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**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

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 журнале «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: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 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. Журнал 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, 2021

© Тверской государственнй университет, 2021

ТОЛЩИНА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ И АНИЗОТРОПИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ РУТЕНИЯ

В.М. Юров¹, В.И. Гончаренко², В.С. Олешко², С.А. Гученко¹

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
100028, Россия, Республика Казахстан, Караганда, ул. Университетская, 28
exciton@list.ru

²ФГБОУ ВПО «Московский авиационный институт
(национальный исследовательский университет)»
125993, Россия, Москва, Волоколамское шоссе, 4, А-80
ovs_mai@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.522

Аннотация: В работе рассмотрены вопросы анизотропии поверхностного слоя и анизотропии поверхностной энергии кубических кристаллов рутения. В основе этого рассмотрения лежит эмпирическая модель атомарно-гладких кристаллов, толщина поверхностного слоя которых зависит от одного фундаментального параметра – атомного объема элемента. Расчеты кристаллов рутения показали, что толщина поверхностного слоя кристаллов рутения во всех направлениях не превышает $d(I) < 10$ нм и они представляют собой наноструктуру. Кристаллы рутенийалюминий, рутенийгафний, рутенийтитан, рутенийцирконий имеют $\sigma > 3$ Дж/м² в направлении (100). Нами рассмотрена задача о диффузии газа в нанометровой пластине рутения. В отличие от классической задачи в полученном уравнении появляется логарифмический член. Это приводит к расходимости в начале координат. Поэтому граничные условия нужно задавать не при $x = 0$, а при $x = d(0)$ – длине де Бройлевской волны электронов. Только в этом случае имеют смысл классические уравнения диффузии. Существенно также, что, согласно полученному уравнению, диффузии нанопластины зависит как от материала пластины через коэффициент диффузии массивного образца, так и от размерного фактора. В классическом случае такой зависимости нет. Для описания фазовых переходов в наноструктурах предложены различные модели, среди которых можно отметить метод среднего поля Ландау, в котором используется параметр порядка. Мы воспользуемся теорией Ландау, заменяя температуру T на координату h .
Ключевые слова: *поверхностный слой, наноструктура, поверхностная энергия, атомный объем, размерный эффект, рутений.*

1. Введение

В работах [1, 2] мы обсуждали толщину поверхностного слоя атомарно-чистых металлов. Здесь мы рассмотрим анизотропию поверхностного слоя и анизотропию поверхностной энергии кубических кристаллов рутения, которые выделяются своей дешевой стоимостью среди металлов платиновой группы. Рутений можно выделять из отработанного ядерного топлива [3]. Благодаря уникальным свойствам кристаллов рутения они нашли применение в качестве электродных материалов в конденсаторах оперативной памяти и катализаторов в топливных ячейках [4]. Теоретически анизотропия поверхности металлов

исследовалась в работе [5], в которой методом электронно-статистического расчета поверхностной энергии металлов определена работа выхода электронов из металла со структурами, имеющими гексагональную и ромбическую сингонию. Получена связь поверхностной энергии и работой выхода электрона. Эти расчеты проведены для кристаллов цинка, кадмия и ртути. В работах [6, 7] рассмотрена связь анизотропии поверхностной энергии монокристаллов с кристаллической структурой. Основываясь на экспериментальных исследованиях и теоретических расчетах, показано, что модель координационного плавления кристаллов однозначно связывает физико-химические свойства поверхности монокристаллов с их кристаллической структурой.

Основная цель настоящей работы, это построение модели поверхностного слоя совершенных монокристаллов рутения и выяснение роли поверхностной энергии в физических процессах, протекающих в области наноразмеров.

2. Эмпирическая модель

В [1, 2] для толщины пленки мы получили соотношение:

$$d(I) = 0,17 \cdot 10^{-9} \nu. \quad (1)$$

Уравнение (1) 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 трех слоев (подробнее смотри в [1, 2]) $d(0)$, $d(I)$ и $d(II)$. Слой де Бройля $d(0)$ для металлов составляет от 0,01 нм до 0,1 нм. В этом слое начинаются квантовые размерные эффекты [8]. В слое $d(I)$ с атомами чистых металлов происходит реконструкция и релаксация, связанная с перестройкой поверхности [9]. Размерные эффекты в слое $d(I)$ определяются всем коллективом атомов в системе (коллективные процессы). Такие «квазиклассические» размерные эффекты наблюдаются только в наночастицах и наноструктурах [10]. Экспериментально их можно наблюдать на очень чистых монокристаллах при скользящем падении рентгеновского излучения, когда угол падения равен или меньше критического угла полного внутреннего отражения [11]. Поэтому дифракция таких волн дает информацию о структуре поверхностного слоя [12]. Слой $d(II)$ простирается примерно до размера $d(II) \approx 10d = d_\infty$, где начинается объемная фаза. С этого размера начинаются размерные свойства. Под наноматериалами принято понимать материалы, основные структурные элементы которых не превышают нанотехнологической границы ~ 100 нм, по крайней мере, в одном направлении [11-14]. Ряд исследователей высказывает мнение, что верхний

предел (максимальный размер элементов) для наноструктур должен быть связан с неким критическим характерным параметром: длиной свободного пробега носителей в явлениях переноса, размерами доменов/доменных стенок, диаметром петли Франка-Рида для скольжения дислокаций и т.п. [15]. Значит, в слое $d(II)$ должно проявляться размерные эффекты, связанные с оптическими, магнитными и другими физическими свойствами.

