

01.08.13

О свойствах ниобия в аморфном состоянии

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики —
филиал Объединенного института высоких температур РАН,
Махачкала, Россия

E-mail: mahmag4@mail.ru

Поступила в Редакцию 6 июля 2026 г.

В окончательной редакции 20 июля 2026 г.

Принята к публикации 20 июля 2026 г.

На основании ранее определённых структурных параметров твердого аморфного состояния рассчитано изменение параметров парного межатомного потенциала Ми–Леннард-Джонса при переходе ниобия (Nb) из объемно-центрированной кубической (ОЦК) структуры в аморфную структуру. Используя эти параметры потенциала были рассчитаны свойства Nb как с ОЦК, так и с аморфной структурой. Расчеты были проведены вдоль изотерм 300 и 2740 К при давлениях от 0 до 50 ГПа. Показано, что для аморфной структуры такие свойства, как удельный (на атом) объем, химический потенциал, удельная энтропия, коэффициент теплового расширения и удельная теплоемкость всегда больше, а температура Дебая, первый параметр Грюнайзена, изотермический модуль упругости, удельная (на единицу площади) поверхностная энергия и энергия самодиффузии всегда меньше, чем для ОЦК-Nb. Причем изменение удельной энтропии при переходе в аморфное состояние заметно меньше, чем при плавлении Nb. Рассчитанная при температуре плавления удельная поверхностная энергия аморфного Nb меньше, чем у кристалла, но больше чем у расплава Nb. При низких давлениях производная модуля упругости по давлению больше, а энергия образования вакансии меньше для аморфной структуры, чем для ОЦК-Nb. Однако с ростом давления это соотношение изменяется.

Ключевые слова: уравнение состояния, тепловое расширение, поверхностная энергия, энергия образования вакансии, энергия самодиффузии.

DOI: 10.61011/FTT.2026.08.63668.10331

1. Введение

Однокомпонентные металлы с аморфной структурой получают путем быстрого (со скоростью 10^6 – 10^8 К/с) охлаждения расплава, либо путем ионно-плазменного распыления и высокоскоростной конденсации металла. Такими методами удалось получить многие однокомпонентные металлы (Cr, Ni, Mn, Co, Ti, Pd, Y, W, Ta, Re, Nb и т.д.) в аморфном состоянии [1,2]. При этом было обнаружено, что свойства аморфного металла существенно отличаются от свойств монокристалла. Несмотря на то, что аморфное состояние является метастабильным, аморфные металлы широко используются в различных технических задачах. Например, аморфные металлические мембраны из ниобия и его сплавов имеют хорошую водородную проницаемость, что имеет большое техническое значение для сепарации водорода от других газов. С развитием „зеленой“ водородной энергетики начали активно использоваться именно аморфные металлические мембраны [3]. Поэтому весьма актуальным является всестороннее изучение свойств аморфного ниобия. Однако высокая скорость зарождения и роста кристаллов в аморфном металле приводит к трудностям экспериментального изучения его свойств при различных температурах (T) и давлениях (P). Аморфное состояние изучают также методами компьютерного моделирования [4]. Однако при таком моделировании возникают трудности, связанные как с

метастабильностью аморфного состояния, так и с математической неопределенностью „случайной упаковки“ атомов [5,6]. В настоящей работе нами был использован аналитический метод (т.е. без компьютерного моделирования), и было изучено изменение свойств ниобия (Nb) при переходе его структуры из кристаллической в аморфное состояние при различных P – T -условиях.

Для определения параметров аморфной структуры нами был использован метод, предложенный в работе [6]. В [6] нами была изучена корреляционная связь между первым координационным числом (k_n) и коэффициентом упаковки (k_p) для четырех кубических структур: гранецентрированной кубической (ГЦК, face-centered-cubic, FCC): $k_n=12$; $k_p = \pi^{2^{1/2}}/6 = 0.7405$, объемно-центрированной кубической (ОЦК, body-centered-cubic, BCC): $k_n = 8$; $k_p = \pi^{3^{1/2}}/8 = 0.6802$, простой кубической структуры (simple cubic structure, SCS): $k_n = 6$; $k_p = \pi/6 = 0.5236$, и алмазной кубической структуры (diamond cubic structure, DCS): $k_n = 4$; $k_p = \pi^{3^{1/2}}/16 = 0.3401$. Оказалось, что с коэффициентом достоверности, равным единице, зависимость $k_n(k_p)$ описывается полиномом 3-й степени следующего вида:

$$k_n(k_p) = -71.76782 + 467.78914 \cdot k_p - 925.48451 \cdot k_p^2 + 603.01146 \cdot k_p^3. \quad (1)$$

Как видно из зависимости (1), графически представленной на рис. 1, при $5.855 \leq k_n \leq 6.2793$ и

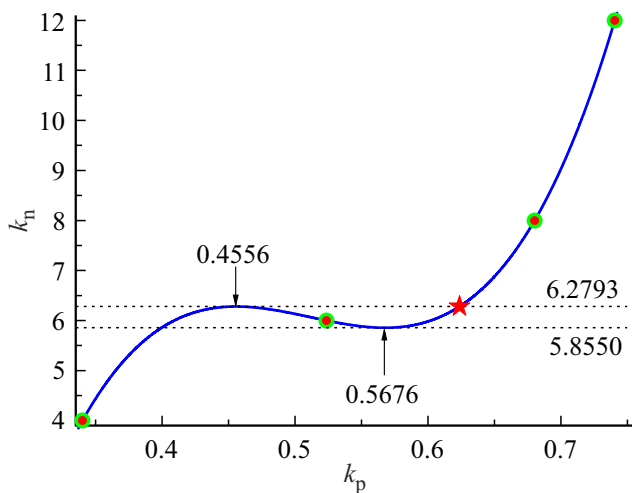


Рис. 1. Зависимость первого координационного числа от коэффициента упаковки однокомпонентного вещества. Кружки — данные для 4-х кубических структур: FCC, BCC, SCS и DCS. Звездочкой показана структура плотной аморфной упаковки.

$0.4 \leq k_p \leq 0.6237$ одному значению k_n соответствуют два или три значения k_p . Поэтому эта область в работе [6] была определена нами как область „случайной упаковки“ („random packing“, RP), т. е.

$$0.4 \leq k_p(\text{RP}) \leq 0.6237 \text{ и } 5.855 \leq k_n(\text{RP}) \leq 6.2793.$$

Как было указано нами в [7], на зависимости (1) можно выделить три характерные точки: две точки экстремумов функции $k_n(k_p)$ и точку пересечения зависимости $k_n(k_p)$ с касательной в точке максимума данной зависимости:

1 — рыхлая аморфная упаковка: $k_p(1) = 0.45556$, $k_n(1) = 6.2793$,

2 — средняя аморфная упаковка: $k_p(2) = 0.56762$, $k_n(2) = 5.855$,

3 — плотная аморфная упаковка: $k_p(3) = 0.6237$, $k_n(3) = 6.2793$.

