

УДК 004:539

## АНИЗОТРОПИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ d-ЭЛЕМЕНТОВ

<sup>1</sup>Юров В.М., <sup>2</sup>Гончаренко В.И., <sup>2</sup>Олешко В.С.

<sup>1</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда,  
e-mail: exciton@list.ru;

<sup>2</sup>Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),  
Москва, e-mail: ovs\_mai@mail.ru

Предложена эмпирическая модель поверхностного слоя металла, состоящая из слоев  $R_0$ , R(I), R(II),  $R_s$ . Слой  $R_0$  называется дебройлевским слоем, и для чистых металлов его толщина находится от 0,1 Å до 1 Å. В слое  $R_0$  происходят квантованные размерные процессы. В слое R(I) отмечают коллектив атомов металла и потому их называют внутренними или коллективными явлениями. Размерные эффекты такого типа существуют только в наноструктурах и для металлов составляют от 1 до 7 нм. Толщина слоя R(II) равна ориентировочно  $R(II) \approx 9 R = R_s$  (< 100 нм). Этот слой связан с объемной фазой, и в этом слое протекают размерные процессы, связанные с длиной свободного пробега фононов, электронов, магнонов и другими квазичастицами в твердом теле. Уравнение А.И. Русанова, связывающее поверхностную энергию с размером частицы, справедливо только в слое R(I). Учет этого уравнения в нашей модели приводит к анизотропии кристаллической решетки металла. В работе Шебзуховой и Арефьевой электронно-статистическим методом сделана оценка поверхностной энергии в ее анизотропной части и работа испускания электронов из металлов. В работе Бокарева оценка поверхностной энергии в ее анизотропной части произведена путем моделирования плавления кристалла. В предложенной нами эмпирической модели рассчитывается не только анизотропия, но и толщина поверхностного слоя металла.

**Ключевые слова:** анизотропия, металл, наноструктура, поверхностный слой, поверхностная энергия

## ANISOTROPY OF THE SURFACE LAYER OF d-ELEMENTS

<sup>1</sup>Yurov V.M., <sup>2</sup>Goncharenko V.I., <sup>2</sup>Oleshko V.S.

<sup>1</sup>Karaganda University named after E.A. Buketov, Karaganda, e-mail: exciton@list.ru;

<sup>2</sup>Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, e-mail: ovs\_mai@mail.ru

An empirical model of a metal surface layer is proposed, consisting of layers  $R_0$ , R (I), R (II),  $R_s$ . The  $R_0$  layer is called the de Broglie layer and for pure metals its thickness ranges from 0.1 Å to 1 Å. Quantized dimensional processes take place in the  $R_0$  layer. In the R (I) layer, a collective of metal atoms correspond and therefore they are called internal or collective phenomena. Size effects of this type exist only in nanostructures and for metals they range from 1 to 7 nm. The thickness of the R(II) layer is approximately  $R(II) \approx 9 R = R_s$  (<100 nm). This layer is associated with the bulk phase, and dimensional processes associated with the mean free path of phonons, electrons, magnons and other quasiparticles in a solid occur in this layer. The Rusanov AI equation relating the surface energy to the particle size is valid only in the R(I) layer. Taking this equation into account in our model leads to anisotropy of the metal crystal lattice. In the work of Shebzukhova and Arefieva, an electron-statistical method was used to estimate the surface energy in its anisotropic part and the work of emission of electrons from metals. In Bokarev's work, the surface energy in its anisotropic part was estimated by simulating crystal melting. In our proposed empirical model, not only the anisotropy is calculated, but also the thickness of the surface layer of the metal.

**Keywords:** anisotropy, metal, nanostructure, surface layer, surface energy

Поверхностной энергии в ее анизотропной части и работе испускания электронов из металлов посвящено значительное число работ, поскольку ее необходимо учитывать при решении практических задач, с которыми сталкиваются и техники, и технологи. Так, в микроэлектронике уже используются технологии на наноуровне 14–16 нм, но на заре материалы с размерами 7–10 нм. Для размеров таких материалов характерны совершенно новые физические свойства. В этой области сами объекты начинают проявлять размерную зависимость, и на их свойствах сказывается и ее анизотропия.

В работе [1] методом термодинамики поверхности получены аналитические соотношения для размерной зависимости поверхностной энергии сферической наноча-

стицы, которые в случае малой и большой кривизны у этой частицы соответствуют формулам Толмена и Русанова, а в промежуточной области они отличаются.

