

7. Rollett D., Wang Y., Carpenter J. S., Beyerlein I. J. & Misra A. Design of radiation tolerant materials via interface engineering. *Adv. Mater.* 25, 6975–6979 (2013)

8. Tuseyev T. Radiation effects on oxide material surface. Book of abstracts of the fifth Eurasian conference on Nuclear science and its application, 14-17 October 2008, Ankara-Turkey, p.127-129

9. Т.Тусеев. Парамагнитные дефекты на кварце, облученном заряженными частицами // Известия МН-АН РК ,серия физ.-мат наук., 2000, № 4, с.31-34.

10. Tuseyev, A Polyakov, M Bitenbaev. About kinetics of defect accumulation in irradiated oxides of metals. Abstracts the “Eurasia conference on Nuclear science and its applications”, Izmir (Turkey), 2000, p. 23-27.

11. Тусеев Т. Изучение свойств поверхности облученных оксидных материалов. Труды 6-ой Международной конференции «Ядерная и радиационная физика». –Алматы- 2008. с.167-176.

12. Тусеев Т., Поляков А.И., Битенбаев М.С. Накопление радиационных центров адсорбции на поверхности облученных оксидов.. Изв. Вузов. Физика. –2011. т.54, №1/3. с.294-297

В.М. Юров

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Республика
Казахстан, exciton@list.ru*

Сколько атомов находится от поверхности атомарно-гладких кристаллов?

Введение Гиббс [1] рассматривал поверхностный слой как геометрическую, не имеющей толщины поверхность. Для термодинамики поверхностных явлений используется подход Ван-дер-Ваальса, Гуггенгейма, 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, пренебрегая шероховатостью поверхности, которая у поверхности скола полупроводников оказываются порядка 0,05 нм или больше.

О толщине поверхностного слоя: Относительно толщины поверхностного слоя существуют различные подходы. Так, в работе [4] вводится понятие естественного поверхностного слоя металла, который по механическим, физическим, а иногда и химическим свойствам, отличается от основного объема металла. В этом слое возникают большие напряжения за счет следующих технологических операций:

- термическая обработка (например, закалка, отпуск, отжиг);
- химическая обработка (например, карбонизация, азотирование);
- электрохимическая обработка (например, электролитическое покрытие);
- физическая обработка (например, имплантация ионов).

Исследование таких поверхностных слоев, основной характеристикой которых является шероховатость поверхности, привело к созданию научного направления – инженерия поверхности [5]. Эта отрасль знаний уделяет внимание вопросам коррозии металла, трибологии, процессам износа материала и его разрушения. Назовем этот слой металла – технологическим слоем, толщина которого равна от долей до сотен микрона.

При раскалывании монокристаллов в вакууме по плоскости спайности могут образовываться три типа поверхностей: сингулярные (атомно-гладкие), вицинальные (ступенчатые), несингулярные (диффузные) поверхности (рис. 1) [6]. Исследование таких поверхностей стало возможным после развития техники сверхвысокого вакуума, атомно-силовой и туннельной спектроскопии [7, 8]. Мы будем рассматривать, в основном, атомно-

гладкие поверхности, хотя и будем освещать некоторые моменты и других типов поверхностей [9].

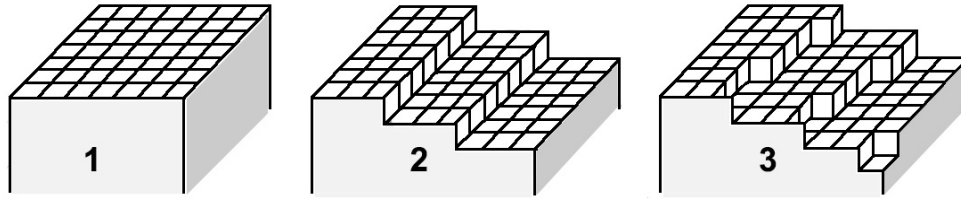


Рисунок 1 - Три типа поверхностей: сингулярные (атомно-гладкие) - 1, вицинальные (ступенчатые) - 2, несингулярные (диффузные) поверхности - 3.

Описание модели: В работе [10] 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. 2). 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, происходит релаксация и реконструкция поверхности [3] и т.д. Значения слоя d(I) для некоторых металлов приведены в таблице 1.

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

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

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

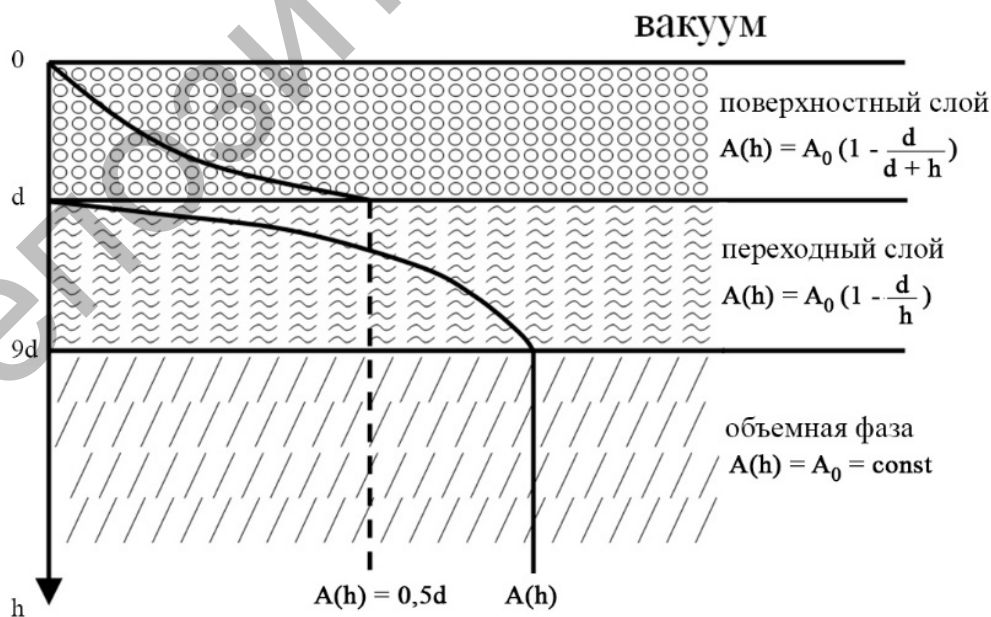


Рисунок 1 - Схематическое изображение поверхностного слоя [10]

Таблица 1- Толщина поверхностного слоя d(I) некоторых чистых металлов

Me	d, нм	Me	d, нм	Me	d, нм	Me	d, нм	Me	d, нм	Me	d, нм
Li	2.2	Sr	5.9	Sn	2.8	Cd	3.4	Fe	1.2	Gd	3.4
Na	4.5	Ba	6.6	Pb	3.1	Hg	1.8	Co	1.1	Tb	3.3
K	7.7	Al	1.6	Se	2.8	Cr	1.2	Ni	1.1	Dy	3.3
Rb	10.0	Ga	2.0	Te	3.5	Mo	1.8	Ce	3.6	Ho	3.2
Cs	12.1	In	2.7	Cu	1.2	W	1.6	Pr	3.5	Er	3.2
Be	0.8	Tl	2.4	Ag	1.7	Mn	1.1	Nd	3.4	Tm	3.1
Mg	2.4	Si	2.0	Au	1.7	Tc	1.4	Sm	3.4	Yb	4.2
Ca	4.4	Ge	2.4	Zn	1.6	Re	1.5	Eu	5.0	Lu	3.0

Параметр d связан с поверхностным натяжением σ формулой:

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

Здесь σ – поверхностное натяжение массивного образца; v – объем одного моля; R – газовая постоянная; T – температура. В [10] показано, что с точностью выполняется:

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

где T_m – температура плавления твердого тела (К). Соотношение выполняется для всех металлов и для других кристаллических соединений. При $T = T_m$ получим:

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

Уравнение (4) показывает, что толщина поверхностного слоя $d(I)$ определяется одним фундаментальным параметром – молярным (атомным) объемом элемента ($v = M/\rho$, M – молярная масс (г/моль), ρ – плотность (г/см³)), который периодически изменяется в соответствии с таблицей Д.И. Менделеева. Используя параметр кристаллической решетки [11] просчитаем количество монослоев n в слое металлов $d(I)$.

Описание эксперимента: Большинство исследований уранатов щелочных элементов относится к соединениям лития. Они наиболее изучены и представляют собой разнообразные соединения с точки зрения количества атомов урана в элементарной ячейке. Используя уравнение (4) определим параметры уранатов лития табл. 2 и рис. 2 (n – число кристаллических слоев).