Отметим, что значения k_p в экстремумах, т. е. $k_p(1)$ и $k_p(2)$, близки к оценкам, полученным моделированием системы жестких сфер методом Монте-Карло в работе [8]: жидкость и кристалл сосуществуют между точкой замерзания — $k_{p\text{Liquidus}} = 0.494 \pm 0.002$, и точкой плавления — $k_{p\text{Solidus}} = 0.545 \pm 0.002$. В [7] было показано, что в точке 1 достигается минимум удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца (f_H), т. е. эта упаковка является термодинамически устойчивой структурой жидкой фазы. Также было показано, что в точках 1 и 3 значения f_H совпадают: $f_H(1) = f_H(3)$. Однако если в точке 1 система находится в минимуме термодинамического потенциала, то в точке 3 система находится в метастабильном (замороженном) состоянии. Поэтому параметры точки 3 (отмеченные

на рис. 1 звездочкой) были использованы нами для характеристики аморфной структуры твердой фазы. Как было показано в [7], использование таких структурных параметров позволило рассчитать свойства аморфного железа, которые хорошо совпали с экспериментальными оценками. Поэтому эти структурные параметры мы использовали в данной работе при расчетах свойств аморфного ниобия.

2. Определение параметров межатомного потенциала

Положим, что атомы в металле взаимодействуют посредством парного 4-параметрического потенциала Ми–Леннард-Джонса, который имеет следующий вид:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (2)$$

где D и r_0 — глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ — численные параметры, r — расстояние между центрами взаимодействующих атомов.

Ниобий (масса атома $m(\text{Nb}) = 92.9064 \text{ a.m.u}$) имеет BCC-структуру и не испытывает полиморфных фазовых переходов вплоть до 154 GPa [9]. В настоящей работе мы изучили изменение свойств Nb при переходе из BCC в метастабильную структуру плотной аморфной упаковки (обозначим ее как AMF), т. е. в точку, отмеченную на рис. 1 звездочкой. Параметры парного потенциала межатомного взаимодействия (2) для BCC-Nb были определены из экспериментальных данных самосогласованным методом в работе [10]. Эти параметры имеют вид

$$r_0(\text{BCC}) = 2.854 \text{ \AA}, \quad D(\text{BCC})/k_B = 21765.36 \text{ K},$$

$$b(\text{BCC}) = 9.34, \quad a(\text{BCC}) = 2.53,$$

где $k_B = 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ — постоянная Больцмана.

При изменении структуры происходит перераспределение электронной плотности по парным межатомным связям. Поэтому для изучения свойств AMF-Nb необходимо определить значения параметров потенциала (2), которые соответствуют этой аморфной структуре. Для определения зависимости $r_0(k_p)$ было использовано эмпирическое соотношение между межатомным расстоянием и коэффициентом упаковки кристалла с кубической структурой [11, р. 288]: если при полиморфном превращении величина коэффициента упаковки k_p возрастает в последовательности

$$k_p = 0.3401 (\text{DCS}) \rightarrow 0.5236 (\text{SCS}) \\ \rightarrow 0.6802 (\text{BCC}) \rightarrow 0.7405 (\text{FCC}),$$

то длина межатомной связи возрастает в последовательности

$$r_0(k_p)/r_0(4) = 1.02 \rightarrow 1.09 \rightarrow 1.11 \rightarrow 1.14.$$

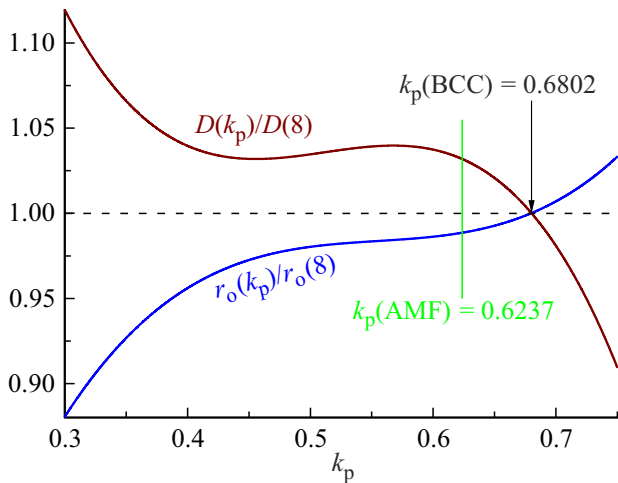


Рис. 2. Зависимости нормированных на величины для ВСС-структуры значений глубины и координаты минимума потенциала (2) от коэффициента упаковки однокомпонентного вещества. Вертикальной линией указано значение $k_p(\text{AMF}) = 0.6237$.

Эту зависимость можно аппроксимировать с коэффициентом достоверности, равным единице, полиномом 3-й степени следующего вида [7]:

$$r_o(k_p)/r_o(8) = 0.014478 + 5.146225k_p - 9.186595k_p^2 + 5.514874k_p^3. \quad (3)$$

Для определения зависимости глубины потенциала D от параметров структуры была использована нормированная зависимость $D(k_p)/D(8)$, полученная в [7] для ВСС-железа:

$$D(k_p)/D(8) = 1 + 0.0185434[8 - k_n(k_p)], \quad (4)$$

где функция $k_n(k_p)$ определяется формулой (1). Зависимости (3) и (4), нормированные на величины для ВСС-структуры, графически представлены на рис. 2.

Ввиду отсутствия каких-либо данных по зависимости степенных параметров потенциала (2) от параметров структуры для области $0.45 < k_p < 0.68$, при расчетах свойств Nb в точке 3 были взяты данные, соответствующие ВСС-Nb. Таким образом, для AMF-Nb, со структурными параметрами $k_p(\text{AMF}) = 0.6237$, $k_n(\text{AMF}) = 6.2793$, были приняты следующие параметры потенциала (2):

$$r_o(\text{AMF}) = 2.8217 \text{ \AA}, \quad D(\text{AMF})/k_B = 22461.85 \text{ K}, \\ b(\text{AMF}) = 9.34, \quad a(\text{AMF}) = 2.53.$$

3. Метод расчета термодинамических свойств

Используя приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, и описывая колебательный спектр

вещества по модели Эйнштейна, для удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца можно использовать выражение [12]

$$f_H(k_n, c, T) = \left(\frac{k_n}{2}\right) D \cdot U(R) + 3k_B \Theta_E(k_n, c) \times \left\{ \frac{1}{2} + \left(\frac{T}{\Theta_E(k_n, c)}\right) \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_E(k_n, c)}{T}\right) \right] \right\}, \quad (5)$$

где T — температура, Θ_E — температура Эйнштейна, $R = r_o/c$ — относительная линейная плотность вещества, $c = (6k_p v/\pi)^{1/3}$ — расстояние между центрами ближайших атомов, $v = V/N$ — удельный объем, V и N — объем и число атомов в системе. Функция потенциальной энергии, в соответствии с (2), равна

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b - a}.$$

Из (5) легко получить выражение для удельной (на атом) энтропии в виде

$$s_E(k_n, c, T) = -\left(\frac{\partial f_H}{\partial T}\right)_v = 3k_B \left\{ -\ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_E(k_n, c)}{T}\right) \right] + \left(\frac{\Theta_E(k_n, c)}{T}\right) / \left[\exp\left(\frac{\Theta_E(k_n, c)}{T}\right) - 1 \right] \right\}. \quad (6)$$

Температура Эйнштейна связана с температурой Дебая соотношением [12] $\Theta = (4/3)\Theta_E$. Для температуры Дебая в [13] было получено выражение следующего вида:

$$\Theta(k_n, c) = A_w(k_n, c) \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_B A_w(k_n, c) \xi^2} \right)^{1/2} \right]. \quad (7)$$

Здесь функция A_w имеет вид

$$A_w(k_n, c) = K_R \frac{5k_n a b(b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_o}{c}\right)^{b+2},$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_o^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n},$$

где m — масса атома, $\hbar = 1.05457266 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ — постоянная Планка.