В работе [2] автором был разработан метод измерения поверхностной энергии в металлах.

Этот метод дает возможность измерять не только поверхностную энергию, но и диффузионную ползучесть в поверхности металлов, которая оказывается чувствительной к химическому и структурному состоянию поверхности. Суть этого метода заключается в приложении малых нагрузок к фольге или проволочке, а затем нахождения уравновешивающихся сил при растяжении. По существу, этот метод похож на метод «нулевой ползучести», предложенный еще в начале 1930-х гг.

В работе [3] для исследования толщины металлических пленок, где поверхностная энергия играет решающую роль, использовались классическая термодинамика поверхности, электронно-статистическая металлов. Однако вопрос о толщине пленки остается открытым.

В работе [4] методом электронно-статистического расчета поверхностной энергии металлов определен метод оценки для работы выхода электронов из металла со структурами, имеющими гексагональную и ромбическую сингонию.

В работе [5] определена связь поверхностной энергии в ее анизотропной части с кристаллической структурой. Основываясь на экспериментальных исследованиях и теоретических расчетах, показано, что модель, которая названа коротко координационным плавлением кристалла (МКП), связана не только с кристаллической структурой, но и со свойствами ее поверхности.

Начиная с работ Таммана (1920-е гг.), уже 100 лет, измерению поверхностной энергии уделяется большое внимание, особенно в связи с исследованием наноструктур, где роль поверхности является определяющей при изготовлении устройств микро- и нанoeлектроники.

В перечисленных выше работах предлагаются различные модели, которые описывают физические свойства поверхности и позволяют вычислять ее поверхностную энергию. Однако вопрос о толщине слоя атомарно-гладких металлов остается открытым, хотя экспериментально этот вопрос уже продвигается. Например, методом рассеяния скользящих рентгеновских лучей определены толщины у золота (1,2 нм) и у кремния (3,1 нм) [6]. То есть они представляют собой наноструктуры.

Настоящая работа является продолжением работы [7], где предлагается эмпирическая модель, которая позволяет рассчитывать не только поверхностную энергию, но и толщину поверхностного слоя металлов. Если к нашей модели применить модель А.И. Русанова, то мы объясняем и анизотропию кристаллических решеток металлов, что и является целью настоящей работы.

#### *Описание эмпирической модели*

Нами в работе [7] при рассмотрении температуры плавления малых частиц было получено уравнение

$$T(r) = T_0 \left( 1 - \frac{R(I)}{r} \right), \quad (1)$$

где параметр  $R(I)$  определяется выражением

$$R(I) = \frac{2\sigma\nu}{RT}, \quad (2)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $\nu$  – молярный объем,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура.

Экспериментальные исследования, проведенные нами с физическими объектами на тонких пленках различной природы: механических, оптических, магнитных [8], – а также результаты других исследований [9] показали размерную зависимость всех физических свойств малых частиц и тонких пленок. Эта зависимость выглядит следующим образом:

$$A(r) = A_0 \left( 1 - \frac{R(I)}{r} \right), \quad (3)$$

где  $A(r)$  – физическое свойство (механическое и т.д.), которое зависит от линейного размера (размерный эффект),  $A_0$  – физическое свойство (объемное), которое от размера не зависит.

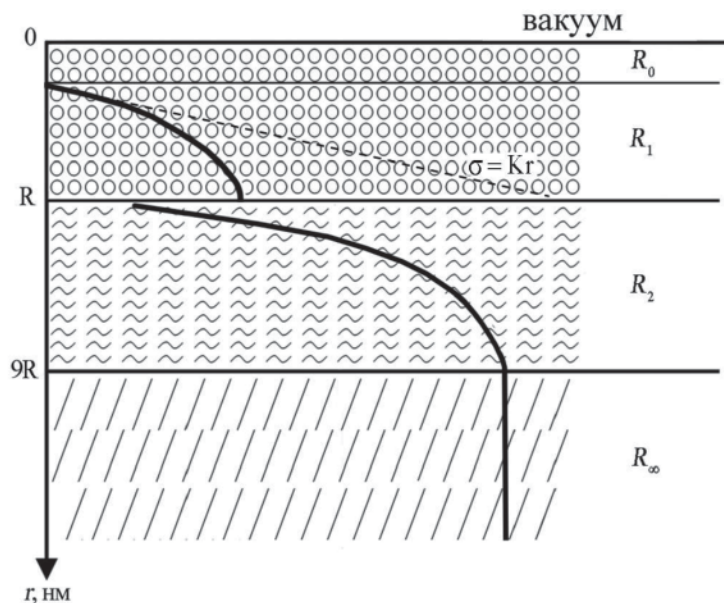
Ясно, что поверхность твердого тела представляет собой наноструктуру. То же самое относится и к жидкости.

