Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственной
университет, 2019

ТОЛЩИНА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ АТОМАРНО-ГЛАДКИХ КРИСТАЛЛОВ

В.М. Юров

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
100028, Республика Казахстан, Караганда, ул. Университетская 28
exciton@list.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.389

Аннотация. В работе дан краткий обзор физики поверхностного слоя атомарно гладких кристаллов. Обзор содержит довольно большое количество практических приложений в различных областях междисциплинарных направлений. Показано, что толщина поверхностного слоя определяется одним фундаментальным параметром – атомным объемом кристалла.

Ключевые слова: поверхностный слой, наноструктура, поверхностная энергия, атомный объем, размерный эффект.

1. Введение

В работе [1] мы обсуждали толщину поверхностного слоя атомарно-чистых металлов. При раскалывании монокристаллов в вакууме по плоскости спайности могут образовываться три типа поверхностей: сингулярные (атомно-гладкие), вицинальные (ступенчатые), несингулярные (диффузные) поверхности (см. рис. 1) [2]. На сингулярных поверхностях переход от твердой фазы к парообразной осуществляется в пределах одного слоя. На вицинальных поверхностях переход осуществляется через несколько кристаллографических плоскостей, отделенных моноатомными ступеньками, а на диффузионных – переход от твердого тела к парообразной фазе осуществляется на протяжении нескольких атомных слоев. Однако толщина слоя неизвестна.

Рис. 1. Три типа поверхностей: а – сингулярные (атомно-гладкие), б – вицинальные (ступенчатые), в – несингулярные (диффузные) поверхности.

Исследование таких поверхностей стало возможным после развития техники сверхвысокого вакуума, атомно-силовой и туннельной спектроскопии [3]. В [1] было показано, что с большой точностью выполняется соотношение:

$$\sigma = 0,7 \cdot 10^{-3} T_m \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение, T_m – температура плавления твердого тела. Соотношение выполняется для всех металлов и для других кристаллических соединений. Там же было получено:

$$d(I) = 0,17 \cdot 10^{-3} \nu \quad (2)$$

Уравнение (2) показывает, что толщина поверхностного слоя $d(I)$ определяется одним фундаментальным параметром – молярным (атомным) объемом элемента ($\nu = M / \rho$, M – молярная масса, ρ – плотность). Толщина поверхностного слоя состоит из двух слоев (подробнее смотри в [1]) $d(I)$ и $d(II)$. С величины $d(II)$ начинается размерная зависимость физических свойств твердого тела.

2. Толщина поверхностного слоя d – металлов

Обычно переходные элементы делят на d –элементы, лантаниды (или $4f$ –элементы) и актиниды ($5f$ –элементы). Между этими тремя группами имеются значительные различия. У d –элементов идет заполнение nd –орбиталей: $3d$ –, $4d$ –, $5d$ –, $6d$ –. Любые d –орбитали в пространстве выходят далеко за пределы атома или иона, поэтому электроны на них подвергаются сильному воздействию координационного окружения. Одновременно сами d –электроны сильно влияют на соседние атомы и ионы.

Таблица 1. Параметры d – металлов [1]

Me	T_m , К	σ , Дж/м ²	$d(I)$, нм	n	Me	T_m , К	σ , Дж/м ²	$d(I)$, нм	n
Sc	1814	1,270	2,6	$a/c = 8/5$	Fe	1812	1,268	1,2	4
Y	1795	1,257	3,4	$a/c = 9/6$	Ru	2607	1,825	1,4	$a/c = 5/3$
Ti	1943	1,360	1,7	$a/c = 6/4$	Os	3306	2,314	1,4	$a/c = 5/3$
Zr	2125	1,488	2,2	$a/c = 7/4$	Co	1788	1,251	0,7	$a/c = 3/2$
Hf	2506	1,754	2,3	$a/c = 7/5$	Rh	2256	1,579	1,4	4
V	2160	1,526	1,7	6	Ir	2739	1,917	1,4	4
Nb	2741	1,919	1,8	5	Ni	1726	1,208	1,1	3
Ta	3290	2,282	1,8	5	Pd	1837	1,286	1,5	4
Cr	2130	1,491	1,2	4	Pt	2041	1,429	1,6	4
Mo	2623	1,836	1,6	5	Cu	1356	0,949	1,6	4
W	3895	2,727	1,6	5	Ag	1235	0,865	1,7	4
Mn	1517	1,062	1,3	4	Au	1337	0,936	1,8	4
Tc	2430	1,701	1,4	8	Zn	693	0,485	2,0	$a/c = 8/5$
Re	3459	2,421	1,3	9	Cd	594	0,416	2,2	$a/c = 7/4$

Здесь n – число монослоев (число атомов, находящихся вблизи поверхности металла – $n = d(I) / a$, a – параметр кристаллической решетки).