Отметим, что для описания колебательного спектра твердого вещества здесь используется модель Эйнштейна, т.е. предполагается, что все атомы совершают гармонические колебания с одной и той же частотой. Насколько игнорирование дисперсии фононных ветвей будет сказываться при вычислении того либо иного термоупругого свойства, мы определим сравнением результатов расчета с экспериментальными данными.

Из (5) для уравнения состояния (P) и изотермического модуля упругости (B_T) можно получить выражения следующего вида [7]:

$$P = -\left(\frac{\partial f_H}{\partial v}\right)_T = \left[\frac{k_n}{6} D \cdot U'(R) + 3k_B \Theta_E \cdot \gamma \cdot E_w\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)\right] \frac{1}{v}, \quad (8)$$

$$B_T = -v \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = P + \left[\frac{k_n}{18} D \cdot U''(R) + 3k_B \Theta_E \cdot \gamma(\gamma - q) \cdot E_w\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) - 3k_B \cdot \gamma^2 \cdot T \cdot F_E\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)\right] \frac{1}{v}. \quad (9)$$

Здесь введены следующие функции:

$$E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]},$$

$$F_E(y) = \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}, \quad v = \frac{\pi c^3}{6k_p},$$

$$U'(R) = R \left[\frac{\partial U(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b - a},$$

$$U''(R) = R \left[\frac{\partial U'(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(bR^b - aR^a)}{b - a}.$$

Из формулы (7) можно получить выражения для первого (γ) и второго (q) параметров Грюнайзена, которые входят в формулы (8) и (9). Они имеют вид

$$\gamma = -\left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln v}\right)_T = \frac{b + 2}{6(1 + X_w)},$$

$$q = \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln v}\right)_T = \gamma \cdot \frac{X_w(1 + 2X_w)}{(1 + X_w)}, \quad (10)$$

где введена функция $X_w = A_w \xi / \Theta$, которая определяет роль „нулевых колебаний“ атомов при расчете параметров Грюнайзена.

Выражение для химического потенциала, т.е. удельной (на атом) энергии Гиббса, имеет вид [12]

$$g_E = f_H + P \cdot v. \quad (11)$$

Так как согласно (7) температура Дебая не зависит от температуры при изохорном нагреве, то изохорную и изобарную удельную (на атом) теплоемкости c_V и c_P в рамках модели Эйнштейна можно определить в виде [12]

$$c_V = 3k_B F_E\left(\frac{\Theta_E}{T}\right), \quad (12)$$

$$c_P = c_V(1 + \gamma \alpha_P T). \quad (13)$$

Здесь α_P — изобарный коэффициент теплового объемного расширения, который можно определить из соотношения Грюнайзена [12]:

$$\alpha_P = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{\gamma c_V}{v B_T} = \frac{\gamma \cdot c_V}{B_T [\pi r_o^3 / (6k_p)]} \left(\frac{v_o}{v}\right), \quad v_o = \frac{\pi r_o^3}{6k_p}. \quad (14)$$

Отметим, что для описания взаимодействия электронейтральных атомов в металле здесь используется парный 4-параметрический потенциал Ми–Леннарда–Джонса (2). Также здесь используется приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, как в (5), так и в (7). В таком подходе для энергии когезии металла у нас получается формула, которая стоит первым слагаемым в выражении (5). Некоторые авторы считают такой метод сильно упрощенным и предлагают использовать другой подход: рассматривать решетку положительно заряженных ионов, которые плавают в море электронов. Естественно, что при таком подходе выражение для энергии когезии будет намного сложнее, и в него войдут кулоновские электрон-ионное, электрон-электронное и ион-ионное взаимодействия. В силу дальнего действия кулоновских сил в таком подходе использовать приближение „взаимодействия только ближайших соседей“ будет уже некорректно. Чтобы избежать всех этих тупиков и получить какие-то вычисляемые формулы, мы пошли по своему пути, раскладывая энергию когезии по парным взаимодействиям электронейтральных атомов. Причем все 4 параметра потенциала (2) в нашем подходе определяются самосогласованным методом в рамках формализма из (5)–(14) по экспериментальным данным: v_o , $\alpha_P = (\partial \ln v / \partial T)_P$ и $B_T = -v(\partial P / \partial v)_T$, при $P = 0$ и $T = 300$ К. Для ряда ОЦК- и ГЦК-металлов это было сделано в [10]. Поэтому в нашем подходе вопрос, насколько корреляции d -электронов влияют на рассчитанные термодинамические свойства, отпадает.

Для удельной поверхностной энергии твердого вещества σ мы используем следующее выражение, полученное и протестированное нами в работах [10,14,15]:

$$\sigma(k_n, R, T) = -\frac{k_n D R^2}{12\alpha^{2/3} r_o^2} [U(R) + 3H_w(R, T)]. \quad (15)$$

Здесь $\alpha = \pi / (6k_p)$, а функция H_w определяет влияние температуры на поверхностную энергию и имеет следующий вид:

$$H_w(R, T) = \frac{6\gamma}{(b + 2)} \cdot \frac{k_B \Theta_E}{D k_n} E_w\left(\frac{\Theta_E}{T}\right). \quad (16)$$

Энергию создания электронейтральной вакансии E_v и энергию самодиффузии атома E_d в структуре вещества можно рассчитать по формулам, полученным и протестированным нами в [16]:

$$E_v = \frac{m}{k_n} \left(\frac{c k_B \Theta_E}{2\hbar}\right)^2 f_y\left(\frac{\Theta_E}{T}\right), \quad (17)$$