Уравнения (1), (2) и (3) имеют одинаковую структуру и расходятся при  $r \rightarrow 0$ , поэтому доопределим уравнение (3) и запишем окончательно:

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

$$A(r) = A_0 \left( 1 - \frac{R(I)}{R(I) + r} \right), \quad R_0 \leq r \leq R(I). \quad (4)$$

Схема модели показана на рисунке. Она представляет собой идеальный атомарно-гладкий монокристалл без вакансий, дислокаций и других дефектов. Слой  $R_0$  называется деброевским слоем, и для чистых металлов его толщина находится от 0,1 Å до 1 Å. В слое  $R_0$  происходят квантованные размерные процессы. В слое  $R(I)$  отмечают коллектив атомов металла и потому их называют внутренними или коллективными явлениями. Размерные эффекты такого типа существуют только в наноструктурах и для металлов составляют от 1 до 7 нм. В этом слое с поверхностными состояниями осуществляется релаксация или реконструкция самой атомной поверхности [6]. Для атомов золота константа кристаллической решетки равна 0,41 нм и релаксация происходит на трех атомных слоях. Такие эффекты проявляются только в наноструктурах.



$R$  – слой де Бройля;  $R_1$  – слой  $R(I)$ ;  $R_2$  – слой  $R(II)$ ;  $R_\infty$  – слой массивного образца  
Схема модели показана поверхностного слоя

Толщина слоя  $R(II)$  равна ориентировочно  $R(II) \approx 9R = R_\infty$  ( $< 100$  нм). Этот слой связан с объемной фазой, и в этом слое протекают размерные процессы, связанные с длиной свободного пробега фононов, электронов, магнонов и другими квазичастицами в твердом теле. Иными словами, этот слой связан с наноструктурой, толщина которой по оценкам многих авторов не превышает 100 нм [9].

Толщина слоя  $R(I)$  связана с поверхностной энергией  $\sigma$  соотношением (2). В работе [7] нами установлена связь

$$\sigma (\text{Дж/м}^2) = 10^{-3} \cdot T_m(K). \quad (5)$$

Здесь  $T_m(K)$  обозначает температуру плавления. Уравнение (5) оказалось справедливым для большинства металлов и для других соединений. Когда положим, что  $T(K) = T_m(K)$ , то получим

$$R(I)_M = 0.24 \cdot 10^{-9} \nu. \quad (6)$$

Из формулы (6) следует, что поверхностный слой  $R(I)$  зависит лишь от молярного объема искомого элемента, который можно вычислить по известной формуле  $\nu = M/\rho$ ,  $M$  – молярная масса (г/моль),  $\rho$  – плотность (г/см<sup>3</sup>).

А.И. Русанов в работе [10] получает следующую линейную зависимость

$$\sigma = K \cdot r, \quad (7)$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и состава фазы ( $\alpha$ ) (рисунок, слой  $R(I)$ ).

Проведем сравнение формул (5) и (7):

$$\sigma = K \cdot R(I) = 10^{-3} \cdot T_m. \quad (8)$$

Откуда имеем

$$K = 10^{-3} \cdot T_m / R(I),$$

$$\sigma = 10^{-3} \cdot T_m / R(I) \cdot r. \quad (9)$$

Здесь  $T_m$  – температура плавления наноструктуры:  $\nu = M/\rho$ ,  $M$  – молярная масса (г/моль),  $\rho$  – плотность (г/см<sup>3</sup>).

Наличие в уравнении (9) координаты  $r$  ( $x, y, z$ ) или  $r$  ( $a, b, c$ ) приводит к анизотропии поверхностного натяжения:

$$R(I)_{x=a} = 0.54 \cdot 10^{-11} \cdot x(a)^3,$$

$$R(I)_{y=b} = 0.54 \cdot 10^{-11} \cdot y(b)^3,$$

$$R(I)_{z=c} = 0.54 \cdot 10^{-11} \cdot z(c)^3. \quad (10)$$

#### Поверхностная энергия d-элементов

Попробуем использовать полученные выше соотношения (10) для определения поверхностного натяжения d-металлов, для которых эта величина экспериментально определена методом «нулевой ползучести» [11] (табл. 1).

Температуры плавления V, Ta, W, Re, Os (которые лежат больше 3000 К) лучше вычислять при  $\sigma = 0.7 \cdot 10^{-3} \cdot T_m$ . В остальном величина поверхностного натяжения лежит в пределах экспериментальных данных.

Таблица 1

Поверхностное натяжение d-металлов (Me-металл)

Me	$T_m, K$	$\sigma_M, Дж/м^2$	$\sigma_{exp}, Дж/м^2 [11]$
Sc	1814	1.814	–
Y	1795	1.795	–
Ti	1943	1.943	1.928
Zr	2125	2.125	1.730
Hf	2506	2.506	1.670
V	3695	3.695 (2.587)	1.925 1.950
Nb	2741	2.741	2.210
Ta	3290	3.290 (2.303)	2.260 2.480
Cr	2130	2.130	2.080
Mo	2896	2.896	2.630
W	3695	3.695 (2.587)	2.653 2.690
Mn	1517	1.517	–
Tc	2430	2.430	–
Re	3459	3.459 (2.421)	2.900
Fe	1812	1.812	2.170
Ru	2607	2.607	–
Os	3306	3.306 (2.314)	–
Co	1768	1.768	1.970
Rh	2236	2.236	2.280
Ir	2739	2.739	2.720
Ni	1726	1.726	1.920
Pd	1827	1.827	1.520
Pt	2041	2.041	2.040
Cu	1357	1.357	1.520
Ag	1235	1.235	1.205
Au	1337	1.337	1.350
Zn	693	0.693	0.868
Cd	594	0.594	0.675

Таким образом, эмпирическая модель поверхности твердых тел, основанная на идее Гиббса (1839–1903), Толмена (1949–1951), Русанова (1967) и наших работ (2018, 2019), неплохо согласуется с экспериментальными данными и позволяет рассчитывать теоретически многие процессы на поверхности твердых тел и в наноструктурах. Здесь особо нужно подчеркнуть заслугу исследователей Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова, которые с 1950-х гг. внесли и теоретический, и экспериментальный вклад в теорию поверхности твердого тела и работы которых мы цитируем постоянно.

*Толщина поверхностного слоя кубических d-элементов*

Переходные элементы в таблице Д.И. Менделеева подразделяют на d-элементы, лан-

таниды (или 4f-элементы) и актиниды (5f-элементы). Различия между ними обусловлены различием в строении электронных оболочек. Сами d-электроны оказывают сильное влияние на соседние атомы и ионы, предопределяя особую природу химических связей.

В табл. 2 приведена толщина поверхностного слоя d-металлов, рассчитанная по уравнению (6) около температуры плавления (за исключением атомов 7 периода). Все размеры  $R(I)$  имеют значения около 2 нм (исключая иттрий и скандий).

В табл. 3 толщина слоя  $R(I)$  приведена для лантаноидов.

Здесь наблюдаются значения от 4 нм до 7 нм, что в два раза больше толщин слоя для d-элементов. Именно поэтому f-элементы не образуют высокоэнтропийных сплавов.

Таблица 2

Толщина поверхностного слоя d-металлов (Me-металл)

Me	R(I), нм	Me	R(I), нм	Me	R(I), нм	Me	R(I), нм
Sc	3.6	Ta	2.6	Fe	1.7	Pd	2.1
Y	4.4	Cr	1.7	Ru	2.0	Pt	2.2
Ti	2.5	Mo	2.3	Os	2.0	Cu	1.7
Zr	3.4	W	2.3	Co	1.6	Ag	2.5
Hf	3.2	Mn	1.8	Rh	2.0	Au	2.4
V	2.3	Tc	1.8	Ir	2.0	Zn	2.1
Nb	2.6	Re	2.1	Ni	1.6	Cd	3.1