Из Таблицы 1 видно, что толщина поверхностного слоя $d(I)$ находится в районе 1–2 нм, а число монослоев 3–5 и несколько выше у тугоплавких металлов. У таких монослоев атомно-гладкого кристалла возникают явления реконструкции или релаксации поверхности [4].

Нами ниже, рассмотрены (см. Таблицы 2-5) соединения, у которых $d(I)$ значительно превышает 1–2 нм, что сказывается на их свойствах. Считается, что необходимым условием для проявления наноструктурных свойств конденсированной среды является размерная зависимость ее физических свойств. Обычные размерные эффекты связаны с вкладом поверхностной энергии в энергию Гиббса. Их называют размерными эффектами I рода (по Щербакову Л.М. [5] – толщина слоя $d(II)$). 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 с толщиной слоя $d(I)$) определяются всем коллективом атомов в системе (коллективные процессы). Такие размерные эффекты наблюдаются только в наночастицах и наноструктурах [6].

3. Поверхностная энергия и толщина поверхностного слоя кремния и его соединений

В работе [1] было показано, что наблюдается размерная зависимость физического свойства:

$$A'(r) = A_0 \left(1 - \frac{d}{r} \right). \quad (3)$$

Параметр d определяется так:

$$d = \frac{2\sigma v}{RT}, \quad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Уравнения (3) и (4) использовались нами для разработки метода определения поверхностного натяжения твердых тел [7].

Исследовалась зависимость интенсивности люминесценции ($A'(r) = I$) и/или рентгенолюминесценции кремния и галогенидов, сульфидов, оксидов кремния от размера зерна люминофора. Интенсивность рентгенолюминесценции образцов определялась стандартным фотоэлектрическим методом. Размер зерна образца определялся с помощью металлографического микроскопа «Эпиквант». В качестве примера зависимость I/I_0 от размера зерна отдельных силицидов кремния показана на рис. 2. В координатах $I/I_0 \sim 1/r$ экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с (3), давая значение d в соответствии с (4).

Рис. 2. Пример размерной зависимости интенсивности люминесценции I/I_0 от размера зерна люминофора.

В Таблице 2 приводятся значения толщины поверхностного слоя $d(I)$ и $d(II)$, определенные по зависимости (3) и формуле (4).

Таблица 2. Поверхностная энергия и толщина поверхностного слоя кремния и некоторых его соединений

Соединения кремния	T_m , К [8]	σ , Дж/м ² *	$d(I)$, нм	$d(II)$, нм
<i>Si</i>	1688	1,180	2,1	21
<i>SiS₂</i>	1336	0,954	8,5	85
<i>SiO₂</i>	1983	1,390	3,9	39
<i>Si₃N₄</i>	2173	1,520	6,9	69
<i>SiC</i>	3003	2,100	2,1	21
<i>Mg₂Si</i>	1375	0,963	6,7	67
<i>Ti₅Si₃</i>	2393	1,675	12,8	128
<i>TiSi</i>	2193	1,535	3,1	31
<i>TiSi₂</i>	1813	1,269	4,3	43
<i>V₃Si</i>	2003	1,402	5,4	54
<i>V₅Si₃</i>	2723	1,906	11,2	112
<i>VS₂</i>	1933	1,353	3,9	39
<i>NbSi₄</i>	2853	1,997	4,4	44
<i>Nb₃Si</i>	2218	1,553	6,9	69
<i>Nb₅Si₃</i>	2753	1,927	13,1	131
<i>NbSi₂</i>	2223	1,556	4,5	45
<i>Cr₅Si₃</i>	1873	1,311	10,6	106
<i>CrSi₂</i>	1823	1,276	3,7	37

* – результаты получены по эмпирической формуле (1).

