6. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. Некоторые вопросы физики прочности металлических наноструктур // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2013. Вып. 5. - С. 408-412.
7. Guo J. X-Rays in Nanoscience: Spectroscopy, Spectromicroscopy, and Scattering Techniques. - Wiley-Vch. Verlag. 2010. - 263 p.
8. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В., Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М. К расчету постоянной Толмена // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. вып. 2. – С. 1-7.
9. Юров В.М., Портнов В.С., Пузеева М.П. Способ измерения поверхностного натяжения и плотности поверхностных состояний диэлектриков // Патент РК № 58155. Оpubл. 15.12.2008, Бюл. № 12.
10. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta mater. 2000. V.48. - P. 1-29.
11. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит. 2001. 224 с.
12. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. I. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления. // Физика металлов и металловедение. 1999. Т. 88. № 1. - С. 50-73.
13. Щербаков Л.М. О статистической оценке избыточной свободной энергии малых объектов в термодинамике микрогетерогенных систем // Доклады АН СССР. 1966. Т. 168. № 2. – С. 388-391.
14. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии. 2001. Т. 70 (4). – С. 307-329.
15. Tringides M.C., Jatochowski M., Bauer E. Quantum size effects in metallic nanostructures // Physics Today. 2007. Vol. 60. №. 4. - P. 50-54.
16. Арутюнов К.Ю. Квантовые размерные эффекты в металлических наноструктурах // ДАН ВШ РАН. 2015. №3(28). – С. 7-16.
17. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. Материаловедение. – СПб.: Химиздат, 2007. – 783 с.
18. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. - М.: Наука. 2006. - 490 с.

Юров В.М., Маханов К.М., Жанабергенов Т.К.

О поверхности лантаноидов и актиноидов

*Казахстанский государственный университет им. Е.А. Букетова
(Казахстан, Караганда)*

doi: 10.18411/lj-02-2020-13

idsp: ljjournal-02-2020-13

Аннотация

В работе предлагается метод определения поверхностной энергии твердого тела по размерной зависимости его физического свойства. На основе этого метода вводится представление о поверхностном слое лантаноидов и актиноидов. Этот слой состоит из двух частей. Слой d(I) состоит из небольшого числа монослоев кристаллической решетки. Слой d(II) простирается на расстояние порядка $10d$. Начиная с этого расстояния проявляются размерные эффекты.

Ключевые слова: размерный эффект, наноструктура, монослой, атомарно-гладкий кристалл, поверхностный слой.

Abstract

The paper proposes a method for determining the surface energy of a solid by the size dependence of its physical property. Based on this method, the concept of the surface layer of lanthanides and actinides is introduced. This layer consists of two parts. The d(I) layer consists of a small number of lattice monolayers. Layer d(II) extends over a distance of the order of $10d$. From this distance, dimensional effects appear.

Keywords: size effect, nanostructure, monolayer, atomically smooth crystal, surface layer.

Вопросам исследования механизмов и динамики роста, морфологии поверхности кристаллов в кристаллографии традиционно уделяется значительное внимание как для контроля их свойств, так и для улучшения качества получаемых материалов. Особенно это проявилось в конце XX начале XXI столетия.

Гиббс [1] рассматривал поверхностный слой как геометрическую, не имеющей толщины поверхность. Для термодинамики поверхностных явлений используется подход Ван-дер-Ваальса, Гуттенгейма, Русанова, в котором поверхностный слой рассматривается как слой конечной толщины [2]. По современным представлениям [3] под поверхностным слоем понимают сверхтонкую пленку, находящуюся в термодинамическом равновесии с кристаллической подложкой, свойства, структура и состав которой отличны от объемных.

Однако, вопрос о толщине поверхностного слоя остается пока открытым. Заранее не очевидно, насколько далеко от поверхности кристаллов следует учитывать смещение атомов. В настоящей работе мы рассмотрим модель поверхностного слоя атомарно-гладких кристаллов лантаноидов и актиноидов, пренебрегая шероховатостью поверхности, которая у поверхности скола полупроводников оказываются порядка 0,05 нм или больше.

В работе [4] обобщена, предложенная нами, модель поверхностного слоя атомарно-гладких металлов. Схематически эта модель представлена на рис. 1. Поверхностный слой атомарно-гладкого металла состоит из двух слоев – d(I) и d(II). Слой толщиной при $h=d$ назван слоем (I), а слой при $h \approx 10d$ – слоем (II) атомарно-гладкого кристалла (рис. 1). При $h \approx 10d$ начинает проявляться размерная зависимость физических свойств материала. При $h=d$ в поверхностном слое происходит фазовый переход. Он сопровождается резкими изменениями физических свойств, например, прямой эффект Холла-Петча меняется на обратный [5], происходит релаксация и реконструкция поверхности [3] и т.д.

Для определения толщины поверхностного слоя различных соединений нами использовалась размерная зависимость физического свойства $A(r)$:

Рисунок 1 - Схематическое изображение поверхностного слоя [8]

$$A(r) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{r}\right), \quad r \gg d$$

$$A(r) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{d+r}\right), \quad r \leq d.$$
(1)

Параметр d связан с поверхностным натяжением σ формулой:

$$d = \frac{2\sigma v}{RT},$$
(2)

Здесь σ – поверхностное натяжение массивного образца; v – объем одного моля; R – газовая постоянная; T – температура.

В работе [4], а также [6], было показано, что с большой точностью выполняется соотношение:

$$\sigma = 0.7 \cdot 10^{-3} \cdot T_m, \quad (3)$$

где T_m – температура плавления твердого тела (K).