Таблица 3

Толщина поверхностного слоя R(I) лантаноидов

Me	R(I), нм	Me	R(I), нм	Me	R(I), нм
Ce	5.0	Eu	7.0	Er	4.4
Pr	5.0	Gd	4.8	Tm	4.4
Nd	5.0	Tb	4.6	Yb	6.0
Pm	4.8	Dy	4.6	Lu	4.3
Sm	4.8	Ho	4.5	–	–

Таблица 4

Толщина поверхностного слоя гексагональных d-элементов

Металл	Решетка	$R(I)_{M_p}$ , нм	$R(I)_{a_p}$ , нм	$R(I)_{c_p}$ , нм
Sc	гексагональная ( $\alpha$ -Sc)	3,6	2,0 (6)	7,9 (15)
Y	гексагональная	4,4	2,6 (8)	10,2 (18)
Ti	гексагональная плотноупакованная ( $\alpha$ -Ti)	2,5	1,4 (5)	5,6 (12)
Zr	гексагональная	3,4	1,8 (3)	7,4 (14)
Hf	гексагональная	3,2	2,5 (2)	9,6 (19)
Tc	гексагональная	1,8	1,1 (4)	4,1 (9)
Re	гексагональная (плотнупакованная)	2,1	1,1 (4)	4,8 (11)
Ru	гексагональная	2,0	1,1 (4)	4,2 (10)
Os	гексагональная	2,0	1,1 (4)	4,3 (10)
Co	гексагональная	1,6	0,9 (4)	3,7 (9)
Zn	гексагональная	2,1	1,0 (4)	6,5 (13)
Cd	гексагональная	3,1	1,3 (4)	9,6 (17)

*Анизотропия поверхностного слоя  
d-элементов*

Учтем теперь уравнения (5) и (9) и рассчитаем толщину поверхностного слоя гексагональных d-элементов, т.е. учтем их анизотропию (табл. 4).

Здесь в скобках приведены значения  $n_a = R(I)_a/r_a$ ,  $n_c = R(I)_c/r_c$  ( $r_a$ ,  $r_c$  – постоянные

кристаллических решеток элементов), а  $n_a$ ,  $n_c$  – представляют собой число монослоев поверхностного слоя.

**Заключение**

В настоящей работе в итоге получено уравнение (6), которое позволяет рассчитывать толщину поверхностного слоя совершенных монокристаллов, что особенно

важно при разработке устройств, основанных на наноструктурах. Уравнение (5) позволяет с хорошей точностью рассчитывать поверхностную энергию (поверхностное натяжение) не только металлов, но и других твердых тел. Уравнение (10) позволяет учитывать анизотропию кристаллической структуры металлов, что, несомненно, важно в наноструктурах.

*Работа выполнена по программе МОН РК. Гранты № 0118РК000063 и № Ф.0781.*

#### Список литературы

1. Шебзухов З.А. Размерная зависимость поверхностного натяжения и поверхностной энергии металлических наночастиц на границах жидкость – пар и твердое – жидкость: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 2014. 193 с.
2. Жевнепко С.Н. Поверхностная энергия и фазовые переходы на поверхностях в двухкомпонентных системах на основе металлов подгруппы меди: дис. ... докт. физ.-мат. наук. Москва, 2018. 231 с.
3. Гудиева О.В. Поверхностные свойства и ионный перенос в металлических и диэлектрических наноструктурах: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 2018. 130 с.
4. Шебзухова И.Г., Арефьева Л.П. Анизотропия поверхностной энергии и работы выхода электрона ПВ металлов // Журнал технич. физики. 2019. Т. 89. Вып. 2. С. 306–309.
5. Бочкарев В.П. Развитие физико-химических принципов оценки влияния поверхностной энергии на свойства материалов и процессы для технологии микроэлектроники: дис. ... докт. техн. наук. Москва, 2020. 299 с.
6. Мамонова М.В., Прудников В.В., Прудникова И.А. Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. 400 с.
7. 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. 2018. Вып. 10. С. 691–699.
8. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н. Размерные эффекты и поверхностное натяжение чистых металлов // Успехи современного естествознания. 2012. № 7. С. 88–93.
9. Кирчанов В.С. Наноматериалы и нанотехнологии. Пермь: Изд-во Перм. нац. иссл. политех. ун-та, 2016. 193 с.
10. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 346 с.
11. Шебзухова И.Г. Поверхностные энергия и натяжение металлических кристаллов, кинетика адсорбции компонентов бинарных систем: дис. ... докт. физ.-мат. наук. Нальчик, 2013. 370 с.