Таблица 1. Толщина поверхностного слоя и анизотропия поверхностной энергии кубических кристаллов рутения.

Кристалл рутения	Структура	(hkl)	T_m , К	$d(I)$, нм	$\sigma(hkl)$, Дж/м ²
<i>AlRu</i> Рутенийалюминий	<i>Pm3m</i> $a = 0,2980$ нм $Z = 1$, <i>CsCl</i>	(100)	2373	5,4 (18)	3,322
		(110)		1,9 (6)	0,833
		(111)		3,2 (11)	1,954
<i>HfRu</i> Рутенийгафний	<i>Pm3m</i> $a = 0,3215$ нм $Z = 1$, <i>CsCl</i>	(100)	2673	6,8 (21)	3,742
		(110)		2,4 (7)	1,336
		(111)		2,0 (6)	2,201
<i>YbRu</i> Рутенийиттербий	<i>Pm3m</i> $a = 0,3360$ нм $Z = 1$, <i>CsCl</i>	(100)	1773	7,8 (23)	2,482
		(110)		2,8 (8)	0,886
		(111)		4,6 (14)	1,460
<i>ScRu</i> Рутенийскандий	<i>Pm3m</i> $a = 0,3203$ нм $Z = 1$, <i>CsCl</i>	(100)	1833	6,8 (21)	2,566
		(110)		2,4 (8)	0,916
		(111)		4,0 (13)	1,509
<i>TiRu</i> Рутенийтитан	<i>Pm3m</i> $a = 0,3203$ нм $Z = 1$, <i>CsCl</i>	(100)	2423	6,8 (21)	3,382
		(110)		2,4 (8)	1,211
		(111)		4,0 (13)	1,989
<i>ZrRu</i> Рутенийцирконий	<i>Pm3m</i> $a = 0,3253$ нм $Z = 1$, <i>CsCl</i>	(100)	2403	7,2 (22)	3,364
		(110)		2,6 (8)	1,201
		(111)		4,2 (13)	1,970
<i>Al₁₂Ru</i> Рутенийдодекалюминий	<i>Im3m</i> $a = 0,8120$ нм $Z = 2$, <i>Al₁₂W</i>	(100)	898	27,8 (34)	0,689
		(110)		19,9 (24)	0,449
		(111)		16,4 (20)	0,405
<i>GeRu</i> Рутенийгерманий	<i>Fm3m</i> $a = 0,4846$ нм $Z = 4$, <i>FeSi</i>	(100)	1748	2,9 (6)	1,224
		(110)		1,9 (4)	0,874
		(111)		3,4 (7)	1,440

Уравнение в [1, 2] эмпирически можно переписать в виде:

$$\sigma(hkl) = 0,7 \cdot 10^{-3} \cdot T_m \cdot l(hkl), \quad (2)$$

где $\sigma(hkl)$ – поверхностная энергия кристалла, T_m – температура плавления, $l(hkl)$ для кристаллов с объемно-центрированной (ОЦК) и гранецентрированной (ГЦК) кубической структурой задается следующими

соотношениями при $a = d(I)$ и значениями σ , взятыми из работы [16]:

$$\begin{aligned} Pm3m, Z=1, l_{100} &= 2a, l_{110} = a\sqrt{2}, l_{111} = 2a/\sqrt{3}; \\ Im3m, Z=2, l_{100} &= a, l_{110} = a\sqrt{2}, l_{111} = a/\sqrt{3}; \\ Fm3m, Z=4, l_{100} &= a, l_{110} = a\sqrt{2}, l_{111} = 2a/\sqrt{3}; \\ Fd3m, Z=8, l_{100} &= a/2, l_{110} = a/\sqrt{2}, l_{111} = 2a/\sqrt{3}. \end{aligned} \quad (3)$$

3. Толщина поверхностного слоя и анизотропия поверхностной энергии кристаллов рутения

Используя уравнения (1)-(3) рассчитаем указанные величины и представим их в Таблице 1. Здесь в скобках представлены значения монослоев кристалла для направлений (100), (110) и (111). Таблица 1 показывает, что толщина поверхностного слоя кубических кристаллов рутения во всех направлениях не превышает $d(I) \leq 10$ нм, за исключением Al_2Ru , для которого $d(I) \approx 20$ нм и $d(II) \approx 200 \geq 100$ нм – это больше нанотехнологической границы согласно [17]. Это связано с тем, что согласно уравнению (1) кристалл $Al_{12}Ru$ имеет большую молярную массу.

