласно предложенному методу твердый субрегулярный раствор объёмно-центрированной тетрагональной фазы ВСТ на основе Sn можно описать четырьмя параметрами, твердый регулярный раствор ромбической фазы RHOM на основе Bi — тремя параметрами, жидкий субрегулярный раствор LIQ — четырьмя параметрами. Для того чтобы применить описание состояний сплошных нанопленок избранной системы мы используем энергетические зависимости (1)-(3) для объемных фаз и приближения (5), (6) без определения поверхностной энергии (в представленном выше классическом виде) как самостоятельной составляющей общей энергии. Такое приближение эквивалентно приближению поверхностных фаз в сплошных пленках (рис. 1, б). Оно оказалось достаточным для построения фазовой диаграммы рассматриваемой системы в хорошем согласии с экспериментами. Рассмотрим соответствующий подход.

Построим и сравним теоретически полученные диаграммы состояния с экспериментальными диаграммами для нанопленок Bi– Sn разной толщины. Заслуживает внимания тот факт, что предложенный метод модифицирует метод Гиббса геометрической термодинамики тем, что кривые потенциалов Гиббса фактически «поднимаются» по сравнению с объемными потенциалами.

Полученные значения параметров (табл. 1) для всех фаз соответствуют всем принятым в работе критериям, позволяют адекватно строить теоретические диаграммы бинарной системы Bi–Sn и отвечают всем экспериментально полученным зависимостям температур фазовых превращений (плавления, эвтектики) от толщины [5, 25].

Оценки авторов по результатам в табл. 1 показали, что есть такие параметры, которые существенно меняют результат, и такие, от значений которых результат почти не зависит. К наиболее существенным параметрам относятся:  $\alpha_{SnSn}^{phase}=3,5\cdot10^{-10}\,\text{m}$  и  $\alpha_{BiBi}^{phase}=3,5\cdot10^{-10}\,\text{m}$  для BCT-фазы,  $\alpha_{BiBi}^{phase}=4,48\cdot10^{-10}\,\text{m}$  и  $\alpha_{mix}^{0}=4,15\cdot10^{-9}\,\text{m}$  для RHOM-фазы,  $\alpha_{SnSn}^{phase}=2,5\cdot10^{-10}\,\text{m}$  и  $\alpha_{BiBi}^{phase}=2,5\cdot10^{-10}\,\text{m}$  для LIQ-фазы. Результаты практически могут не поменяться при изменении на порядок таких параметров:  $\alpha_{mix}^{0}$ ,  $\alpha_{mix}^{1}$  или  $\alpha_{mix}$  для BCT- и LIQ-фаз,  $\alpha_{SnSn}^{phase}=4,48\cdot10^{-10}\,\text{m}$  для RHOM-фазы.

Важность значений и возможность вариаций параметров обу-

ТАБЛИЦА 1. Параметры скорости изменения плотности потенциала Гиббса от размера для разных нанофаз в системе Bi–Sn.

Фаза	$lpha_{AA}^{ ext{phase}}$ , M	$lpha_{BB}^{ ext{phase}}$ , M	$lpha_{ m mix}^0$ , M	$lpha_{ m mix}^1$ , м	$lpha_{ m mix}$ , M
BCT	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$
RHOM	$4,48 \cdot 10^{-10}$	$4,48 \cdot 10^{-10}$	$4,15 \cdot 10^{-9}$	_	_
LIQ	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$

ТАБЛИЦА 2. Минимальное количество параметров для термодинамического описания фаз в сплошной пленке системы Bi-Sn.

Фаза	Количество параметров	$lpha_{AA}^{\mathrm{phase}}$ , M	$lpha_{BB}^{ ext{phase}}$ , M	$lpha_{ m mix}^0$ , M	$lpha_{\mathrm{mix}}^{1}$ , M	$\alpha_{\rm mix}$ , M
BCT	2	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	0	0	0
RHOM	2	0	$4,48 \cdot 10^{-10}$	$4,15.10^{-9}$	—	_
LIQ	2	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	0	0	0

словлена смещением основных объемных кривых потенциалов Гиббса от состава. Так, например, ромбическая фаза RHOM имеет минимум в окрестности значений составов x = 1, поэтому для нее существенно значение параметра  $\alpha_{\rm BiBi}^{\rm RHOM}$ , который влияет на парный потенциал межатомного взаимодействия атомов висмута в этой точке составов.

Все это позволяет уменьшить количество параметров до минимального, достаточного для правильного описания диаграммы, растворимостей и поведения температур эвтектики и плавления (табл. 2).

Представленная упрощенная модель (табл. 2) дает вполне корректные результаты (рис. 4) для рассматриваемой системы с достаточной степенью точности. Более того, можно получить аппрокси-



Рис. 4. Температура эвтектики (*a*) и температуры плавления (*б*, *в*) чистых веществ для тонких пленок Bi–Sn, полученные в экспериментах и с помощью метода Гиббса геометрической термодинамики и размерно-зависимых потенциалов взаимодействия в модели 2 по данным табл. 2. В аппроксимационных формулах толщина h — в нм.

мационные формулы для соответствующих температур фазового превращения (в кельвинах):

$$T_{e} = 412 - 161, 5 / h, T_{\pi\pi}^{Bi} = 543 - 279, 9 / h, T_{\pi\pi}^{Sn} = 504, 3 - 187, 3 / h.$$
 (7)

Тут толщина пленки *h* определена в нм.

Полученные диаграммы состояний сплошной нанопленки (рис. 5) хорошо согласуются с экспериментальными диаграммами состояния (рис. 3) с учетом замечаний, сделанных в параграфе 3. Это значит, что модель 2 твердых растворов (6) достаточно полно описывает рассматриваемую наносистему.

Рассматриваемый метод позволяет также находить такие важные с точки зрения эксперимента показатели как растворимости компонентов в пленке. Можно видеть, что сужение двухфазной областей на рис. 5 соответствует повышенным растворимостям. Детальный анализ растворимостей для разных температур позволяет найти максимальную растворимость одного компонента в другом, которая достигается по температуре в точке эвтектики. Так как эвтектические температуры зависят от толщины пленки (7), то и максимальные растворимости также становятся функциями толщины пленки. Так, например, для пленки толщиной 9 нм при температуре T = 395 К, предельная растворимость олова в висмуте оказывается равной 2,4%. В массивном материале предельная растворимость



**Рис. 5.** Фазовая диаграмма сплошной нанопленки системы Bi–Sn толщиной 9 нм, полученная по модели 2 (табл. 2), в сравнении с экспериментальной.



Рис. 6. Растворимость висмута в тетрагональной ВСТ-фазе на основе олова в нанопленке системы Bi–Sn по модели 2 и данным табл. 2. Горизонтальная пунктирная линия соответствует растворимости в массивном материале 13,1%. В аппроксимационной формуле толщина h в нм.

олова в висмуте равна 0,2%, а предельная растворимость висмута в олове равна 13,1% [17]. Полученные аппроксимационные формулы для предельной растворимости имеют вид:  $x_{\rm Bi} = 0,1h^{-0.96} + 0,131$  для висмута в олове (рис. 6),  $x_{\rm Sn} = 61,8h^{-3.4} + 2\cdot10^{-3}$  для олова в висмуте, где толщина пленки *h* определена в нм.

## 6. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В работе показана возможность применения новой методологии построения фазовых диаграмм бинарных наноматериалов, базирующейся на существовании зависимости парных потенциалов взаимодействия атомов от размера наносистемы. Следующей интересной задачей является описание фазовых диаграмм бинарных наноматериалов разного состава и формы в зависимости от дисперсности системы.

Заслуживает внимания также тот факт, что для BCT- и LIQ-фаз бинарной наносистемы Bi–Sn параметры равны  $\alpha_{AA}^{\text{phase}} = \alpha_{BB}^{\text{phase}}$  (табл. 2), что соответствует модели эквифункциональной размерной зависимости парных потенциалов (5) в рассматриваемой пленке. Это обстоятельство будет проверяться авторами в последующем с помощью молекулярно-динамических расчетов.

Предметом отдельного исследования станут также молекулярнодинамические расчеты авторов для получения размерной зависимости парных потенциалов взаимодействия атомов других металлических систем, изменения плотности вещества по сравнению с плотностью макроскопических образцов.

Работа выполнена в рамках общего российско-украинского проекта номер Ф.28.7/049 Государственного фонда фундаментальных исследований Украины и Российского фонда фундаментальных исследований номер 09–08–90406.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- В. В. Скороход, І. В. Уварова, А. В. Рагуля, Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах (Київ: Академперіодіка: 2001).
- 2. H. Gleiter, Nanostruct. Mater., 6: 3 (1995).
- 3. Р. А. Андриевский, А. М. Глезер, *ФММ*, **89**, № 1: 91 (2000).
- 4. Н. Т. Гладких, С. П. Чижик, В. Н. Ларин и др., *Докл. АН СССР*, **300**, № 3: 588 (1988).
- Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. П. Кришталь и др., Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках (Ред. Н. Т. Гладких) (Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина: 2004).
- 6. Q. Jiang, H. M. Lu, and M. Zhao, J. Phys.: Condens. Matter, 16: 521 (2004).
- 7. М. Н. Магомедов, ФТТ, 46, № 5: 924 (2004).
- 8. N. Grerory, A. F. Berry, and R. Stephen, J. Chem. Phys., 78: 399 (1983).
- 9. А. С. Шірінян, Ю. С. Білогородський, Вісник Черкаського університету, 171: 40 (2009).
- 10. F. Baletto and R. Ferrando, *Rev. Modern Phys.*, 77, No. 1: 371 (2005).
- 11. Б. Я. Пинес, *Очерки по металлофизике* (Харьков: ХГУ им. А. М. Горького: 1961).
- 12. E. C. Marques, D. R. Sandrom, F. W. Lytle, and R. B. Greegor, *J. Chem. Phys.*, 77: 1027 (1982).
- 13. E. A. Stern, P. Livins, and Z. Zhang, *Phys. Rev. B*, 43: 8550 (1991).
- 14. B. M. Smirnov, *Cluster Processes in Gases and Plasmas* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA: 2010).
- 15. A. S. Shirinyan, A. M. Gusak, and M. Wautelet, Acta Mater., 53: 5025 (2005).
- 16. Н. Т. Гладких, С. П. Чижик, В. Н. Ларин и др., *Докл. АН СССР*, **280**, № 4: 858 (1985).
- 17. T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett et al., *Binary Alloy Phase Diagram* (2<sup>nd</sup> ed.) (New York: ASM: 1987).
- 18. U. R. Kattner, *Database for Solder Alloys under Development* (Gaithersburg: NIST) (электронный pecype http://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/solder.html).
- 19. W. Gąsior, Z. Moser, and J. Pstruś, J. Phase Equilibrium, 22: 20 (2001).
- 20. Z. Moser, W. Gąsior, and J. Pstruś, J. Electronic Materials, 30: 1104 (2001).
- 21. M. Kucharski, Arch. Hutn., 22: 181 (1977).
- 22. Б. Г. Лившиц, В. С. Крапошин, Я. Л. Линецкий, Физические свойства металлов и сплавов (Москва: Металлургия: 1980).
- 23. F. J. Shackelford and W. Alexander, *CRC Materials Science and Engineering Handbook* (3<sup>rd</sup> ed.) (Florida: CRC Press LLC: 2001).
- 24. R. C. Weast, M. J. Astle, and W. H Beyer, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (67<sup>th</sup> ed.) (Florida: CRC Press Inc: 1987).
- 25. E. A. Olson, M. Yu. Efremov, M. Zhang et al., J. Appl. Phys., 97: 034304 (2005).