

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА УРАНАТОВ ЛИТИЯ

Юров Виктор Михайлович

кандидат физ.-мат. наук, доцент

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова,

Казахстан, Караганда

Введение

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 [1]. Для моноураната характерно наличие α - и β -модификаций. α - Li_2UO_4 имеет слоистую структуру и кристаллизуется в орторомбической сингонии, а β - Li_2UO_4 в гексагональной сингонии. На воздухе моноуранат стабилен включительно до 1300 °С (при этом имеет место лишь фазовое превращение между α - и β -формами), однако, в вакууме происходит разложение Li_2UO_4 до оксидов. В работе [1] приведены параметры кристаллической решетки для $\text{Li}_2\text{U}_2\text{O}_7$, а также электронные и ИК-спектры. Фаза диураната стабильна до 1300 °С. Формулу триураната лития можно записать следующим образом $\text{Li}_2(\text{UO}_2)_3\text{O}_4$. Триуранат лития кристаллизуется в моноклинной сингонии и имеет две модификации- α и β . В результате прокаливании при 1200 °С наблюдается лишь изменение цвета исследуемого соединения. Информация, относящаяся к гексауранату лития $\text{Li}_2\text{U}_6\text{O}_{19}$, малочисленна. Таким образом, уранаты лития представлены в литературе фазами, начиная с моноураната до триураната лития, а также гексауранатом лития. Помимо этих фаз известны и полиосновные уранаты лития состава Li_4UO_5 и Li_6UO_6 [1]. Таким образом, безводные соединения лития и урана представлены разнообразными уранатами и полиосновными уранатами. Все соединения, за исключением Li_4UO_5 , содержат в своем составе уранильную группировку и имеют слоистое строение.

Наша задача определить толщину тонких пленок уранатов лития и их влияние на физические свойства последних.

Описание используемой модели

В работе [2] обобщена, предложенная нами, модель поверхностного слоя атомарно-гладких металлов. Поверхностный слой атомарно-гладкого металла состоит из двух слоев – d(I) и d(II). Слой толщиной $h=d$ назван слоем (I), а слой при $h \approx 10d$ – слоем (II) атомарно-гладкого кристалла. При $h \approx 10d$ начинает проявляться размерная зависимость физических свойств материала. При $h=d$ в поверхностном слое происходит фазовый переход.

Для определения толщины поверхностного слоя различных соединений нами использовалась размерная зависимость физического свойства $A(r)$ [3]:

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

Параметр d связан с поверхностным натяжением σ формулой [3]:

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

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

В работе [3], а также [4], 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 (К). Соотношение выполняется для всех металлов и для других кристаллических соединений. Если его подставить в (2), то при $T = T_m$ получим:

$$d(I) = 0.17 \cdot 10^{-6} \nu. \quad (4)$$

Уравнение (4) показывает, что толщина поверхностного слоя d(I) определяется одним фундаментальным параметром – молярным (атомным) объемом элемента ($\nu = M/\rho$, M – молярная масс (г/моль), ρ – плотность (г/см³)), который периодически изменяется в соответствие с таблицей Д.И. Менделеева.

Толщина поверхностного слоя уранатов лития

Используя уравнение (4) определим параметры уранатов лития табл. 1. Используя параметр кристаллической решетки [5] просчитаем количество монослоев n в слое металлов d(I). Они отражены в табл. 1.