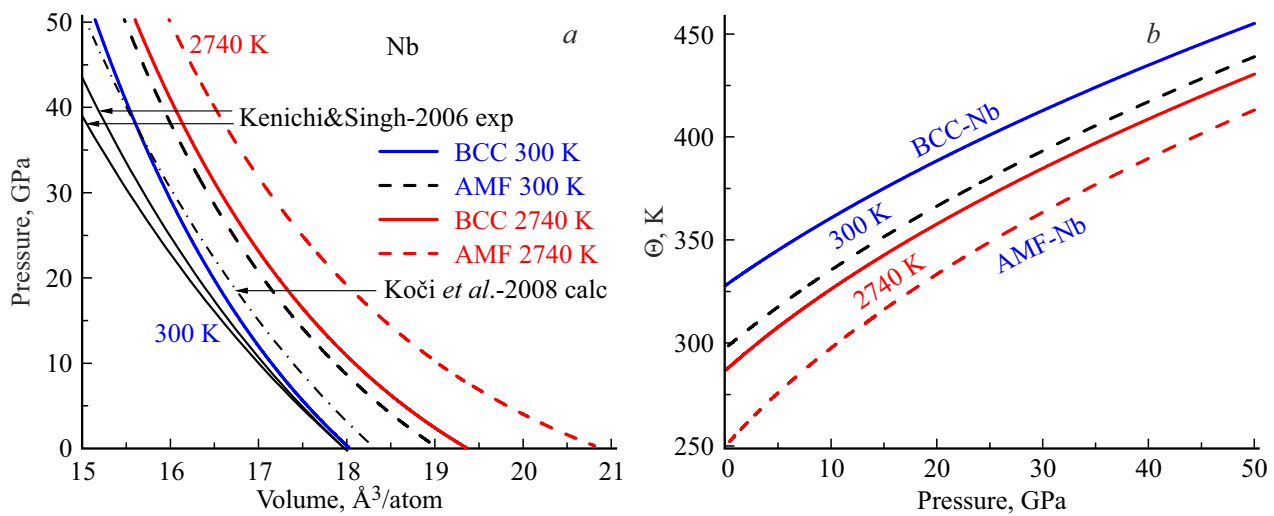


Рис. 3. а) Уравнение состояния и б) барическая зависимость температуры Дебая ниобия. Сплошные и штриховые линии — результаты для BCC- и AMF-Nb.

$$E_d = \frac{3}{8\pi^2} m \left(\frac{ck_B\Theta_E}{\hbar k_p^{1/3}} \right)^2 f_y \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) = C_{ld} E_v, \\ C_{ld} = \frac{3k_n}{2\pi^2 k_p^{2/3}}. \quad (18)$$

Функция $f_y(y)$ появляется в (17) и (18) из-за учета квантовых эффектов, и для модели колебательного спектра Эйнштейна она имеет вид:

$$f_y(y) = \frac{2[1 - \exp(-y)]}{y[1 + \exp(-y)]}.$$

Формулы (17) и (18) были также получены для кристалла при использовании приближения „взаимодействия только ближайших соседей“. И здесь возникает вопрос: что такое вакансия, т.е. точечный дефект решетки, применительно к аморфному телу, в котором отсутствует дальний порядок, и нет кристаллографических узлов? В данном случае, определив аморфную структуру параметрами $k_p(\text{AMF}) = 0.6237$, $k_n(\text{AMF}) = 6.2793$, мы определяем вакансию как дефект в такой структуре.

Формулы (5)–(18) позволяют рассчитать зависимость свойств однокомпонентного твердого вещества от температуры и удельного объема, если известны параметры структуры (т.е. k_n и k_p) и параметры межатомного потенциала (т.е. r_o , D , b и a). Поэтому мы используем эти формулы для изучения свойств как кристаллического BCC-Nb, так и аморфного AMF-Nb.

4. Результаты расчетов

При расчете свойств AMF-Nb мы предполагаем, что аморфная структура ниобия, с параметрами $k_p(\text{AMF}) = 0.6237$, $k_n(\text{AMF}) = 6.2793$, является статической, т.е. она сохраняется при изменении температуры и давления. С использованием формул (5)–(18) нами

было рассчитано уравнение состояния $P(v, T)$, а также изотермические барические зависимости следующих свойств: температура Дебая Θ , первый параметр Грюнайзена γ , удельная (на атом) энтропия s_E , химический потенциал g_E , модуль упругости B_T и его производная по давлению $B'(P) = (\partial B_T / \partial P)_T$, удельные изохорная и изобарная теплоемкости c_V и c_P , коэффициент теплового расширения α_P , удельная (на единицу площади) поверхностная энергия σ , энергия образования вакансии E_v и энергия самодиффузии атома E_d . Расчеты произведены вдоль изотерм 300 и 2740 K.

На рис. 3, а показано уравнение состояния ниобия, а справа — барическая зависимость температуры Дебая. Толстые сплошные и штриховые линии — наши расчеты для BCC- (сплошные линии) и AMF- (штриховые линии) структур Nb вдоль изотерм 300 и 2740 K. Тонкими сплошными линиями показана область разброса экспериментальных данных для уравнения состояния BCC-Nb из работы [17]. Штрих-пунктирной линией показаны расчеты уравнения состояния BCC-Nb из работы [18]. Как видно на рис. 3, а, наша зависимость $P(v, T = 300 \text{ K})$ хорошо согласуется с результатами работ [17,18] вплоть до 50 GPa. Поэтому расчеты барических зависимостей свойств BCC-Nb и AMF-Nb мы провели для этого интервала давлений. Рис. 3, а показывает, что, несмотря на уменьшение величины r_o , AMF-Nb при одинаковом давлении имеет больший удельный объем, чем BCC-Nb.

Из рис. 3, б видно, что температуры Дебая для BCC структуры всегда больше, чем для AMF. При $P = 0$ и $T = 300 \text{ K}$ было получено:

при $T = 300 \text{ K}$ $\Theta(\text{BCC}) = 327.8 \text{ K}$ и $\Theta(\text{AMF}) = 297.4 \text{ K}$,

при $T = 2740 \text{ K}$ $\Theta(\text{BCC}) = 286.6 \text{ K}$ и $\Theta(\text{AMF}) = 249.7 \text{ K}$.

Экспериментальные оценки для температур Дебая BCC-Nb лежат в интервале:

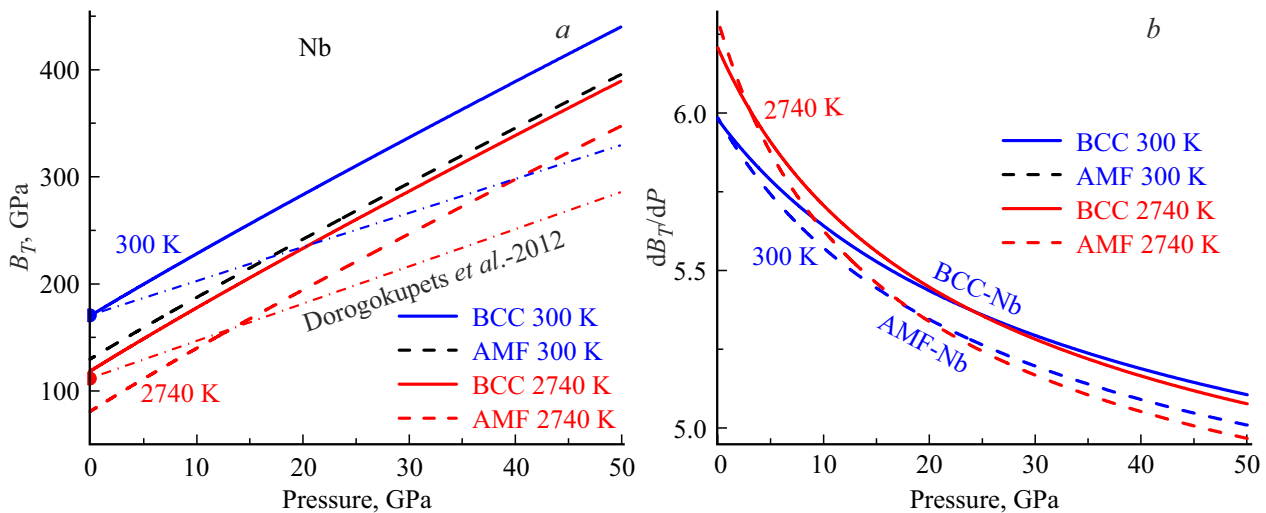


Рис. 4. Барическая зависимость а) модуля упругости и б) его производной по давлению (штрих-пунктирными линиями показаны результаты расчетов функции $B_T(P)$ для BCC-Nb из работы [23]), для BCC-Nb (сплошные линии) и AMF-Nb (штриховые линии) вдоль изотерм 300 и 2740 K.

$\Theta(\text{BCC}) = 275 \text{ K}$ [19]–285 K [20]. В работах [21,22] расчётными методами при $P = 0$ и $T = 300 \text{ K}$ для BCC- и AMF-Nb были получены следующие оценки:

$$\Theta(\text{BCC}) = 275 \text{ K} \text{ и } \Theta(\text{AMF}) = 185.6 \text{ K} [21],$$

$$\Theta(\text{BCC}) = 240.9 \text{ K} \text{ и } \Theta(\text{AMF}) = 206.0\text{--}213.4 \text{ K} [22].$$

На рис. 4 показана барическая зависимость модуля упругости B_T и его производной по давлению $B'(P) = (\partial B / \partial P)_T$ вдоль изотерм 300 и 2740 K. Видно, что модуль упругости для BCC-структуры больше, чем для AMF. Для BCC-Nb модуль упругости и его производная по давлению при $P = 0$ и $T = 300 \text{ K}$ имеют следующие значения:

$$B_T[\text{GPa}] = 168 \pm 4 [17], 174 [18], 170.5 [23],$$

$$B'(P) = 3.4 \pm 0.3 [17], 3.85 [18], 3.65 [23].$$

Величина $B'(P)$ при $P = 0$ для AMF-Nb тем больше по сравнению с BCC-Nb, чем выше температура. Однако с ростом давления вдоль изотермы соотношение меняется на противоположное. Координаты пересечения разноструктурных изотерм функции $B'(P)$ следующие:

$$\text{при } 300 \text{ K: } P_x = 0.40 \text{ GPa}, B'(P)_x = 5.96,$$

$$\text{при } 2740 \text{ K: } P_x = 3.01 \text{ GPa}, B'(P)_x = 6.01.$$

В точке пересечения разноструктурных изотерм функция $B'(P)$ не зависит от структуры. При $P < P_x$ функция $B'(P)$ увеличивается при изотермо-изобарном переходе от BCC- к AMF-структуре. При $P > P_x$ функция $B'(P)$ уменьшается при этом переходе.

Как видно из рис. 4, б, при более высоких давлениях имеются две точки пересечения изоструктурных изотерм, в которых функция $B'(P)$ не зависит от темпера-

туры. Координаты пересечения изоструктурных изотерм следующие:

$$\text{для BCC-Nb: } P_x = 24.00 \text{ GPa}, B'(P)_x = 5.37,$$

$$\text{для AMF-Nb: } P_x = 18.22 \text{ GPa}, B'(P)_x = 5.38.$$

При $P < P_x$ функция $B'(P)$ увеличивается при изобарном росте температуры как для BCC-, так и для AMF-структуры. При $P > P_x$ функция $B'(P)$ уменьшается при изобарном росте температуры для обеих структур.

На рис. 5 показана барическая зависимость коэффициента теплового расширения (слева) и нормированной на k_B удельной изобарной теплоемкости (справа). Для BCC-Nb экспериментальные значения для α_P и c_P/k_B при $P = 0$ и $T = 300 \text{ K}$ следующие:

$$\alpha_P [10^{-6} \text{ 1/K}] = 21.3 [20], 20.82 [23],$$

$$c_P/k_B = 2.96 [20], 2.99 [23], 2.94\text{--}2.97 [24].$$

Рис. 5 демонстрирует, что функции α_P и c_P для AMF-Nb всегда больше, чем для BCC-Nb.

На рис. 6 слева показана рассчитанная барическая зависимость удельной энтропии. На вертикальной оси треугольниками показана величина скачка энтропии при плавлении BCC-Nb при $P = 0$: $\Delta s_m = 11.0822 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$, т.е. $\Delta s_m/k_B = 1.3328$ [24]. На рис. 6, а видно, что энтропия плавления BCC-Nb при $P = 0$ много больше, чем изменение энтропии при переходе BCC-AMF: $\Delta s_E/k_B = 0.413$.

На рис. 6, б показана зависимость удельной поверхностной энергии $\sigma(P, T)$. На вертикальной оси показаны оценки из работ [25,26] для BCC-Nb (треугольники) и для расплава (полусфера) при $P = 0$. Видно, что при $P = 0$ величина σ для AMF-Nb лежит между значениями σ для BCC и расплава. Это должно приводить к

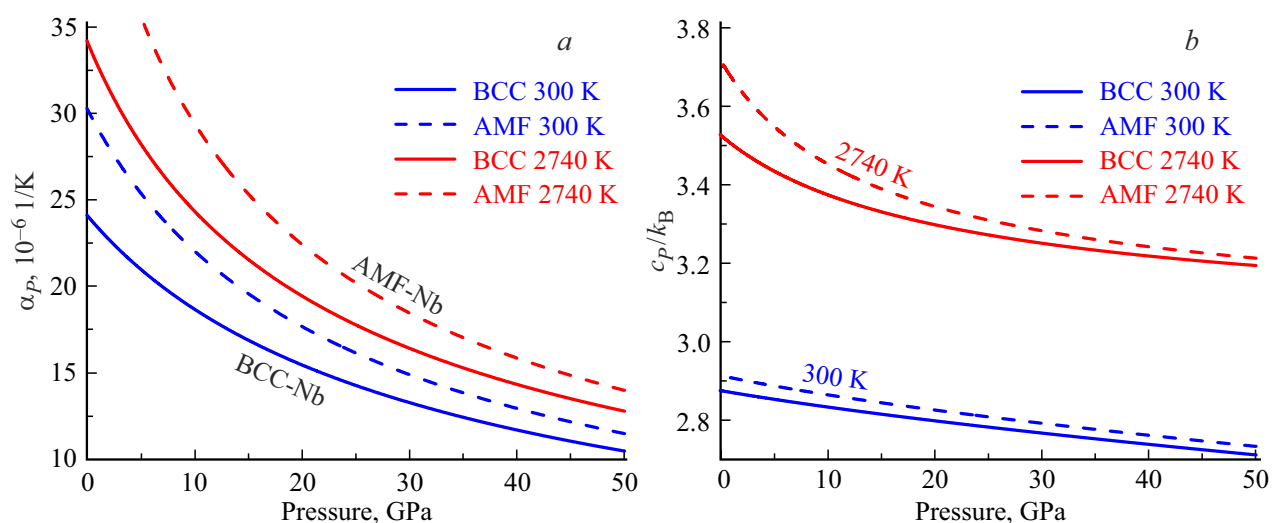


Рис. 5. а) Барическая зависимость коэффициента теплового расширения и б) удельной изобарной теплоемкости для BCC-Nb (сплошные линии) и AMF-Nb (штриховые линии) вдоль изотерм 300 и 2740 К.

