

## ТОЛЩИНА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Юров В. М., Лауринас В. Ч., Гученко С. А., Завацкая О. Н.

*Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28, Казахстан*

В работе рассмотрены методы экспериментального определения и теоретической оценки толщины поверхностного слоя чистых металлов – важнейшего параметра, определяющего физические процессы в поверхностном слое. Экспериментальные методы основаны на исследовании размерных эффектов физических свойств твердого тела – зависимость электрических, магнитных, оптических, тепловых свойств малой частицы или тонкой пленки от их радиуса или толщины. В координатах «свойство – обратная величина радиуса частицы или толщины пленки» получается прямая, тангенс угла которой определяет толщину поверхностного слоя. Для 55 чистых металлов определена толщина поверхностного слоя. Ее величина не превышает 10 нм. Это означает, что поверхностный слой представляет собой наноструктуру, свойства которой существенно отличаются от объемной. Предложенную модель можно распространить и на другие типы как кристаллических, так и аморфных структур, что делает ее весьма полезной в практических приложениях.

Ключевые слова: толщина поверхностного слоя, поверхностное натяжение, металл.

## THICKNESS OF A BLANKET OF PURE METALS

Jurov V. M., Laurinas V. C., Guchenko S. A., Zavatskaja O. N.

*Karaganda state university of E. A. Buketov, 100028, Karaganda, street University 28, Kazakhstan*

In work methods of experimental definition and a theoretical estimation of a thickness of a blanket of pure metals – the major parametre defining physical processes in a blanket are considered. Experimental methods are based on research of dimensional effects of physical properties of a firm body – dependence of electric, magnetic, optical, thermal properties of a small particle or a thin film on their radius or a thickness. In co-ordinates «property – the return size of radius of a particle or a thickness of a film» turns out a straight line which tangent of a corner defines a thickness of a blanket. For 55 pure metals the thickness of a blanket is defined. Its size does not exceed 10 nanometers. It means, that the blanket represents the nanostructure which properties essentially differ from the volume. The offered model can be extended and to other types both crystal, and amorphous structures that does its rather useful in practical appendes.

Keywords: thickness of a blanket, superficial tension, metal.

### Введение

Классическая термодинамика описывает гетерогенные явления, игнорируя существование поверхности раздела между фазами. Термодинамика поверхностных явлений может рассматривать как собственно поверхность – так и поверхность как часть гетерофазной системы. При этом существуют два подхода: подход Гиббса [2], в котором поверхностный слой условно рассматривается как геометрическая, не имеющая толщины поверхность; подход Ван-дер-Вальса, Гуггенгейма, Русанова, в котором поверхностный слой рассматривается как слой конечной толщины [11].

Согласно современным представлениям [7, 10] под поверхностной фазой понимают сверхтонкую пленку, находящуюся в равновесном состоянии с кристаллической подложкой, свойства, структура и состав которой отличны от объемных. Однако вопрос о «толщине» этой пленки для различных веществ до настоящего времени остается открытым.

В настоящей работе предлагается методика экспериментального определения толщины

поверхностного слоя и теоретической ее оценки для чистых металлов.

### **Размерные эффекты в свойствах малых частиц и тонких пленок**

Размерные эффекты в последние годы являются предметом интенсивных исследований в связи с развитием нанонауки в целом [1,5,8,12]. Принято различать два вида размерных эффектов. Первый связан с внутренними свойствами малых частиц – температура и теплота плавления, теплоемкость и др. Второй – с откликом частицы на внешнее поле (теплопроводность, электропроводность, диэлектрическая и магнитная проницаемости и др.).

В работах [13,17] и ряде других нами получена формула, которая описывает зависимость физического свойства твердого тела от его размера:

$$A(h) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{h}\right). \quad (1)$$

Здесь  $A_0$  – физическое свойство массивного образца;  $A(h)$  – физическое свойство малой частицы или тонкой пленки;  $d$  – размерный параметр. Для размерного параметра нами получена формула [13,17]:

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

Здесь  $\sigma$  – поверхностное натяжение массивного образца;  $\nu$  – молярный объем;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура.

При  $h < d$  формула (1) теряет физический смысл ( $A(h) \rightarrow \infty$ ), поэтому доопределим функцию  $A(h)$  в этой области так, чтобы в точке  $h = 0$  функция  $A(h)$  обращалась в ноль (рисунок 1). Это условие выполняется, когда функцию (1) перепишем в виде:

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

Величину  $d$  естественно назвать толщиной поверхностного слоя.

### **Толщина поверхностного слоя чистых металлов**

Из формул (1) и (3) следует, что, исследуя зависимость некоторого физического свойства  $A(h)$  от размера частицы или толщины пленки, в координатах  $A(h) \sim 1/h$  мы получаем прямую, тангенс угла которой определяет величину  $d$ .