Таблица 1

Толщина поверхностного слоя уранатов лития

Минерал	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

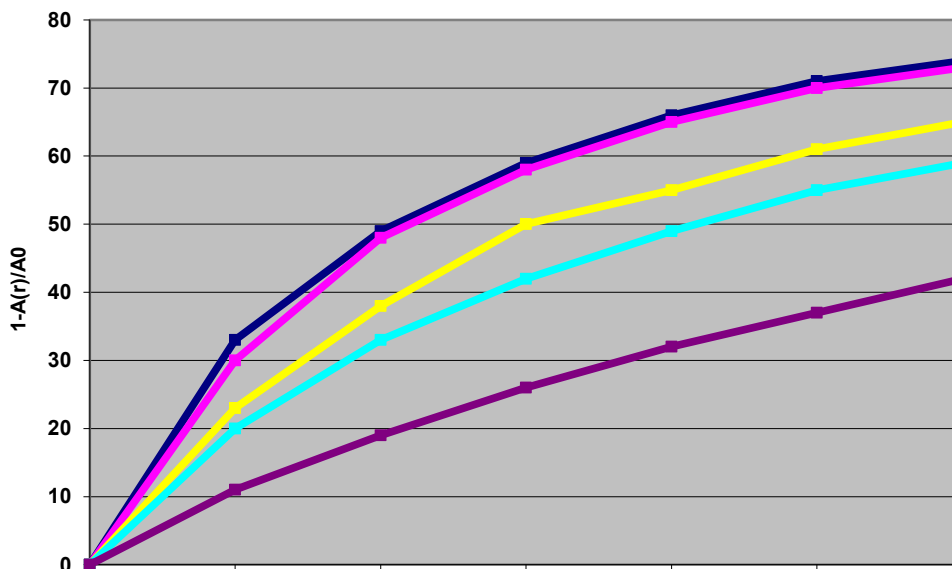


Рисунок 1 – Толщина поверхностного слоя d(I): 1- Li₂UO₄; 2- Li₄UO₅; 3- Li₂U₂O₇; 4- Li₂U₃O₁₀; 5- Li₂U₆O₁₉.

При $h=d(I)$ нм происходит фазовый переход (рис. 1). Несмотря на большое количество работ по исследованию влияния размерного фактора на механические свойства наноструктур, физические механизмы этого влияния остаются предметом продолжающихся дискуссий [6]. В работе [7] для предела текучести нами получено уравнение:

$$\sigma_T = \sigma_M + C\sigma d^{-1/2}. \quad (5)$$

Уравнение (5) по форме совпадает с уравнением Холла-Петча [6]. Однако коэффициенты пропорциональности в этих формулах различаются. В случае уравнения (5) поведение предела текучести малых частиц определяется также величиной их поверхностного натяжения σ .

Для малых d А.И. Русанов получил асимптотическую линейную зависимость (см., рис. 1 прямая линия) [8]:

$$\sigma = Kd. \quad (6)$$

Здесь K – коэффициент пропорциональности. Формула (6) получена на основе термодинамического рассмотрения и должна быть применима к малым объектам различной природы. В этом случае уравнение (5) принимает вид:

$$\sigma_T = \sigma_M + CKd^{1/2}. \quad (7)$$

Уравнение (7) представляет собой обратный эффект Холла-Петча. Из уравнения (5) следует, что уравнение Холла-Петча начинает нарушаться с того момента, когда начинает проявляться размерная зависимость поверхностного натяжения ($\sigma < d$), т.е. в слое d(I).

При раскальвании монокристаллов в вакууме по плоскости спайности могут образовываться три типа поверхностей: сингулярные (атомно-гладкие), вицинальные (ступенчатые), несингулярные (диффузные) поверхности [9].

Из табл. 1 видно, что количество монослоев n в слое d(I) уранатов лития составляет ~ 20 – 100 постоянных решеток. На сингулярных поверхностях переход от твердой фазы к парообразной осуществляется в пределах одного слоя, на вицинальных – 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. Толщина сегнетоэлектрической доменной стенки, измеренная экспериментально с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [10], составляет несколько постоянных решетки, тогда как в ферромагнетиках толщина доменной стенки достигает порядка сотни постоянных решетки. Это означает, что из табл. 1 видно - механические напряжения вблизи доменных стенок должны быть вицинальными (ступенчатыми) или несингулярными (диффузными). Из табл. 1 видно, что толщина поверхностного слоя возрастает с увеличением молярной массы и уменьшением плотности $d(I)$ уранатов лития.

В слое $d(I)$ должны наблюдаться реконструкция или релаксация поверхности [9]. Под релаксацией поверхности понимается отличие расстояний между последними кристаллографическими плоскостями, параллельными плоскости границы с вакуумом, от расстояний между такими же плоскостями в объеме. При этом предполагается, что расположение атомов в последней плоскости полностью совпадает с расположением атомов во всех остальных параллельных ей плоскостях. В свою очередь релаксация подразделяется на нормальную и латеральную (последнюю называют также параллельной или тангенциальной). Нормальная релаксация соответствует случаю, когда атомная структура верхнего слоя та же, что и в объеме, но расстояние между верхним и вторым слоем отличается от расстояния между плоскостями в объеме. В чистом виде нормальная релаксация наблюдается в металлах.