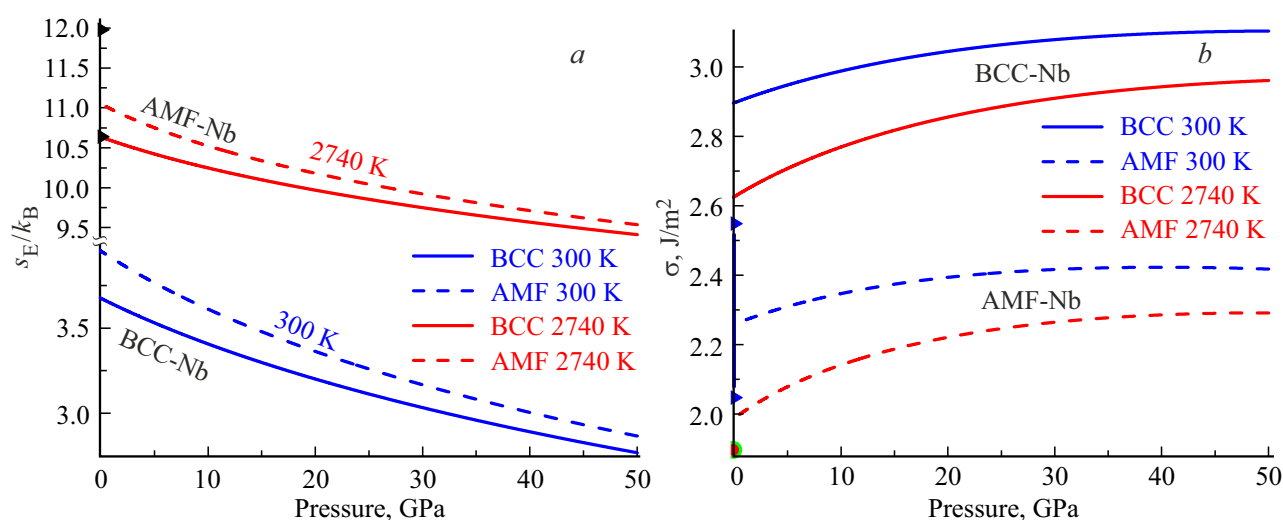


Рис. 6. Барическая зависимость а) удельной энтропии, нормированная на k_B , и б) удельной (на единицу площади) поверхностной энергии, для BCC-Nb (сплошные линии) и AMF-Nb (штриховые линии) вдоль изотерм 300 и 2740 К.

аморфизации поверхности металла и появлению „квази-жидкого“ слоя как на поверхности кристалла [27], так и на поверхности твердой аморфной структуры.

На рис. 7 показаны рассчитанные барические зависимости энергии образования вакансии E_v и энергии самодиффузии E_d . Экспериментальные оценки для E_v и E_d , полученные при $P = 0$ для BCC-Nb, следующие:

$$E_v(\text{Nb}) = 1.68\text{--}2.04 \text{ eV} [28], 2.6\text{--}3.1 \text{ eV} [29],$$

$$E_d(\text{Nb}) = 3.62\text{--}5.21 \text{ eV} [30].$$

Как видно из рис. 7, а, для аморфной структуры функция E_v возрастает с ростом давления намного заметнее, чем для BCC-Nb. На рис. 7, а имеются точки пересечения разноструктурных изотерм, в которых функция

E_v не зависит от структуры. Точка пересечения разноструктурных изотерм при 300 К лежит в области отрицательных давлений: $P_x = -4.88 \text{ GPa}$, $E_{vx} = 2.207 \text{ eV}$. С ростом температуры точка пересечения разноструктурных изотерм переходит в область положительных давлений, и при 2740 К точка пересечения имеет следующие координаты: $P_x = 4.16 \text{ GPa}$, $E_{vx} = 2.257 \text{ eV}$. При $P < P_x$ функция E_v уменьшается при изотермо-изобарном переходе от BCC- к AMF-структуре. При $P > P_x$ функция E_v увеличивается при этом переходе. Таким образом, при 2740 К и $P < P_x$ вакансий в аморфной структуре больше, а при 2740 К и $P > P_x$ вакансий в AMF-Nb меньше, чем в BCC-Nb.

Как видно по рис. 7, а, при более высоких давлениях имеются две точки пересечения изоструктурных изо-

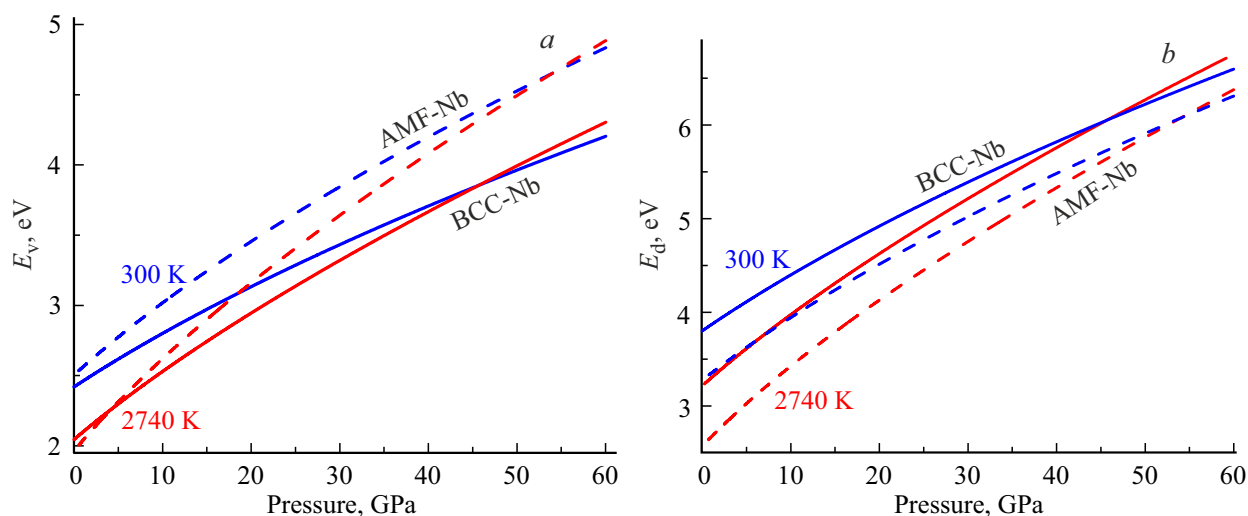


Рис. 7. Барическая зависимость энергии *a)* образования вакансии и *b)* самодиффузии. Сплошные и штриховые линии — результаты для BCC-Nb и AMF-Nb соответственно.