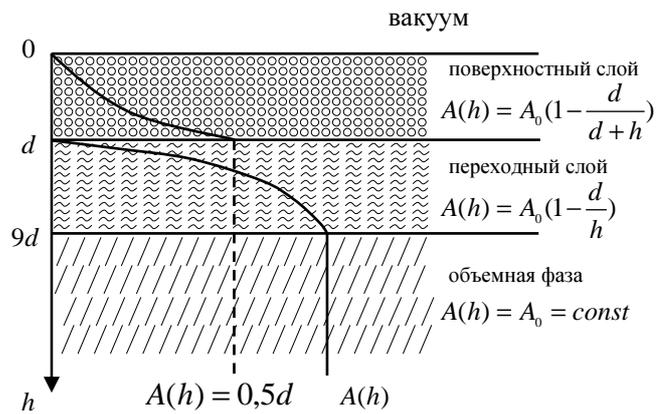


Рисунок 1. Схематическое изображение поверхностного слоя

На рис. 2 приведены размерные зависимости температуры плавления ряда чистых металлов, взятые из работы [3].

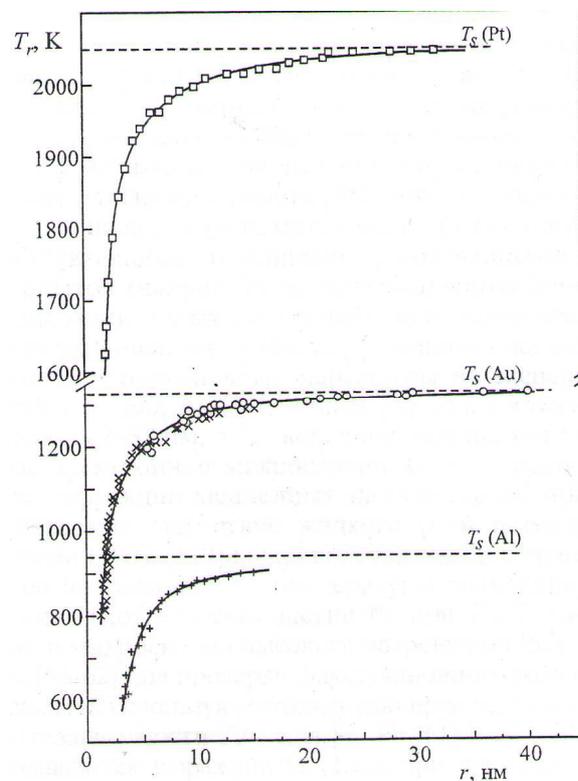


Рисунок 2. Зависимость температуры плавления от радиуса наночастиц платины, золота и алюминия [3]

По этим зависимостям определены значения толщины поверхностного слоя  $d$  этих металлов (таблица 1). Таким образом, мы имеем методику экспериментального определения толщины поверхностного слоя чистых металлов. Заметим, что определение температуры плавления наночастиц представляет значительные трудности [6], поэтому лучше использовать какой-либо другой размерный эффект, например, зависимость удельного сопротивления тонкой пленки от ее размера [15].

Покажем теперь, как сделать оценку толщины поверхностного слоя металла, зная температуру плавления массивного образца  $T_0$ .

Из формулы (2) получается линейная зависимость поверхностного натяжения от температуры:

$$\sigma = \alpha T. \quad (4)$$

Используя данные нашей работы [10], нетрудно вычислить коэффициент  $\alpha$ . Если учесть погрешность измерений, то значение коэффициента равно  $\alpha \approx 10^{-3} \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}$  для всех металлов. Практически такое же значение коэффициента  $\alpha$  получено другим методом в работе [9].

Таким образом, поверхностное натяжение  $\sigma$  металла можно определить по его температуре плавления  $T_0$ :

$$\sigma = 10^{-3} T_0. \quad (5)$$

Используя (5) и известные значения величин  $T_0$ ,  $v$ ,  $R$ , по формуле (2) определяем  $d$ . Для 55 чистых металлов значения  $d$  представлены в таблице.

Таблица. Толщина поверхностного слоя чистых металлов (М)

М	d, нм												
Li	1,4	Sr	8,3	Sn	2,0	Cd	1,9	Fe	3,1	Gd	7,6	Ac	7,1
Na	2,1	Ba	8,9	Pb	2,6	Hg	0,8	Co	2,8	Tb	7,5	Th	9,6
K	3,7	Al	2,2	Se	1,9	Cr	3,8	Ni	2,7	Dy	7,6	U	4,2
Rb	4,2	Ga	0,9	Te	3,5	Mo	6,5	Ce	5,4	Ho	7,8	Np	2,6
Cs	5,2	In	1,6	Cu	2,3	W	8,4	Pr	6,0	Er	7,8	Pu	2,7
Be	1,8	Tl	2,4	Ag	3,1	Mn	2,8	Nd	6,4	Tm	7,4	Am	6,4
Mg	3,1	Si	4,9	Au	3,3	Tc	5,1	Sm	6,3	Yb	6,5	Bk	5,2
Ca	7,0	Ge	4,0	Zn	1,5	Re	7,1	Eu	8,3	Lu	8,2	-	-

Из таблицы видно, что толщина поверхностного слоя чистых металлов не превышает 10 нм. Это означает, что поверхностный слой чистого металла представляет собой наноструктуру, физические свойства которой существенно отличаются от объемных свойств металла.