4. Наноструктуры и инженерия кристаллов

Определение и термин «инженерия кристаллов» было дано G.R. Desiraju в 1987 году [18]. Термин «нанотехнология» впервые употребил N. Taniguchi в 1974 году, назвав этим термином изготовление изделий размером в несколько нанометров [19]. Задачами инженерии кристаллов являются понимание межмолекулярных взаимодействий, определяющих упаковку молекул в кристалле, изучение взаимосвязи строения кристаллов с их свойствами. Таблица 1 демонстрирует анизотропию наноструктур поверхностного слоя и поверхностной энергии кубических кристаллов рутения, а также их размерность. Поэтому классифицировать наноматериалы продуктивнее всего по размерности как самого образца наноматериала. Наиболее подробная классификация такого рода приведена в работе [20]. В недавней работе [21] экспериментально исследованы механизмы разрушения поверхностного слоя никеля, имеющего кубическую структуру, как и кристаллы рутения, при трибонагружении. Установлена начальная и доминирующая роль наноструктурного масштабного уровня деформации при размерах 5–50 нм (значения $d(I)$ и $d(II)$ представлены в Таблице 1). Обсудим теперь одну простую модель, которая дает представления о процессе гомогенного зародышеобразования с толщиной кристалла $d(I)$. В среде с плотностью числа частиц n вероятность $W(r)$ того, что ближайший сосед находится на расстоянии r_k от выбранной частицы, можно получить из классической

физики, и она равна:

$$W(r_k) = 4\pi n r_k^2 \exp[-4\pi n^2 r_k^3 / 3]. \quad (4)$$

Вероятность нахождения N частиц в зародыше радиусом r_k равна, очевидно, $W_N(r_k) = \prod_{i=1}^N W_i(r_k)$. Вероятность (4) мы определим, с другой стороны, как отношение энергии боровского атома ($E = z^2/2a$, z – заряд, $a = \text{const}$) к полной энергии системы (идеальный газ – $3/2nkT_m$). Таким образом, мы имеем

$$2Z^2nkT_m/6aN = (4\pi n)^N r_k^N \exp[-4\pi Nn^2 r_k^3 / 3]. \quad (5)$$

Логарифмируя обе части (5) и проводя преобразования, получим:

$$-9 \ln 10 + \ln(\lambda Z^2/T_m) + 3/2nT_m/\Delta T = 4\pi/3Nn^2 r_k^3. \quad (6)$$

Здесь первый член возникает при подстановке констант, $\alpha = 1$ – обеспечивает единую размерность величин, $\Delta T = T_m - T_c$ – переохлаждение T_c – фактическая температура кристаллизации. Наличие гистерезиса температур плавления и кристаллизации для наночастиц установлено, в частности, в работе [22]. Из (6) видно, что первые два члена слева пренебрежимо малы по сравнению с остальными. Это сразу убирает зависимость r_k от Z , т.е. от вида атомов кристаллизующегося вещества. Окончательно из (6) имеем:

$$N \cdot r_k^3 = T_0 / \pi n \Delta T. \quad (7)$$

Если сделать оценку по средним величинам: $r_k \approx 1$ нм, $T_m \approx 1000$ К (для металлов), $\Delta T \approx 100$ К, $n = N_L$ – числу Лошмидта $\sim 3 \cdot 10^{19}$ см⁻³, то мы получим для числа частиц в зародыше $N \approx 100$. Видно, что наши оценки по формуле (7) согласуются с экспериментальными данными [23].

5. Наноструктуры и инженерия поверхности

Инженерия поверхности (surface engineering) относится к одному из новых направлений в науке и технологии [24]. В 1965 году доктор Х. Бир из Нидерландов изобрел титановый электрод с рутениевым покрытием. Способностью сорбировать H_2 и катализировать многие химические реакции обладает Ru ; он входит в состав некоторых сплавов, обладающих высокой твердостью и стойкостью против истирания и окисления. Таблица 1 показывает, что кристаллы рутения обладают толщиной поверхностного слоя менее 10 нм, где разыгрываются процессы, связанные с абсорбцией газов поверхностью. В работах [1, 2] мы показали, что для наноструктур размерные эффекты принимают вид:

$$\begin{aligned} A(r) &= A_0(1 - d(I)/r), \quad r \gg d(I); \\ A(r) &= A_0(1 - d(I)/d(I) + r), \quad 0 < r < d(I). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь $A(r)$ – переменное физическое свойство, A_0 – физическое свойство массивного образца, r – координата образца, $d(I)$ – толщина образца. Рассмотрим задачу о диффузии газа пластиной нанометровой толщины $d(I)$. Для простоты и сравнения ограничимся стационарным случаем. Тогда уравнение диффузии будет иметь вид:

$$\frac{d}{dx} \left(D(x) \frac{dC}{dx} \right) = 0. \quad (9)$$

В классическом случае коэффициент диффузии $D(x) = \text{const}$, а в нашем – $D(x) = D_0 (1 - d(I)/d(I) + x)$. С учетом размерного эффекта:

$$\frac{x}{x + d(I)} \frac{dC}{dx} = \frac{c_1}{D_0}. \quad (10)$$

Здесь c_1 – постоянная интегрирования. Решение (10) имеет вид:

$$C(x) = c_1 / D_0 (x + d(I) \ln x) + c_2. \quad (11)$$

Если в (9) $D(x) = \text{const}$, то имеем классическое решение задачи о диффузии для неограниченной пластины:

$$C(x) = c_1 x + c_2. \quad (12)$$

В отличие от классической задачи в уравнении (11) появляется логарифмический член. Это приводит к расходимости в начале координат. Поэтому граничные условия нужно задавать не при $x = 0$, а при $x = d(0)$ – длине де Бройлевской волны электронов. Только в этом случае имеют смысл классические уравнения диффузии. Существенно, что, согласно (11), уравнение диффузии нанопластины зависит как от материала пластины через коэффициент диффузии массивного образца D_0 , так и от размерного фактора $d(I)$. В классическом случае такой зависимости нет.

6. Наноструктуры и фазовый переход в поверхностном слое.

Из рисунка к статье [1] следует, что при $h = d(I)$ в наноструктуре происходит ориентационный фазовый переход λ -типа, связанный с процессами реконструкции и релаксации поверхности [10]. Существует мнение, что в наноструктурах роль температуры играет размер [25]. При $h = d(I)$, в частности, происходит смена закона Холла-Петча на обратный [26] и другие явления. Для описания фазовых переходов в наноструктурах предложены различные модели, среди которых можно отметить метод среднего поля Ландау, в котором используется параметр порядка [27]. Мы воспользуемся теорией Ландау, заменяя температуру T на координату h .

Согласно Ландау, термодинамический потенциал системы раскладывается в ряд по параметру η :

$$F(h, \eta) = F_0(h) + A\eta + B\eta^2 + C\eta^3 + D\eta^4 + E\eta^5 + \dots, \quad (13)$$

где $F_0(h)(T=h)$ – часть свободной энергии, не зависящая от η , а коэффициенты $A, B, \dots$ могут зависеть от h . Это дает основание переписать выражение для термодинамического потенциала в следующем виде:

$$F(h, \eta) = F_0(h) + (1/2\alpha)\eta^2 + (1/4\beta)\eta^4 + (1/6\gamma)\eta^6 + \dots, \quad (14)$$

где α, β, γ – коэффициенты разложения термодинамического потенциала по параметру порядка η .

Разложив в ряд зависимость $\alpha(h)$ по малому (в окрестности перехода) параметру $h-\theta$ и ограничиваясь первым членом этого ряда, имеем:

$$\alpha = \alpha_0(h - \theta), \quad (15)$$

где α_0 – не зависящий от h коэффициент.

Разложение $\Phi(h, \eta)$ приобретает вид конечного многочлена:

$$F(h, \eta) = F_0(h) + (1/2\alpha)\eta^2 + (1/4\beta)\eta^4, \quad (16)$$

где $\alpha = \alpha_0(h - \theta)$ и $\beta > 0$.

Параметр порядка при фазовых переходах типа «порядок-беспорядок» описывается следующим образом. Изменение симметрии кристалла может происходить в результате перераспределения вероятности нахождения атомов в различных положениях равновесия в элементарной ячейке. Предположим, что таких положений два и они «заселены» соответственно с концентрацией атомов N_1 и N_2 – числа атомов, находящихся соответственно в положениях 1 и 2. В точке фазового перехода становится отличной от нуля величина:

$$\eta = (N_1 - N_2) / (N_1 + N_2). \quad (17)$$

Структурные фазовые переходы, при которых изменения симметрии происходит в результате перераспределения частиц по ранее равновероятным положениям, называют переходами типа порядок-беспорядок. Для того, чтобы точка фазового перехода соответствовала устойчивому состоянию, термодинамический потенциал должен иметь минимум в этой точке:

$$\begin{aligned} \partial F / \partial \eta &= 2A_0\eta + 4C_0\eta^3 = 0, \\ \partial^2 F / \partial \eta^2 &= 2A_0 + 12C_0\eta^2 > 0. \end{aligned} \quad (18)$$

Из (18) следует, что:

$$\begin{aligned} h &> d(I), \quad \eta = 0, \quad A_0 > 0, \\ h &< d(I), \quad \eta = \sqrt{-A_0 / 2C_0}. \end{aligned} \quad (19)$$

Вторым постулатом теории Ландау является линейная зависимость

от h коэффициента A_0 вблизи перехода:

$$A_0(h) = \alpha_0(h-d), \quad (20)$$

где $\alpha_0 = (\partial A_0 / \partial h)_{h=d(I)}$ – постоянная.