Значения 13 свойств BCC- и AMF-Nb при $P = 0$ и 50 GPa для $T = 300$ и 2740 K

T , K	Структура	v , Å ³ /atom	Θ , K	γ	B_T , GPa	α_P , 10 ⁻⁶ K ⁻¹	c_P/k_B	$B'(P)$	g_E , kJ/mol	s_E/k_B	σ , J/m ²	E_v , eV	E_d , eV	E_m , eV
$P = 0$ GPa														
300	BCC	18.038	327.84	1.8860	169.78	24.13	2.876	5.977	-725.09	3.679	2.897	2.420	3.803	1.384
	AMF	19.045	297.36	1.8855	129.34	30.28	2.915	5.982	-588.33	3.958	2.260	2.505	3.275	0.770
	Δ , %	-5.59	9.30	0.03	23.82	-25.52	-1.33	-0.08	18.86	-7.56	21.98	-3.53	13.90	44.38
2740	BCC	19.371	286.59	1.8865	117.95	34.18	3.528	6.203	-892.43	10.637	2.626	2.045	3.215	1.170
	AMF	20.894	249.70	1.8862	80.29	46.56	3.720	6.293	-762.66	11.050	1.989	1.964	2.567	0.604
	Δ , %	-7.86	12.87	0.02	31.93	-36.21	-5.45	-1.45	14.54	-3.88	24.26	3.98	20.14	48.41
$P = 50$ GPa														
300	BCC	15.157	455.14	1.8844	440.53	10.50	2.712	5.105	-689.69	2.769	3.104	3.964	6.231	2.267
	AMF	15.490	438.92	1.8834	395.97	11.51	2.734	5.009	-546.28	2.868	2.420	4.527	5.918	1.391
	Δ , %	-2.20	3.56	0.05	10.12	-9.62	-0.80	1.88	20.79	-3.55	22.05	-14.21	5.02	38.63
2740	BCC	15.611	430.49	1.8847	389.83	12.81	3.195	5.076	-848.70	9.417	2.962	3.994	6.278	2.285
	AMF	15.998	413.07	1.8838	347.71	14.01	3.214	4.967	-709.22	9.541	2.294	4.495	5.876	1.381
	Δ , %	-2.47	4.05	0.05	10.81	-9.37	-0.59	2.16	16.43	-1.31	22.56	-12.54	6.41	39.53

терм. Координаты пересечения изоструктурных изотерм следующие:

для BCC-Nb: $P_x = 45.69$ GPa, $E_{vx} = 3.855$ eV,

для AMF-Nb: $P_x = 53.91$ GPa, $E_{vx} = 4.648$ eV.

В точке пересечения изоструктурных изотерм функция E_v не зависит от температуры. При $P < P_x$ функция E_v уменьшается при изобарическом росте температуры, что физически понятно. Однако при $P > P_x$ функция

E_v увеличивается с ростом температуры как для BCC-, так и для AMF-структуры. Таким образом, при $P < P_x$ вакансии легче образуются при высоких температурах, что физически понятно. Однако при $P > P_x$ создание вакансии при изобарическом росте температуры требует большей энергии как в BCC-, так и в AMF-структуре.

Рис. 7, *b* показывает, что функция E_d для BCC-Nb всегда больше, чем для AMF-Nb. При низких давлениях энергия самодиффузии уменьшается при изобарном росте температуры как в BCC-, так и в AMF-Nb, что

физически понятно. Однако при высоких давлениях имеются две точки пересечения изоструктурных изотерм, в которых функция E_d не зависит от температуры. Координаты пересечения изоструктурных изотерм следующие:

для BCC-Nb: $P_x = 45.71$ GPa, $E_{dx} = 6.063$ eV,

для AMF-Nb: $P_x = 53.94$ GPa, $E_{dx} = 6.079$ eV.

При $P < P_x$ функция E_d уменьшается при изобарическом росте температуры, что физически понятно. Однако при $P > P_x$ функция E_d увеличивается при изобарическом росте температуры как для BCC-, так и для AMF-структуры.

Значения 13 рассчитанных свойств BCC- и AMF-Nb при $P = 0$ и 50 GPa показаны в таблице.

Для каждого давления приведены результаты для $T = 300$ и 2740. Для каждой температуры также показана величина $\Delta = [X(\text{BCC}) - X(\text{AMF})] \cdot 100/X(\text{BCC})$, где параметр X — это значение свойства из таблицы при данных значениях P – T -условий. Это относительное (к величине X для BCC-структуры) изменение (в %) параметра X при переходе от BCC- к AMF-структуре. Таблица демонстрирует, что больше всего при BCC–AMF-переходе изменяется энергия миграции атома: $E_m = E_d - E_v$, а меньше всего — параметр Грюнаизена γ . При $P = 0$ и 300 K по величине изменения при BCC–AMF-переходе (т.е. по $|\Delta|$) 13 рассчитанных параметров выстраиваются следующим образом:

$E_m, \alpha_P, B_T, \sigma, g_E, E_d, v, s_E, v, E_v, c_P, B'(P), \gamma$.

Однако с ростом давления и температуры величина $|\Delta|$ для каждого параметра изменяется по-разному.

5. Заключение

На основании ранее определенных структурных параметров твердого аморфного состояния ($k_p(\text{AMF})=0.6237$, $k_n(\text{AMF}) = 6.2793$) рассчитаны параметры парного межатомного потенциала Ми–Леннард–Джонса для аморфного ниобия.

С использованием параметров парного межатомного потенциала были рассчитаны свойства ниобия с объемно-центрированной кубической (BCC) и аморфной (AMF) структурой. Были рассчитаны уравнение состояния $P(v, T)$, а также барические зависимости следующих свойств: температура Дебая Θ , первый параметр Грюнаизена γ , удельная (на атом) энтропия s_E , химический потенциал g_E , модуль упругости B_T и его производная по давлению $B'(P) = (\partial B_T / \partial P)_T$, удельные изохорная и изобарная теплоемкости: c_V и c_P , коэффициент теплового расширения α_P , удельная (на единицу площади) поверхностная энергия σ , энергия образования вакансии E_v и энергия самодиффузии E_d . Расчеты произведены вдоль изотерм 300 и 2740 K при давлениях от 0 до 50 GPa.

Показано, что такие свойства, как удельный объем, химический потенциал, удельная энтропия, коэффициент

теплового расширения и удельная теплоемкость для AMF-Nb всегда больше, а температура Дебая, первый параметр Грюнаизена, изотермический модуль упругости, удельная поверхностная энергия и энергия самодиффузии всегда меньше, чем для BCC-Nb. Изменение удельной энтропии при переходе в аморфное состояние заметно меньше, чем при плавлении Nb. Удельная поверхностная энергия AMF-Nb при температуре плавления меньше, чем для кристалла, но больше, чем для расплава Nb. Изучено изменение этих соотношений при изотермическом росте давления.