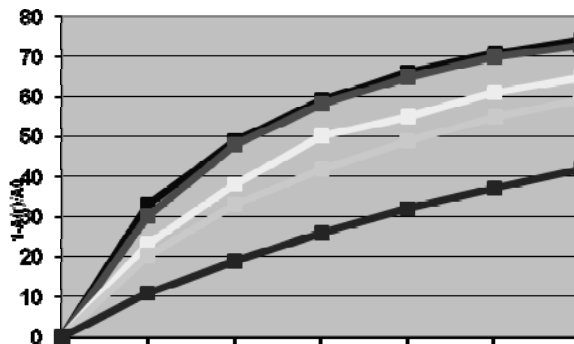


Рисунок 2 – Толщина поверхностного слоя d(I): 1- Li₂UO₄; 2- Li₄UO₅; 3- Li₂U₂O₇; 4- Li₂U₃O₁₀; 5- Li₂U₆O₁₉

Таблица 2 – Толщина поверхностного слоя уранатов лития

инерал	Молярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	d(I), нм	n
Li ₂ UO ₄	316,0	5,23	10,3	a/b/c=24/24/17
Li ₄ UO ₅	346,0	5,59	10,5	a/b/c =24/20/20
Li ₂ U ₂ O ₇	602,0	6,28	16,3	a/b/c =5/14/15
Li ₂ U ₃ O ₁₀	888,0	7,35	20,5	a/b/c=30/11/28
Li ₂ U ₆ O ₁₉	1746	7,10	41,8	a/b/c =62/105/102

В координатах $I/I_0 \sim 1/r$ экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с (1), давая значение d в соответствии с (2). Эта ситуация представлена на рис. 2.

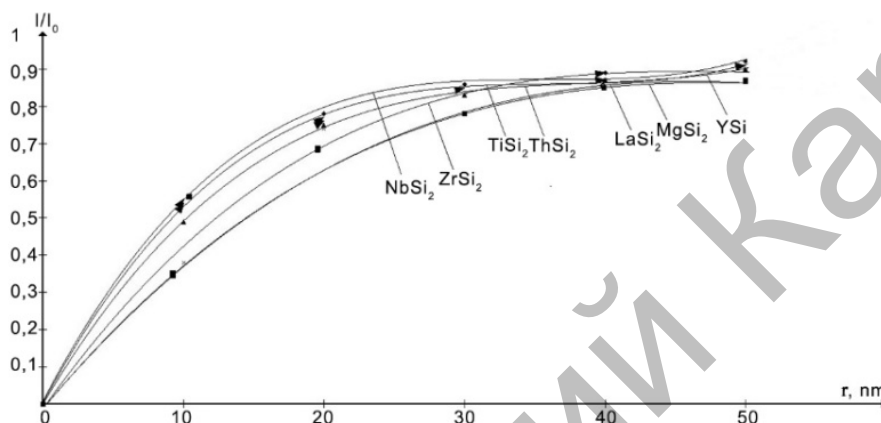


Рисунок 2 – Размерная зависимость интенсивности люминесценции I/I_0 от размера зерна люминофора

Приведем теперь поверхностную энергию и толщину поверхностного слоя d(I) тугоплавких металлов (табл. 3). В табл. 4 данные для галогенидов тугоплавких металлов.

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

Металл	T _m , К	σ, Дж/м ²	d(I), нм	n
Nb	2743	1.920	1.3	4
Mo	2893	2.025	1.8	6
Ta	3273	2.291	4.7	14
W	3683	2.587	1.6	5
Re	3453	2.417	1.5	a/c=6/3

Таблица 4 - Поверхностная энергия, толщина поверхностного слоя d(I) и число монослоев n хлоридов тугоплавких металлов

Металл	T _m , К	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	-

Используя уравнение (4) определим параметры боросиликатов табл. 5.

Таблица 5 - Толщина поверхностного слоя d(I) боросиликатов

Минерал	Молярная масса, моль ⁻¹	Плотность г/см ³	d(I), нм	d(II), нм
Va ₃ B ₆ Si ₂ O ₁₆	790,0	4,17	32,2	322
BaB ₂ Si ₂ O ₈	341,9	3,78	15,4	154
SrB ₂ Si ₂ O ₈	291,0	3,35	14,3	143
CaB ₂ Si ₂ O ₈	245,6	3,0	14,0	140
CaBSiO ₄ (OH)	159,98	2,96	9,2	92
Ca ₄ B ₅ Si ₃ O ₁₅ (OH) ₅	623,65	2,88	36,8	368
Ca ₂ B ₅ SiO ₉ (OH) ₅	391,33	2,65	25,1	251

Для хлоридов тугоплавких металлов и боросиликатов толщина слоя изменяется от 13 до 200 нм. Это означает, что размерные эффекты наблюдаются уже при $R \sim 10d \sim 2000$ нм = 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 [12]. Анализ округленных данных табл. 4 показывает, что число монослоев в слое d(I) для хлоридов тугоплавких металлов лежит в пределах 30-70.

«Обычные» размерные эффекты связаны с вкладом поверхностной энергии в энергию Гиббса. Их называют размерными эффектами I рода (по Щербакову Л.М. [13]). 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). Такие размерные эффекты наблюдаются в нанокластерах и наноструктурах [14].