Предполагается, что C_0 от η не зависит. Таким образом, значение параметра порядка η при $h < d(I)$ имеет вид:

$$\eta = \sqrt{\alpha_0(d(I)-h)/2C_0}. \quad (21)$$

Вблизи точки фазового перехода энтропия:

$$S = -\partial F / \partial h = -S_0 - \partial A_0 / \partial h \cdot \eta^2. \quad (22)$$

В симметричной высокотемпературной фазе $\eta = 0$, $S = S_0$ при $h < d(I)$:

$$S = S_0 + \frac{A_0}{2C_0} \frac{\partial A_0}{\partial h} = S_0 + \frac{\alpha_0^2}{2C_0} (h-d). \quad (23)$$

Заметим, что полученная функция $S(h)$ является непрерывной. Теперь можно найти значения теплоемкости $C_p = h(\partial S / \partial h)_p$ в обеих фазах при $h = d(I)$. В низкотемпературной фазе $C_p = C_{p_0} + \alpha_0^2 d(I) / 2C_0$, в высокотемпературной фазе $C_p = C_{p_0}$, где $C_{p_0} = h \cdot \partial S / \partial h$. Скачок теплоемкости при фазовом переходе:

$$\Delta C_p = \alpha_0^2 d(I) / 2C_0 \approx 0,5 \cdot d(I). \quad (24)$$

Для наночастиц золота $d(I) = 2,3$ нм [1] и уравнение (24) дает $\Delta C_p = 1,15$ (Дж/моль·К). В работе [28] проведены расчеты методом молекулярной динамики теплоемкости золота при размерах частиц от 1,5 до 5,5 нм. Согласно [28] $\Delta C_p \approx 1,65$ Дж/моль·К, что близко к полученному нами результату, учитывая точность компьютерных расчетов.

7. Заключение

Основная цель настоящей работы, это построение модели поверхностного слоя совершенных монокристаллов рутения и выяснение роли поверхностной энергии в физических процессах, протекающих в области наноразмеров. Уравнение (1) показывает, что толщина поверхностного слоя $d(I)$ определяется одним фундаментальным параметром – молярным (атомным) объемом элемента. Толщина поверхностного слоя состоит из трех слоев $d(0)$, $d(I)$ и $d(II)$. Слой де Бройля $d(0)$ для металлов составляет от 0,01 нм до 0,1 нм. В этом слое происходят квантовые размерные эффекты. В слое $d(I)$ с атомами чистых металлов происходит реконструкция и релаксация, связанная с перестройкой поверхности. Слой $d(II)$ простирается примерно до размера

$d(II) \approx 10d = d_{\infty}$, где начинается объемная фаза.

Установлено, что толщина поверхностного слоя кубических кристаллов рутения во всех направлениях не превышает $d(I) \leq 10$ нм, за исключением $Al_{12}Ru$, для которого $d(I) \approx 20$ нм и $d(II) \approx 200 \geq 100$ нм – это больше нанотехнологической границы. Для $Al_{12}Ru$, по-видимому, это связано с тем, что согласно уравнению (1) кристалл имеет большую молярную массу.

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. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.691.
2. **Юров, В.М.** Толщина поверхностного слоя атомарно-гладких кристаллов / В.М. Юров // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 389-397. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.389.
3. **Беляев, А.В.** Химико-технологические проблемы платиновых металлов при переработке отработанного ядерного топлива / А.В. Беляев // Журнал структурной химии. – 2003. – Т. 44. – № 1. – С. 39-47.
4. **Marinkovic, N.S.** Some recent studies in ruthenium electrochemistry and electrocatalysis / N.S. Marinkovic, M.B. Vukmirovic, R.R. Adzic // In: Modern Aspects of Electrochemistry. Modern Aspects of Electrochemistry. – V. 42; ed. by C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Aldeco. – New York: Springer, 2008. – P. 1-52. DOI: 10.1007/978-0-387-49489-0_1.
5. **Шебзухова, И.Г.** Оценка поляризационной и дисперсионной поправок к поверхностной энергии граней металлических кристаллов / И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 319-325. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.319.
6. **Бокарев, В.П.** Анизотропия физико-химических свойств монокристаллических поверхностей / В.П. Бокарев, Г.Я. Красников // Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника. – 2016. – № 4 (164). – С. 25-30.
7. **Бокарев, В.П.** Развитие физико-химических принципов оценки влияния поверхностной энергии на свойства материалов и процессы для технологии микроэлектроники: дис. ... докт. техн. наук : 05.27.06: защищена 18.06.2020 / Бокарев Валерий Павлович. – М.: АО «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники», 2020. – 299 с.
8. **Арутюнов, К.Ю.** Квантовые размерные эффекты в металлических наноструктурах / К.Ю. Арутюнов // Доклады Академии наук высшей школы Российской Федерации. – 2015. – № 3 (28). – С. 7-16. DOI: 10.17212/1727-2769-2015-3-7-16.
9. **Мамонова, М.В.** Физика поверхности / М.В. Мамонова, В.В. Прудников, Н.А. Прудникова. – М.: Физматлит. – 2011. – 400 с.
10. **Оура, К.** Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин и др. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
11. **Уваров, Н.Ф.** Размерные эффекты в химии гетерогенных систем / Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – № 4. – С. 307-329.
12. **Гусев, А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Изд-во «Физматлит», 2009. – 416 с.
13. **Андриевский, Р.А.** Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.
14. **Суздальев, И.П.** Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздальев. – М.: КомКнига, – 2006. – 592 с.
15. **Киселев, В.Ф.** Основы физики поверхности твердого тела / В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев.