Из полученных результатов следует, что энергия образования вакансии E_v в AMF-Nb возрастает с давлением заметнее, чем для BCC-Nb. Это приводит к тому, что при высоких давлениях доля вакансий в AMF-Nb становится меньше, чем в BCC-Nb при той же температуре. Показано, что имеются точки пересечения разноструктурных изотерм, в которых функция E_v не зависит от структуры. Также имеются точки пересечения изоструктурных изотерм, в которых функция E_v не зависит от температуры.

При низких давлениях энергия самодиффузии E_d уменьшается при изобарическом росте температуры как в BCC-, так и в AMF-Nb, что физически понятно. Однако при высоких давлениях имеются две точки пересечения изоструктурных изотерм, в которых функция E_d не зависит от температуры. При давлениях выше этих точек энергия самодиффузии возрастает при изобарическом росте температуры как в BCC-, так и в AMF-Nb.

Благодарности

Автор выражает благодарность Ш.М. Магомедовой, С.П. Крамынину, К.Н. Магомедову и З.М. Сурхасовой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-00270-26-00).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Д.К. Белашенко. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ. Изд-во МИСИС, М. (2005). 408 с.
- [2] X. Han, G. Wu, D.S. He, X. Hong. *Interdisciplinary Mater.* **3**, 4, 480 (2024). <https://doi.org/10.1002/idm2.12171>
- [3] E. Yan, H. Huang, S. Sun, Y. Zou, H. Chu, L. Sun. *J. Membrane Sci.* **565**, 411 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.060>
- [4] Y. Liu, A. Madanchi, A.S. Anker, L. Simine, V.L. Deringer. *Nature Rev. Mater.* **10**, 3, 228 (2025). <https://doi.org/10.1038/s41578-024-00754-2>

- [5] A. Baule, F. Morone, H.J. Herrmann, H.A. Makse. *Rev. Mod. Phys.* **90**, 1, 015006 (2018).
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.90.015006>
- [6] М.Н. Магомедов. *Журнал структурной химии* **49**, 1, 164 (2008). [M.N. Magomedov. *J. Structural Chem.* **49**, 1, 159 (2008). <https://doi.org/10.1007/s10947-008-0021-8>]
- [7] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **90**, 10, 173138 (2020).
<https://doi.org/10.21883/JTF.2020.10.49806.62-20>
[M.N. Magomedov. *Tech. Phys.* **65**, 10, 1659 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S1063784220100138>]
- [8] W.G. Hoover, F.H. Ree. *J. Chem. Phys.* **49**, 8, 3609 (1968).
<https://doi.org/10.1063/1.1670641>
- [9] M.I. McMahon, R.J. Nelmes. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 10, 943 (2006). <https://doi.org/10.1039/b517777b>
- [10] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **63**, 9, 1415 (2021).
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.09.51279.080>
[M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **63**, 10, 1465 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1063783421090250>]
- [11] S.S. Batsanov, A.S. Batsanov. *Introduction to Structural Chemistry*. Springer Science & Business Media, Heidelberg (2012). 545 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4771-5>
- [12] Л. Жирифалько. *Статистическая физика твердого тела*. Мир, М. (1975). 383 с. [L.A. Girifalco. *Statistical Physics of Materials*. John Wiley & Sons, New York (1973). 346 p.
- [13] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **83**, 9, 56 (2013). [M.N. Magomedov. *Tech. Phys.* **58**, 9, 1297 (2013).
<https://doi.org/10.1134/S106378421309020X>]
- [14] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **66**, 3, 442 (2024).
DOI: 10.61011/FTT.2024.03.57487.272
[M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **66**, 3, 428 (2024).]
- [15] M.N. Magomedov. *Phys. Rev. B* **109**, 3, 035405 (2024).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.109.035405>
- [16] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **64**, 4, 485 (2022).
<https://doi.org/10.21883/FTT.2022.04.52189.240>
[M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **64**, 4, 469 (2022).
<https://doi.org/10.21883/PSS.2022.04.53504.240>]
- [17] T. Kenichi, A.K. Singh. *Phys. Rev. B* **73**, 22, 224119 (2006).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.224119>
- [18] L. Koči, Y. Ma, A.R. Oganov, P. Souvatzis, R. Ahuja. *Phys. Rev. B* **77**, 21, 214101 (2008).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.214101>
- [19] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела*. Наука, М. (1978). 792 с. [Ch. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, New-York (1976).]
- [20] G.K. White. *Physica B+C* **149**, 1–3, 255 (1988).
[https://doi.org/10.1016/0378-4363\(88\)90251-3](https://doi.org/10.1016/0378-4363(88)90251-3)
- [21] R.N. Singh, I. Ali. *Int. J. Appl. Phys. & Math.* **3**, 4, 275 (2013).
<https://doi.org/10.7763/IJAPM.2013.V3.220>
- [22] М.Н. Магомедов. *Письма в ЖТФ* **45**, 20, 32 (2019).
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.20.48391.17944>
[M.N. Magomedov. *Tech. Phys. Lett.* **45**, 10, 1042 (2019).
<https://doi.org/10.1134/S1063785019100249>]
- [23] П.И. Дорогокупец, Т.С. Соколова, Б.С. Данилов, К.Д. Литасов. *Геодинамика и тектонофизика* **3**, 2, 129 (2012).
<https://doi.org/10.5800/GT-2012-3-2-0067> [P.I. Dorogokupets, T.S. Sokolova, B.S. Danilov, K.D. Litasov. *Geodynamics & Tectonophysics* **3**, 2, 129 (2012).]
- [24] J.W. Arblaster. *J. Phase Equilibria & Diffusion* **38**, 5, 707 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0557-4>
- [25] V.K. Kumikov, Kh.B. Khokonov. *J. Appl. Phys.* **54**, 3, 1346 (1983). <https://doi.org/10.1063/1.332209>
- [26] A.B. Alchagirov, B.B. Alchagirov, T.M. Taova, Kh.B. Khokonov. *Trans. JWRI. Special Issue (Japan)* **30**, 287 (2001).
<https://repository.exst.jaxa.jp/dspace/handle/a-is/48071>
- [27] V.P. Bokarev, G.Y. Krasnikov. *Surf. Sci.* **668**, 73 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.10.020>
- [28] Y. Kraftmakher. *Phys. Rep.* **299**, 2–3, 79 (1998).
[https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(97\)00082-3](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(97)00082-3)
- [29] P.M. Derlet, D. Nguyen-Manh, S.L. Dudarev. *Phys. Rev. B* **76**, 5, 054107 (2007).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.054107>
- [30] G. Neumann, C. Tuijn. *Self-diffusion and impurity diffusion in pure metals: Handbook of experimental data*. Pergamon Materials Series **14**, Elsevir (2011).
https://users.encs.concordia.ca/~tmg/images/f/f1/Self_diffusion_and_Impurity_Diffusion_in_Pure_Metals.pdf

Редактор Е.В. Толстякова