Сведения, относящиеся к безводным уранатам щелочных элементов, позволяют сделать вывод, что все соединения имеют слоистую структуру и содержат в своём составе уранильную группировку.

Современные тенденции развития физики твердого тела характеризуются тем, что основными объектами исследования все в большей степени становятся не массивные кристаллы, а искусственные слоистые системы - многослойные тонкопленочные структуры. В таких системах существенно меняется большинство электронных свойств - возникает большое число новых, так называемых размерных эффектов. Особенностью слоистых кристаллов является анизотропия химических связей – сильная ионно-ковалентная внутри кристаллических слоев и слабая ван-дер-Ваальсовая между ними.

На рис. 2 показана, в качестве примера, слоистая структура ураната лития.

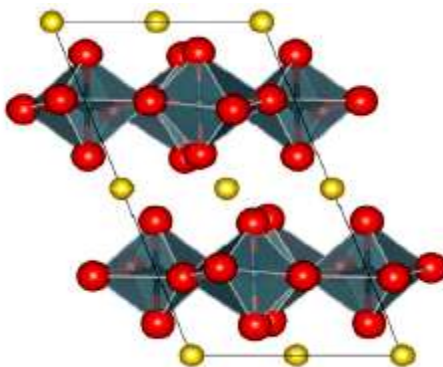


Рисунок 2 - Структура β - $\text{Li}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Полиэдры урана показаны синим, атомы кислорода и катионы лития представлены красным и желтыми сферами [1].

Повторим, что из табл. 1 видно, что количество монослоев n в слое $d(I)$ уранатов лития составляет $\sim 20 - 100$ постоянных решеток. В работе [11], впервые получены изображения сегнетоэлектрических доменов методами сканирующей микроскопии Кельвина и сканирующей резистивной микроскопии. Последние напрямую свидетельствуют о наличии у доменных стенок проводимости. В контактном режиме АСМ зарегистрирована минимальная ширина доменной стенки 9 нм, методом микроскопии пьезоотклика – 30 нм, методом сканирующей резистивной микроскопии – 400 нм, методом электростатической силовой микроскопии – 100 нм. Измеряемая в АСМ ширина доменной стенки зависит от применяемой методики и специфики взаимодействия зонда с поверхностью и варьируется от 9 до 2000 нм. Наиболее достоверные данные по ширине доменной стенки в кристаллах TGS дает метод микроскопии пьезоотклика, и она составляет не более 30 нм. Ширина доменной стенки 9 нм в кристаллах TGS отвечает табл. 1 и может быть исследована по методике работы [11].

В слое $d(II)$ (около 100-400 нм – табл. 1) начинают возникать размерные эффекты, что выше 100 нм по Глейтеру [12]. 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. [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 только 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 соответствие с периодическим законом.

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

Литература:

1. Кострова Е.Л. Синтез, строение и свойства уранатов щелочных и щелочноземельных элементов. – Дисс. канд. хим. наук. - Нижний Новгород. – 2017. - 141 с.
2. Юров В.М., Гученко С.А. Толщина поверхностного слоя высокоэнтропийных покрытий CrNiTiZrCu // Национальная ассоциация ученых (НАУ) . №44. Часть 1. 2019. - С. 40-43.
3. 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.
4. Рехвиашвили С.Ш., Кишпикова Е.В., Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М К расчету постоянной Толмена // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. вып. 2. – С. 1-7.
5. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. Материаловедение. СПб.: Химиздат, 2007. – 783 с.
6. Dunstan, D.J., Bushby, A.J. Grain size dependence of the strength of metals: The Hall–Petch effect does not scale as the inverse square root of grain size // Int. J. Plasticity. 2014. Vol. 53. – P. 56–65.
7. 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.
8. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. - Л.: Химия. 1967. - 346 с.
9. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. М.: Наука. 2006. – 490 с.
10. Васильева Д.С. – Сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства и фазовые превращения в кристаллах глицина. - Дисс. канд. хим. наук. Екатеринбург. 2018. - 168 с.
11. Толстихина А.Л. Атомно-силовая микроскопия кристаллов и пленок со сложной морфологией поверхности. – Диссер. на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. Москва. 2013. – 333 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.