– М.: изд-во Московского университета, 1999. – 284 с.

16. **Красников, Г.Я.** Поверхностная энергия и огранка кристаллов элементарных полупроводников и некоторых других веществ / Г.Я. Красников, В.П. Бокарев // Доклады академии наук. – 2002. – Т. 382. – № 2. – С. 225-229.

17. **Gleiter, H.** Nanostructured materials: basic concepts and microstructure / H. Gleiter // Acta Materialia. – 2000. – V. 48. – I. 1. – P. 1-29. DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00285-2.

18. **Desiraju, G.R.** Designing organic crystals / G.R. Desiraju // Progress in Solid State Chemistry. – 1987. – V. 17. – I. 4. – P. 295-353. DOI: 10.1016/0079-6786(87)90005-7.

19. **Taniguchi, N.** On the basic concept of «nano-technology» / N. Taniguchi // Proceedings of the International Conference on Production Engineering, 26-29 August 1974, Tokyo. – Part II. – Tokyo: Japan Society of Precision Engineering, 1974. – P. 18-23.

20. **Pokropivny, V.V.** New dimensionality classifications of nanostructures / V.V. Pokropivny, V.V. Skorokhod // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2008. – V. 40. – I. 7. – P. 2521-2525. DOI: 10.1016/j.physe.2007.11.023.

21. **Короткевич, С.В.** Структурно-масштабные уровни деформации поверхностного слоя никеля / С.В. Короткевич, В.В. Свиридова // Проблемы физики, математики и техники. – 2020. – № 2 (43). – С. 17-

22. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов, П.В. Комаров // Металлы. – 2012. – № 2. – С. 48-54.

23. **Скрипов, В.П.** Гомогенное зарождение кристаллов в жидкостях и аморфных слоях / В.П. Скрипов, В.П. Коверда // В кн.: Проблемы кристаллографии: К столетию со дня рождения академика А.В. Шубникова. – М.: Наука, – 1987. – С. 232-246.

24. **Мухин, В.С.** Инженерия поверхности деталей машин / В.С. Мухин, А.М. Смыслов // Вестник УГАТУ. – 2009. – Т. 12. – № 4 (33). – С. 106-112.

25. **Сергеев, Г.Б.** Нанохимия / Г.Б. Сергеев. – М.: Изд-во МГУ. – 2003. – 288 с.

26. **Юров, В.М.** Механическая прочность металлических наноструктур / В.М. Юров // Вестник КарГУ. Физика. – 2013. – № 3 (71). – С. 56-61.

27. **Maritan, A.** Derivation of Landau theories and lattice mean-field theories for surface and wetting phenomena, from semi-infinite Ising models / A. Maritan, G. Langie, J.O. Indekeu // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 1991. – V. 170. – I. 2. – P. 326-354. DOI: 10.1016/0378-4371(91)90049-I.

28. **Гафнер, Ю.Я.** Анализ теплоемкости нанокластеров ГЦК-металлов на примере *Al, Ni, Cu, Pd, Au* / Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, И.С. Замулин., Л.В. Редель, В.С. Байдышев // Физика металлов и металловедение. – 2015. – Т. 116. – № 6. – С. 602-609. DOI: 10.7868/S0015323015040051.

References:

1. Yurov V.M., Guchenko S.A., Laurinas V.Ch. Tolshchina poverkhnostnogo sloya, poverkhnostnaya energiya i atomnyj ob'em elementa [Thickness of the surface layer, surface energy and atomic volume of the element], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2018, issue 10, pp. 691-699. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.691. (In Russian).

2. Yurov V.M. Tolshchina poverkhnostnogo sloya atomarno-gladkikh kristallov [Thickness of the surface layer of atomic-smooth crystals], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2019, issue 11, pp. 389-397. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.389. (In Russian).

3. Belyaev A.V. Technological problems of platinum metals in nuclear fuel waste disposal, *Journal of Structural Chemistry*, 2003, vol. 44, issue 1, pp. 39-47. DOI: 10.1023/A:1024976829428.

4. Marinkovic N.S., Vukmirovic M.B., Adzic R.R. Some recent studies in ruthenium electrochemistry and electrocatalysis, *Modern Aspects of Electrochemistry. Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 42, ed. by C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Aldeco. New York, Springer, 2008, pp. 1-52. DOI: 10.1007/978-0-387-49489-0_1.

5. Shebzukhova I.G., Arefeva L.P. Otsenka polarizatsionnoj i dispersionnoj popravok k poverkhnostnoj energii granej metallicheskich kristallov [Estimation of the polarization and dispersion corrections to the surface energy of the faces of metal crystals], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2020, issue 12, pp. 319-325. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.319. (In Russian).

6. Bokarev V.P., Krasnikov G.Ya. Anizotropiya fiziko-khimicheskikh svojstv monokristallicheskich poverkhnostej [The anisotropy of the physical and chemical properties of the single-crystal surfaces],

- Elektronnaya tekhnika. Seriya 3. Mikroelektronika [Electronic Engineering. Series 3. Microelectronics]*, 2016, no. 4 (164), pp. 25-30. (In Russian).
7. Bokarev V.P. *Razvitie fiziko-khimicheskikh printsiptov otsenki vliyaniya poverkhnostnoy energii na svoystva materialov i protsessy dlya tekhnologii mikroelektroniki. Diss. dokt. tekhn. nauk [Development of physicochemical principles for assessing the effect of surface energy on the properties of materials and processes for microelectronic technology. Dr. tech. sci. diss.]*. Moscow, JSC «Research Institute of Molecular Electronics», 2020, 299 p. (In Russian).
8. Arutyunov K.Yu. Kvantovye razmernye efekty v metallicheskih nanostrukturakh [Quantum size effects in metallic nanostructures], *Doklady Akademii nauk vysshej shkoly Rossijskoj Federatsii [Proceedings of the Russian Higher School Academy of Sciences]*, 2015, no. 3 (28), pp. 7-16. DOI: 10.17212 / 1727-2769-2015-3-7-16. (In Russian).
9. Mamonova M.V., Prudnikov V.V., Prudnikov N.A. *Fizika poverhnosti. Teoreticheskie modeli i eksperimentalnye metody [Surface physics. Theoretical models and experimental methods]*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2011, 400 p. (In Russian).
10. Oura K., Lifshits V.G., Saranin A.A. et al. *Vvedenie v fiziku poverkhnosti [Introduction to surface physics]*. Moscow: Nauka Publ., 2006, 490 p. (In Russian).
11. Uvarov N.F., Boldyrev V.V. Size effects in chemistry of heterogeneous systems, *Russian Chemical Reviews*, 2001, vol. 70, issue 4, pp. 265-284. DOI: 10.1070/RC2001v070n04ABEH000638.
12. Gusev A.I. *Nanomaterialy, nanostrukturnye, nanotekhnologii [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies]*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2009, 416 p. (In Russian).
13. Andrievsky R.A., Ragulya A.V. *Nanostrukturnye materialy [Nanostructural materials]*. Moscow, Publishing Center «Academy», 2005, 192 p. (In Russian).
14. Suzdalev I.P. *Nanotekhnologiya: fiziko-khimiya nanoklasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Nanotechnology: physical chemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials]*. Moscow, KomKniga Publ., 2006, 592 p. (In Russian).
15. Kiselev V.F., Kozlov S.N., Zoteev A.V. *Osnovy fiziki poverhnosti tverdogo tela [Fundamentals of solid surface physics]*. Moscow: Moscow University Publ., 1999, 284 p. (In Russian).
16. Krasnikov G.Ya., Bokarev V.P. Surface energy and crystal faceting of elemental semiconductors and other substances, *Doklady Physical Chemistry*, 2002, vol. 382, issue 1-3, pp. 14-17. DOI: 10.1023/A:1013981204858.
17. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, issue 1, pp. 1-29. DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00285-2.
18. Desiraju G.R. Designing organic crystals, *Progress in Solid State Chemistry*, 1987, vol. 17, issue 4, pp. 295-353. DOI: 10.1016/0079-6786(87)90005-7.
19. Taniguchi N. On the basic concept of «nano-technology», *Proceedings of the International Conference on Production Engineering*, part II, Tokyo, August, 26-29, 1974. Tokyo: Japan Society of Precision Engineering, 1974, pp. 18-23.
20. Pokropivny V.V., Skorokhod V.V. New dimensionality classifications of nanostructures, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2008, vol. 40, issue 7, pp. 2521-2525. DOI: 10.1016/j.physe.2007.11.023.
21. Korotkevich S.V., Sviridova V.V. Strukturno-masshtabnye urovni deformatsii poverkhnostnogo sloya nikelya [Structural-scale levels of deformation of the surface layer of nickel], *Problemy fiziki, matematiki i tekhniki [Problems of physics, mathematics and technics]*, 2020, no. (43), pp. 17-22. (In Russian)
22. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N., Samsonov V.M., Komarov P.V. Gupta multiparticle potential study of the hysteresis of the melting and solidification of gold nanoclusters, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2012, no. 3, pp. 209-214. DOI: 10.1134/S0036029512030111.
23. Skripov V.P., Koverda V.P. Gomogennoe zarozhdenie kristallov v zhidkostyakh i amorfnykh sloyakh [Homogeneous nucleation of crystals in liquids and amorphous layers], *Problemy kristallografii: K stoletiyu so dnya rozhdeniya akademika A.V. Shubnikova [Problems of crystallography: On the centenary of the birth of Academician A.V. Shubnikov]*. Moscow, Nauka Publ., 1987, pp. 232-246. (In Russian).
24. Mukhin V.S., Smyslov A.M. Inzheneriya poverkhnosti detalej mashin [Engineering of surface of machine components], *Vestnik UGATU [Vestnik USATU]*, 2009, vol. 12, no. 4 (33), pp. 106-112. (In Russian).
25. Sergeev G.B. *Nanokhimiya [Nanochemistry]*, Moscow, Moscow State University Publ., 2003, 288 p. (In Russian).
26. Yurov V.M. Mekhanicheskaya prochnost' metallicheskih nanostruktur [Mechanical strength of metal nanostructures], *Vestnik KarGU [Bulletin of the Karaganda university. Physics]*, 2013, no. 3 (71), pp. 56-61. (In Russian).
27. Maritan A., Langie G., Indekeu J.O. Derivation of Landau theories and lattice mean-field theories for surface and wetting phenomena, from semi-infinite Ising models, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*,