Заключение. Если за основу брать размерную зависимость какого-либо свойства (длина свободного пробега электрона, фонона, магнона и т.п.), то будем иметь множество размерных эффектов. Однако все эти эффекты разыгрываются в области размеров d(I) или d(II), которые определяются одним параметром – атомным объемом вещества, который играет фундаментальную роль и периодически изменяется в соответствии с периодическим законом

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК. Гранты №0118РК000063 и №Ф.0781.

Литературы:

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. Starzynski G. and Gambin W. Natural surface layer of metals // Acta Physica Polonica. 1996. Vol. 89. No. 3. – P. 377-381.
5. Dearnley P.A. Introduction to Surface Engineering. - Cambridge University Press, 2017. – 314 p.
6. Mamonova M.V., Prudnikov V.V., Prudnikova I.A. Surface Physics: Theoretical Models and Experimental Methods. - CRC Press, 2016. – 384 p.
7. Paul W. Atomically defined tips in scanning probe microscopy. - Montreal, Québec, Canada, 2013. – 284 p.
8. Chen C.J. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. - Oxford University Press, 2015. – 488 p.
9. Folsch S., Riemann A., Repp J., Meyer G. and Rieder K.H. From atomic kinks to mesoscopic surface patterns: Ionic layers on vicinal metal surfaces // Phys. Rev. B, 2002, Vol. 66. – P. 161409-1 – 161409-4.
10. 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.
11. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. Материаловедение. СПб.: Химиздат, 2007. – 783 с.

12. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta mater. 2000. V.48. - P. 1-29.
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.

Г.К. Алпысова^{1,2}, В.М. Лисицын³, Д.А. Мусаханов^{1,3}, Ш.Чжэн³, Ж.Т. Карипбаев^{1,3},
Т.В. Гречкина³

¹ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан. ²Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, ³Томский политехнический университет, Томск, Россия. E-mail: gulnur-0909@mail.ru

С пектры люминесценции ИАГ: Се люминофоров

Введение: С целью повышения эффективности люминофоров для СД проводится большое количество работ, направленных на разработку новых технологий синтеза, новых составов. Наиболее перспективными в настоящее время считаются люминофоры на основе ИАГ:Се. Их исследованию посвящено множество работ. Анализ опубликованных данных исследования спектральных характеристик заставляет обратить внимание на разницу в полуширинах и положении полос люминесценции люминофоров, синтезированных в разных условиях [1-4]. Нами выполнены исследования группы ИАГ:Се люминофоров разной предыстории с целью выяснения причин их различия.

Экспериментальная часть: Были измерены спектры люминесценции люминофоров СДЛ, YAG люминофоров, синтезированных в НПО «Платан» РФ и «Fultor Enterprises Co. Ltd» КНР и люминофоров, синтезированных в поле потока радиации при возбуждении излучением чипа с $\lambda = 450$ нм и азотного лазера с $\lambda = 337$ нм. Из промышленных люминофоров были выбраны SDL3500, SDL4000, YAG 01, YAG 02, очевидно различающихся технологическими режимами синтеза. Остальные люминофоры были синтезированы в поле потока радиации [5-7]. Измерялись спектры люминесценции люминофоров, полученных после синтеза механическим дроблением, а также после последующего отжига при температуре 1650 °С в течении 8 час.

Для достижения высокой точности измерений характеристик полос люминесценции был собран стенд.

В качестве источников возбуждения использовались чип, излучающий в области 450 нм, и азотный лазер с $\lambda = 337$ нм. Источники возбуждения, чип и лазер, обеспечивали возбуждение YAG:Се люминофоров в максимумах полос поглощения люминофора. Поток возбуждения направлялся на люминофор. Серия исследуемых люминофоров размещалась на стеклянной подложке в металлических шайбах толщиной 1 мм и внутренним диаметром 6.5 мм. При подготовке люминофоры насыпались в шайбы и прессовались при слабом нагружении металлической пластиной для достижения ровной поверхности. Излишки люминофора с поверхности шайбы убирались. Подложка с люминофорами размещалась на столике с регулируемым смещением по одной координате микрометрическим винтом таким образом, чтобы каждый последующий люминофор в шайбе можно было установить точно в положение, в котором находился предыдущий.

Возникающая при возбуждении люминесценция через кварцевый оптический световод передавалась на спектрофотометр Avantes AvaSpec-2048L. Входное окно световода всегда находилось в одном и том же положении относительно образца с люминофором. Спектрофотометром регистрировался спектр люминесценции, который отражался на мониторе ноутбука и представлялся в виде нужном для дальнейшей обработки. Взаимное