Из Таблицы 2 видно, что карбид кремния и большая часть силицидов имеют большие значения температуры плавления и поверхностного натяжения. Поскольку работа разрушения твердого тела (которая пропорциональна его твердости) $A = \sigma S$, где S – площадь поверхности, то можно выделить самые твердые силициды кремния (SiC , V_5Si_3 , $NbSi_4$, Nb_5Si_3). Кроме того, следует, что толщина поверхностного слоя $d(I)$ не превышает 3–6 нм (за исключением 4 силицидов). Это значит, что слой $d(I)$ представляет собой наноструктуру.

4. Толщина поверхностного слоя хлоридов тугоплавких металлов

Рассмотрим теперь хлориды тугоплавких металлов. Для хлоридов тугоплавких металлов толщина поверхностного слоя изменяется от 13 до 200 нм. Это означает, что размерные эффекты наблюдаются уже при $d(II) = 2$ микрона. Слой $d(I)$ попадает в мезоскопическую область, а слой $d(II)$ имеет размеры в среднем около 200 нм и более, что в два раза превышает размер в 100 нм, характерный для наноструктур по Глейтеру [9]. Анализ округленных данных Таблицы 3 показывает, что число монослоев в слое $d(I)$ для большинства хлоридов тугоплавких металлов лежит в пределах 30–70, что отвечает диффузным поверхностям (см. рис. 1).

Таблица 3. Поверхностная энергия, толщина поверхностного слоя $d(I)$ и число монослоев n хлоридов тугоплавких металлов

Металл	T_m , К [8]	σ , Дж/м ^{2*}	$d(I)$, нм	n
$NbCl_5$	477,7	0,334	16,7	74
$MoCl_5$	467	0,327	15,8	$a/b/c=9/9/26$
$TaCl_5$	493	0,345	16,3	$a/b/c=9/9/28$
WCl_6	557	0,390	19,2	29
$ReCl_6$	295	0,207	-	-
$ReCl_5$	551	0,386	12,6	-

* – результаты получены по эмпирической формуле (1).

5. Толщина поверхностного слоя редких минералов

Подобные толщины поверхностного слоя как у хлоридов тугоплавких металлов мы наблюдали у редких природных минералов (см. Таблицу 4).

Данные минералы отличаются большими молярными массами и маленькой плотностью ($d(I) = M / \rho$). Большие значения $d(I)$ отвечают диффузным поверхностям (см. рис. 1).

Таблица 4. Толщина поверхностного слоя боросиликатов

Минерал	Молярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³ [8]	$d(I)$, нм	$d(II)$, нм
$Ba_3B_6Si_2O_{16}$ боросиликат	790,0	4,17	32,2	322
$BaB_2Si_2O_8$ малеевит	341,9	3,78	15,4	154
$SrB_2Si_2O_8$ пековит	291,0	3,35	14,3	143
$CaBSiO_4(OH)$ датолит	159,98	2,96	9,2	92
$Ca_4B_5Si_4O_{15}(OH)_5$ бакерит	623,65	2,88	36,8	368
$Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$ говлит	391,33	2,65	25,1	251

Эти минералы актуальны применением в современных технологиях: для изготовления низкотемпературных керамических материалов, используемых при производстве тонких пленок для электроники, жидкокристаллических матриц, сенсоров и т.д.

6. Технология Стелс

Чем лучше объект отражает радиоволны, тем на большем расстоянии его можно засечь. Это и есть радиолокационная заметность. Она характеризуется эффективной площадью рассеяния (ЭПР) – способностью объекта рассеивать электромагнитную волну. Так, например, ЭПР бомбардировщика В-52 – это 100 квадратных метров, обычного истребителя – 3–12 квадратных метров, а самолета-невидимки, выполненного по технологии «Стелс», всего 0,3–0,4 квадратных метра.

Технология «Стелс» основывается на двух приемах: во-первых, максимальном поглощении радиоизлучения поверхностью корпуса самолета, во-вторых, на отражении радиоволн в таком направлении, чтобы они уже не могли вернуться назад к радиолокационной станции (РЛС). Этот эффект достигается с помощью специального покрытия и специфической формы корпуса самолета: фюзеляж выполняется не округлой, а угловатой формы, с прямыми поверхностями и острыми углами.

Больше всех страдает покрытие (например, F-35B), которое также эксплуатируется в морских условиях – на универсальных десантных кораблях. Дополнительный разрушающий фактор для них – значительные вибрации, которые возникают при укороченном взлете.

Это очень серьезная проблема. Если разрушилось покрытие крыла или фюзеляжа на неразъемных элементах конструкции, то его восстановление предполагается в заводских условиях. Что еще больше снижает готовность парка самолетов. А на концерне «Lockheed Martin» в штате Техас на один самолет покрытие наносится в течение трех дней.

Известно, что стелс-покрытие - это слои оксидов металлов толщиной 70–90 нанометров. Кроме того, что покрытие делает самолет менее заметным, оно защищает летчиков от воздействия ультрафиолета. В Таблице 5 приведены примеры для стелс-покрытия.

Из Таблицы 5 видно, что слои оксидов металлов в виде минералов толщиной 70–90 нм наблюдаются довольно редко. Но возможно синтезировать такие соединения.

Таблица 5. Толщина поверхностного слоя оксида металла $d(I)$ и число монослоев n оксидов металла

Оксид металла	Молярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³ [8]	$d(I)$, нм/а, нм	n
SiO_2	60,1	2,50	4,1/0,537	7
Sm_2O_3	348,72	8,35	7,1/1,0915	6
La_2O_3	325,81	6,51	8,4/1,14	7
$NaCu_4(AsO_4)_3$ брадачекит	686,0	4,74	24,6/1,205	20
$K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$ алюмоключевскит	751,1	3,1	41,2/1,842	22
$K_4Cu_4OCl_{10}$ пономаревит	781,10	2,78	47,8/1,473	32
$NaCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ хлороменит	1324,5	4,15	53,4	-
$Ca_{12}Al_{14}O_{32}Cl_2$ хлормайенит	1440,0	2,85	86/1,197	72

7. Заключение

Краткий обзор физики поверхностного слоя атомарно гладких кристаллов уже содержит довольно большое количество практических приложений в различных областях междисциплинарных направлений. А толщина поверхностного слоя определяется одним фундаментальным параметром – атомным объемом кристалла ($\sim R^3$).

Однако, на практике имеет место хождение различных радиусов (R), таких как ван-дер-ваальсовы, кинетические, орбитальные, ковалентные и др. [10]. Аналогичная неопределенность в выборе оптимального радиуса

характерна и для других атомов таблицы Менделеева. Сложилась парадоксальная ситуация, когда для описания простейшей сферически симметричной системы, какой является атом, понадобилось такое обилие разношерстных радиусов [10]. Поэтому мы наблюдаем разницу в определениях поверхностного натяжения σ и толщины поверхностного слоя металлов d .

Работа выполнена по программе Министерства образования и науки республики Казахстан (гранты №0118PK000063 и № Ф.0781).

Библиографический список:

1. **Юров, В.М.** Толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия и атомный объем элемента / В.М. Юров, С.А. Гученко, В.Ч. Лауринас // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 691-699.
2. **Mamonova, M.V.** Surface physics: theoretical models and experimental methods / M.V. Mamonova, V.V. Prudnikov, I.A. Prudnikova. – Boca Raton, Florida: CRC Press, 2016. – 384 p.
3. **Chen, C.J.** Introduction to scanning tunneling microscopy / C.J. Chen. – 2nd ed. – Oxford, USA: Oxford University Press, 2016. – 488 p.
4. **Оура, К.** Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин и др. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
5. **Щербаков, Л.М.** О статистической оценке избыточной свободной энергии малых объектов в термодинамике микрогетерогенных систем /Л.М. Щербаков // Доклады АН СССР. – 1966. – Т. 168. – № 2. – С. 388-391.
6. **Уваров, Н.Ф.** Размерные эффекты в химии гетерогенных систем / Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – № 4. – С. 307-329.
7. **Пат. 23223 Республика Казахстан, МПК-2008 G 01 N 27/28.** Способ измерения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий / Юров В.М., Хамзаулы Н.Х., Гученко С.А. ; заявитель и патентообладатель Республиканское государственное казенное предприятие «Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова». – № 2009/0712.1; заявл. 27.05.09 ; опубл. 15.11.10, Бюл. № 11. – 3 с.
8. Физические величины. Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
9. **Gleiter, H.** Nanostructured materials: basic concepts and microstructure / H.Gleiter // Acta Materialia. – 2000. – V. 48. – I. 1. – P. 1-29.
- 10 **Потапов, А.А.** Деформационная поляризация: поиск оптимальных моделей / А.А. Потапов. – Новосибирск: Наука, 2004. – 511 с.