1991, vol. 170, issue 2, pp. 326-354. DOI: 10.1016/0378-4371(91)90049-I.

28. Gafner Y.Y., Gafner S.L., Zamulin I.S., Redel L.V., Baidyshev V.S. Analysis of the heat capacity of nanoclusters of fcc metals on the example of *Al, Ni, Cu, Pd* and *Au*, *The Physics of Metals and Metallography*, 2015, vol. 116, issue 6, pp. 568-575. DOI: 10.1134/S0031918X15040055.

Original paper

**SURFACE LAYER THICKNESS AND ANISOTROPY OF THE SURFACE ENERGY OF
CUBIC RUTHENIUM CRYSTALS**

V.M. Yurov¹, V.I. Goncharenko², V.S. Oleshko², S.A. Guchenko¹

¹*Karaganda State University after E.A. Buketov, Karaganda, Republic of Kazakhstan*

²*Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.522

Abstract: The paper deals with the anisotropy of the surface layer and the anisotropy of the free surface energy of cubic ruthenium crystals. This consideration is based on an empirical model of atomically smooth crystals, the thickness of the surface layer of which depends on single fundamental parameter – the atomic volume of an element. Calculations of ruthenium crystals showed that the thickness of the surface layer of ruthenium crystals in all directions does not exceed $d(I) < 10$ nm and they represent a nanostructure. Crystals of ruthenium aluminum, ruthenium hafnium, ruthenium titanium, ruthenium zirconium have $\sigma > 3$ J/m² in the (100) direction. We have considered the problem of gas diffusion in a nanometer ruthenium plate. In contrast to the classical problem, a logarithmic term appears in the resulting equation. This leads to divergence at the origin. Therefore, the boundary conditions must be specified not at $x = 0$, but at $x = d(0)$ – the de Broglie wavelength of electrons. Only in this case the classical diffusion equations are meaningful. It is also important that, according to the obtained equation, the diffusion of the nanoplate depends both on the material of the plate through the diffusion coefficient of the bulk sample and on the size factor. In the classical case, there is no such dependence. Various models have been proposed to describe phase transitions in nanostructures, among which we can mention the Landau mean field method, in which the order parameter is used. We will use Landau's theory, replacing the temperature T with the coordinate h .

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

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

Гончаренко Владимир Иванович – доктор технических наук, профессор, директор Военного института, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)

Олешко Владимир Станиславович – к.т.н., профессор кафедры летательных аппаратов, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)

Гученко Сергей Алексеевич – аспирант 3 года обучения, Научно-исследовательский центр Карагандинского университета имени Е.А. Букетова

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

Vladimir I. Goncharenko – Dr. Sc., Professor, Director of the Military Institute, Moscow Aviation Institute (National Research University)

Vladimir S. Oleshko – Ph. D., Professor of the Department of Aircraft, Moscow Aviation Institute (National Research University)

Sergey A. Guchenko – 3rd year postgraduate student, Research Center of the Karaganda University named after E.A. Buketov

Поступила в редакцию/received: 21.07.2021; после рецензирования/revised: 22.08.2021; принята/accepted 01.09.2021.