

Цель работы. Разработка и апробирование метода прогнозирования стабильности/нестабильности наноструктур ядро-оболочка.

Метод и объекты исследования. Метод Брэгга-Вильямса объединяет довольно широкий круг подходов к фазовым переходам порядок/беспорядок, связанных с введением и расчётом параметра порядка J . В основном метод разработан и широко известен на примере эквиатомного сплава типа Cu-Zn с объёма центрированной решеткой. В данной работе мы впервые применили метод Брэгга-Вильямса к прогнозированию стабильности/нестабильности одной из двух альтернативных наноструктур ядро-оболочка A@B и B@A, где первый символ отвечает ядру частицы, а второй (после @) – её оболочке, на примере CuNi.

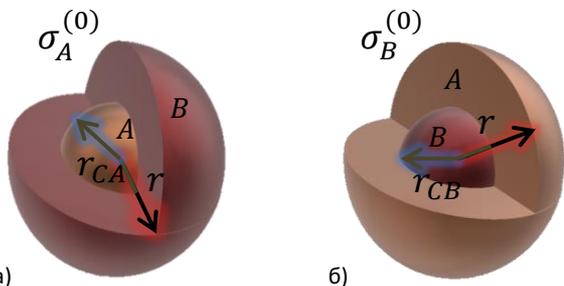


Рис 1. Наноструктуры ядро-оболочка а) A@B б) B@A

В нашем случае $J = 1$ будет отвечать идеально упорядоченной структуре, а $J = 0$ - полностью хаотичному наносплаву A-B, т.е. разрушению оболочечной структуры.

Равновесное значение параметра порядка находится из необходимого условия минимума энергии Гельмгольца F , т.е. из условия $\partial F / \partial J = 0$. В результате установлено, что критическая температура T_c перехода «порядок/беспорядок» зависит от выбора типа наноструктуры и отличается от значений $T_c^{(\infty)}$, отвечающему объемному сплаву. В соответствии с развитой теорией $T_c^{(\infty)} = \Delta H_{ex} / R$, где ΔH_{ex} - избыточная энтальпия смешения, R - универсальная газовая постоянная. Для критической температуры получено соотношение

$$T_c = -k^{-1} \{ -z_1 (E_{AA} \bar{x}_A^2 + E_{BB} \bar{x}_B^2 - 2 \bar{x}_A \bar{x}_B E_{AB}) + \frac{8\pi}{N} [(\sigma_A^{(0)} - \sigma_B^{(0)}) \bar{x}_B r^2 + \sigma_{AB}^{(0)} r_{CB}^2] \},$$

где E_{AA} и E_{BB} - энергия пар соседних атомов, E_{AB} - энергия взаимодействия атомов A и B, \bar{x}_A , \bar{x}_B - средние значения, характеризующие состав частицы, $\sigma_A^{(0)}$, $\sigma_B^{(0)}$ - межфазное натяжение.

$$T_c = T_c^{(\infty)} + \Delta T_c$$

$$\Delta T_c = -\frac{8\pi}{kN} [(\sigma_A^{(0)} - \sigma_B^{(0)}) \bar{x}_B r^2 + \sigma_{AB}^{(0)} r_{CB}^2]$$

$$\sigma_{AB} \approx |\sigma_A - \sigma_B| - \text{правило Антонова}$$

Величина ΔH_{ex} находилась из уравнения типа уравнения Редлиха-Кистера, предложенного Дж. Каптаем [1].

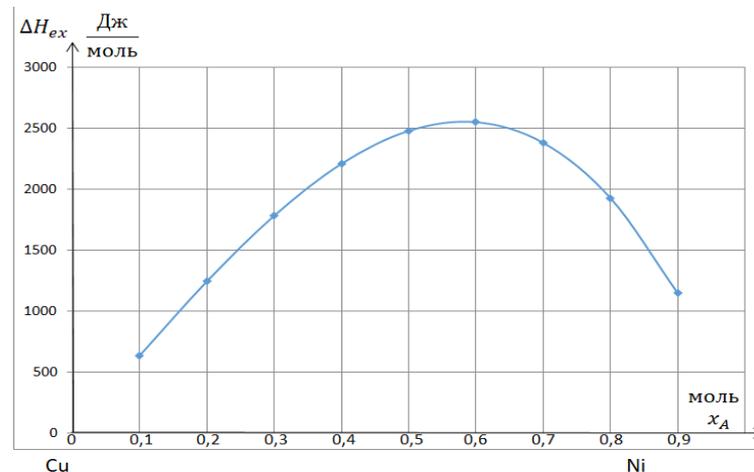


Рис 2. Зависимость энтальпии смешения от состава частица. Максимум приходится на $\bar{x}_{Cu} = 0,6$ моль; $\bar{x}_{Ni} = 0,4$ моль.

Для эквиатомного сплава Cu-Ni, было найдено значение 562К, согласующееся с максимальным значением критической температуры 628К, отвечающей мольной фракции Ni, равной 0,673 [2].

Результаты расчетов T_c представлены в таблице.

r, нм	T_c , К	
	Ni@Cu	Cu@Ni
2,0	262	0
3,0	362	0
4,0	412	0
5,0	442	0

Вывод. Полученные результаты предсказывают стабильность наноструктур Ni@Cu и нестабильности наноструктур Cu@Ni.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Kaptay G. // Calphad 2004. V.28. P.115-124.
2. Massalski T.B. Ed. ASM International, Materials Park. // 1990