References:

1. **Yurov, V.M.** Thickness of the surface layer, surface energy and atomic volume of the element / V.M. Yurov, S.A. Guchenko, V.Ch. Laurinas // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2018. – I. 10. – P. 691-699. (In Russian).
2. **Mamonova, M.V.** Surface physics: theoretical models and experimental methods / M.V. Mamonova, V.V. Prudnikov, I.A. Prudnikova. – Boca Raton, Florida: CRC Press, 2016.

– 384 p.

3. **Chen, C.J.** Introduction to scanning tunneling microscopy / C.J. Chen. – 2nd ed. – Oxford, USA: Oxford University Press, 2016. – 488 p.

4. **Oura, K.** Introduction to surface physics / K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin et al. – M.: Nauka, 2006. – 490 p. (In Russian).

5. **Shcherbakov, L.M.** On the statistical estimation of excess free energy of small objects in the thermodynamics of microheterogeneous systems / L.M. Shcherbakov // Doklady AN SSSR. – 1966. – V. 168. – № 2. – P. 388-391. (In Russian).

6. **Uvarov, N.F.** Size effects in chemistry of heterogeneous systems / N.F. Uvarov, V.V. Boldyrev // Russian Chemical Reviews. – 2001. – V. 70. – № 4. – P. 265-284.

7. **Pat. 23223 Republic of Kazakhstan, IPC-2008 G 01 N 27/28.** Sposob izmereniya poverkhnostnogo natyazheniya osazhdaemykh pokrytij / Yurov V.M., Khamzauly N.Kh., Guchenko S.A. ; zayavitel' i patentoobladatel' Respublikanskoe gosudarstvennoe kazennoe predpriyatie «Karagandinskij gosudarstvennyj universitet im. E.A. Buketova». – № 2009/0712.1; zayavl. 27.05.09 ; opubl. 15.11.10, Byul. № 11. – 3 p. (In Russian).

8. Handbook of physical quantities / ed. by I.S. Grigorev, E.Z. Meilikhov. – Boca Raton: CRC Press LLC, 1997. – 1548 p.

9. **Gleiter, H.** Nanostructured materials: basic concepts and microstructure / H. Gleiter // Acta Materialia. – 2000. – V. 48. – I. 1. – P. 1-29.

10. **Potapov, A.A.** Deformation polarization: search for optimal models / A.A. Potapov. – Novosibirsk: Nauka, 2004. – 511 p. (In Russian).

Original paper

THICKNESS OF THE SURFACE LAYER OF ATOMIC-SMOOTH CRYSTALS

V.M. Yurov

Karaganda State University after E.A. Buketov, Karaganda, Republic of Kazakhstan

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.389

Abstract. A brief review of the physics of the surface layer of atomically smooth crystals is given. It already contains a fairly large number of practical applications in various fields of interdisciplinary areas. It has been shown that the thickness of the surface layer is determined by one fundamental parameter - the atomic volume of the crystal.

Keywords: *surface layer, nanostructure, surface energy, atomic volume, size effect.*

Юров Виктор Михайлович – к.ф.-м.н., доцент, директор научно-исследовательского центра «Ионно-плазменных технологий и современного приборостроения» Карагандинского государственного университета имени Е.А. Букетова

Viktor M. Yurov – Ph. D., Docent, Director of the Research Center «Ion-plasma Technologies and Modern Instrument-making», Karaganda State University named after E.A. Buketov

Поступила в редакцию/received: 05.09.2019; после рецензирования/revised: 19.10.2019; принята/accepted 11.11.2019.