Соотношение выполняется для всех металлов и для других кристаллических соединений. Если его подставить в (2), то при $T = T_m$ получим:

$$d = 0.17 \cdot 10^{-3} v. \quad (4)$$

Уравнение (4) показывает, что толщина поверхностного слоя $d(I)$ определяется одним фундаментальным параметром – атомным объемом элемента. В таблицах 1 и 2 представлены расчеты поверхностной энергии σ , толщины поверхностного слоя $d(I)$ и число атомов, находящихся вблизи поверхности лантаноидов и актиноидов R .

Таблица 1

Параметры лантаноидов из периодической таблицы

Me	T_m , K	σ , Дж/м ²	$d(I)$, нм	R	Me	T_m , K	σ , Дж/м ²	$d(I)$, нм	R
La	1193	0.835	4.0	$a/c=11/3$	Tb	1629	1.140	5.3	$a/c=15/9$
Ce	1072	0.750	3.8	7	Dy	1685	1.180	5.3	$a/c=15/9$
Pr	1204	0.842	4.2	$a/c=11/4$	Ho	1747	1.223	5.5	$a/c=15/10$
Nd	1294	0.905	4.5	$a/c=12/4$	Er	1802	1.051	5.5	$a/c=15/10$
Pm	1441	1.009	4.4	$a/c=12/4$	Tm	1818	1.273	5.2	$a/c=15/9$
Sm	1350	0.945	4.4	$a/c=12/1$	Yb	1097	0.768	4.6	8
Eu	1099	0.769	5.8	13	Lu	1936	1.355	5.7	$a/c=16/10$
Gd	1586	1.110	5.3	$a/c=15/9$	-	-	-	-	-

Анализ данных таблиц 1 и 2 показывает, что число $d(I)$ для большинства лантаноидов лежит в пределах 4-5.5 нм, а для актиноидов – в пределах 2-3.5 нм. Это большое различие, которое приводит к тому, что лантаниды не используются для синтеза высокоэнтропийных сплавов.

Однако, для обеих таблиц 1 и 2 величины $d(I)$ не превышает 10 нм. Считается, что необходимым условием для проявления наноструктурных свойств конденсированной среды является размерная зависимость ее свойств [7]. «Обычные» размерные эффекты связаны с вкладом поверхностной энергии в энергию Гиббса. Их называют размерными эффектами I рода (по Щербакову Л.М. [8]). Такие размерные эффекты характерны для любых систем и определяются рассеянием квазичастиц (электронов, фононов и пр.) на границах системы. Фазовые размерные эффекты (размерные эффекты II рода) определяются всем коллективом атомов в системе (коллективные процессы).

Таблица 2

Параметры актиноидов из периодической таблицы

Me	T_m , K	σ , Дж/м ²	$d(I)$, нм	R	Me	T_m , K	σ , Дж/м ²	$d(I)$, нм	R
Ac	1320	0.924	3.9	7	Bk	1259	0.881	3.2	$a/c=10/3$
Th	2028	1.420	3.3	6	Cf	1173	0.821	2.8	$a/c=8/3$
Pa	2113	1.480	2.6	$a/c=7/8$	Es	1133	0.793	3.2	-
U	1406	0.984	2.1	$a/b/c=7/4/4$	Fm	1800	1.260	-	-
Np	913	0.639	2.0	$a/b/c=3/4/4$	Md	1100	0.770	-	-
Pu	912	0.638	2.1	$a/b/c=3/4/2$	No	1100	0.770	-	-
Am	1448	1.013	3.0	$a/c=9/3$	Lr	1900	1.330	-	-
Cm	1813	1.289	3.1	$a/c=9/3$	-	-	-	-	-

Такие размерные эффекты наблюдаются только в наноклстерах и наноструктурах [9]. Помимо этих классических размерных эффектов, существуют квантово-размерные эффекты [10], связанные с квантованием энергии носителей заряда, движение которых ограничено в одном, двух или трёх направлениях. Наличие квантовых размерных эффектов накладывает фундаментальные ограничения на использование наноэлектронных элементов сверхмалых размеров [11]. Квантово-размерные эффекты наблюдаются когда размер структуры соизмерим с волной де Бройля ($\sim 0,01 - 0,1$ нм).

Представленные расчеты поверхностной энергии σ , толщины поверхностного слоя $d(I)$ и число атомов, находящихся вблизи поверхности лантаноидов и актиноидов R , получены нами впервые и еще ждут своего тщательного анализа.

Благодарность

Работа выполнена по программе Министерства образования и науки Республики Казахстан. Гранты №0118PK000063 и №Ф.0780.

1. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. – М. – Л.: ГИТТЛ, 1950. – 303 с.
2. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. - Л.: Химия, 1967. - 346 с.
3. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности. - М.: Наука, 2006. - 490 с.
4. Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч.. Толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия и атомный объем элемента // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, □ Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018, □ Вып. 10. – С. 691-699.
5. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. Некоторые вопросы физики прочности металлических наноструктур // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013, Вып. 5. - С. 408-412.
6. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В., Кармокова Р.Ю. К расчету постоянной Толмена // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. вып. 2. – С. 1-7.
7. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. I. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления. // Физика металлов и металловедение, 1999, Т. 88, № 1. - С. 50-73.
8. Щербаков Л.М. О статистической оценке избыточной свободной энергии малых объектов в термодинамике микрогетерогенных систем // Доклады АН СССР, 1966, Т. 168, № 2. – С. 388-391.
9. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии, 2001, Т. 70 (4). – С. 307-329.
10. Tringides M.C., Jatochowski M., Bauer E. Quantum size effects in metallic nanostructures // Physics Today, 2007, Vol. 60, №. 4. - P. 50-54.
11. Арутюнов К.Ю. Квантовые размерные эффекты в металлических наноструктурах // ДАН ВШ РАН, 2015, №3(28). – С. 7-16.