Если учесть, что молярный объем зависит от температуры практически линейно, то из соотношений (2) и (4) следует линейная зависимость толщины поверхностного слоя от температуры.

Из соотношений (2) и (4) следует:

$$d = 2,41 \cdot 10^{-4} \cdot \nu \text{ (м}^{-2} \cdot \text{моль)} \quad (6)$$

Согласно (6) толщина поверхностного слоя определяется одним параметром –  $\nu$ , т.е. атомным строением металла. Соотношение (6) также позволяет делать оценку толщины поверхностного слоя металла по известному значению  $\nu$ .

Например, для золота  $\nu = 10,2 \text{ см}^3/\text{моль}$  и соотношение (6) дает  $d = 2,45 \text{ нм}$ . Это значение немного ниже, чем значение в таблице, что связано с приближением в величине  $\alpha$ .

Однако анализ величины и свойств поверхностного слоя лучше проводить на основе формулы (2), где величина поверхностного натяжения весьма чувствительна к шероховатости поверхности [4], к структуре и физико-химическим методам ее обработки [14] и т.д. Тем более что нами предложены прямые методы определения поверхностного натяжения твердых тел, обзор которых приведен в работе [16].

### **Заключение**

Роль поверхностных явлений в природных и технологических процессах чрезвычайно велика. Использование поверхностных явлений в производственной деятельности человека позволяет интенсифицировать существующие технологические процессы. Поверхностные явления в значительной мере определяют пути получения и долговечность важнейших строительных и конструкционных материалов; эффективность добычи и обогащения полезных ископаемых; качество и свойства продукции, выпускаемой химической, текстильной, пищевой, химико-фармацевтической и многими другими отраслями промышленности. Большое значение имеют поверхностные явления в металлургии, производстве керамики, металлокерамики, полимерных материалов.

В настоящей работе мы рассмотрели методы экспериментального определения и теоретической оценки толщины поверхностного слоя чистых металлов – важнейшего параметра, определяющего физические процессы в приповерхностном слое. Предложенную модель можно распространить и на другие типы как кристаллических, так и аморфных структур, что делает ее весьма полезной в практическом плане. Например, определяя поверхностное натяжение различных сталей или других сплавов (см. [16]), мы можем определить толщину их поверхностного слоя и уже направленно выбирать, например, режимы термообработки и т.д.

*Работа выполнена по программе МОН РК 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», подпрограмма 101 «Грантовое финансирование научных исследований». Контракт №58.*

## Список литературы

1. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. Ч. 1. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления. // Физика металлов и металловедение. – 1999. – Т. 88, №1. – С.50-73.
2. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. – М.; Л.: ГИТТЛ, 1950. – 303 с.
3. Гладких Н. Н., Дукаров С. В., Крышталь А. П. и др. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках. – Харьков: ХНУ, 2004. – 276 с.
4. Гохштейн А. Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. – М.: Наука, 1976. – 256 с.
5. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2007. – 416 с.
6. Макаров Г. Н. Экспериментальные методы измерения температуры и теплоты плавления кластеров и наночастиц // УФН. – 2010. – Т. 180, №2. – С. 185-207.
7. Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А. и др. Введение в физику поверхности. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
8. Погосов В. В. Введение в физику зарядовых и размерных эффектов. – М.: Физматлит, 2006. – 328 с.
9. Рехвиашвили С. Ш., Кишტიкова Е. В., Кармокова Р. Ю. и др. К расчету постоянной Толмена // Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33, вып. 2. – С. 1-7.
10. Ролдугин В. И. Физикохимия поверхности. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. – 568 с.
11. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967. – 346 с.
12. Сергеев Г. Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.
13. Юров В. М. Поверхностное натяжение твердых тел // Вестник КарГУ, сер. Физика. – 2007. – № 1 (45). – С.23-29.
14. Юров В. М., Завацкая О. Н., Гученко С. А. Структура и поверхностное натяжение композиционных покрытий // Вестник КарГУ. Физика. – 2012, №1. – С. 16-25.
15. Юров В. М., Ибраев Н. Х., Гученко С. А. Экспериментальное определение поверхностного натяжения наночастиц и нанопленок // Известия ВУЗов. Физика. – 2011. – Т. 54. №-1/3. – С. 335-340.
16. Юров В. М., Портнов В. С., Ибраев Н. Х., Гученко С. А. Поверхностное натяжение твердых тел, малых частиц и тонких пленок // Успехи современного естествознания. – 2011. – №11. – С.55-59.
17. Jurov V. M. Superficial tension of pure metals // Eurasian Physical Technical journal. – 2011. – Vol. 8, № 1(15). – P. 10-14.

**Рецензенты:**

Портнов Василий Сергеевич, д.т.н., профессор, начальник УМУ Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда.

Турсунбаева Асель Кенжибековна, д.т.н., профессор кафедры ММиН, Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда.