

УДК 537.622

**ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ,
МАЛЫХ ЧАСТИЦ И ТОНКИХ ПЛЕНОК**

¹Юров В.М., ²Портнов В.С., ¹Ибраев Н.Х., ³Гученко С.А.

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

²*Карагандинский государственный технический университет;*

³*Институт прикладной математики МОН РК, Караганда*

Дан обзор новых методов определения поверхностного натяжения твердых тел, малых частиц и тонких пленок. Методы основаны на универсальной зависимости физической величины от размера малых частиц твердого тела или толщины пленки.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, твердое тело, малые частицы, тонкие пленки.

SUPERFICIAL TENSION OF SOLID STATE, SMALL PARTICLES AND THIN FILMS

¹Jurov V.M., ²Portnov V.S., ¹Ibraev N.H., ³Guchenko S.A.

¹*The Karaganda state university of E.A.Buketova, Karaganda, e-mail: exciton@list.ru;*

²*The Karaganda state technical university;*

³*Institute of applied mathematics MON RK, Karaganda*

The review of new methods of definition of a superficial tension of solid state, small particles and thin films is given. Methods are based on universal dependence of physical size on the size of small particles of a solid state or a thickness of a film.

Keywords: a superficial tension, a solid state, small particles, thin films

Экспериментальное определение поверхностного натяжения твердых тел затруднено тем, что их молекулы (атомы) лишены возможности свободно перемещаться. Существуют различные методы определения поверхностного натяжения твердых тел, обзор которых дан, например, в работах [1-3]. Там-же отмечается, что в настоящее время отсутствует метод, который мог бы быть использован для определения поверхностного натяжения в твердой фазе в широком диапазоне температур. Каждый из методов практически ограничен либо температурой, либо величинами, которые экспериментально определяются с малой точностью.

В настоящей работе мы приводим краткий обзор методов экспериментального определения поверхностного натяжения твердых тел, разработанных нами недавно.

Люминесцентные методы [4, 5]. Теоретическое обоснование полученных ниже формул приведено нами в работе [6]. Зависимость интенсивности рентгенолюминесценции (фотолюминесценции и т.д.) диэлектрика от размера частиц (или толщины пленки) описывается формулой

$$I = \text{const} \cdot \left(1 - \frac{d}{r}\right), \quad (1)$$

где I – интенсивность люминесценции; r – радиус частицы диэлектрика (толщины

пленки). Параметр d связан с поверхностным натяжением σ формулой

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

где ϑ – молярный объем диэлектрика; R – универсальная газовая постоянная; T – температура (К), при которой производится измерение.

В координатах $I \sim 1/r$ получается прямая, тангенс угла наклона которой определяет d , и по формуле (2) рассчитывается поверхностное натяжение диэлектрика (σ). Способ применяли для определения поверхностного натяжения диэлектрических кристаллов KCl, с примесью ионов таллия в качестве люминесцирующего зонда. Интенсивность люминесценции определялась стандартным фотоэлектрическим методом. Размер зерна диэлектрика определялся с помощью металлографического микроскопа.

По зависимости (1) для KCl при $T = 300$ К нами получено $d = 0,01$ мкм. Для KCl $\vartheta = 37,63$ см³/моль и из (2) для поверхностного натяжения получено: $\sigma = 0,221$ Дж/м². При раскалывании кристалла KCl по плоскости (100) получено: $\sigma_1 = 0,110$ Дж/м². Эта методика была предложена И.В. Обреимовым еще в 1930 г. В последующие годы эта методика использовалась для многих кристаллов [7]. Полученное нами значение поверхностного натяжения нужно привести к температуре $T = 104$ К, при которой определялось σ_1 . Это нетрудно сделать, используя формулу

(2). Тогда мы получаем: $\sigma = 0,074$ Дж/м². Это значение σ уже достаточно близко к величине σ_1 . Основная погрешность нашего метода связана с трудностью отбора пробы. Но основное достоинство состоит в возможности определения поверхностного натяжения сложных соединений (например, галофосфатных люминофоров и др.). Это важно для синтеза новых эффективных люминофоров, поскольку из формул (1) и (2) следует, что уменьшение поверхностного натяжения приводит к росту интенсивности свечения.

Основная погрешность методов раскалывания кристаллов связана с невозможностью измерить количество поверхностной энергии, которая при раскалывании рассеивается в виде тепла.

Поверхностное натяжение и диэлектрическая проницаемость твердых тел [8]. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ материала от толщины пленки h также описывается формулой типа (1). Построенная зависимость в координатах $\epsilon \sim 1/h$ ($1/h$ – обратная толщина пленки диэлектрика) получается прямая, тангенс угла наклона, который определяет d , и по формуле (2) рассчитывается поверхностное натяжение диэлектрика (σ). Плотность поверхностных состояний (ω) определяется из уравнения Шаттльворта и Херинга с использованием найденного значения (σ):

$$\sigma = \omega + \Omega \left(\frac{\partial \omega}{\partial \Omega} \right)_T,$$

где Ω – площадь поверхности пленки диэлектрика.

Способ применяли для определения поверхностного натяжения диэлектрических кристаллов КС1. Пленки получали на кварцевой подложке на вакуумной установке ВУП-5. Толщина пленки диэлектрика определялась с помощью металлографического микроскопа. Диэлектрическая проницаемость определялась стандартным емкостным методом. В результате для КС1 получено: $\sigma = 0,192$ Дж/м². Это значение незначительно отличается от полученного нами люминесцентным методом.

Поверхностное натяжение магнитных материалов [9]. В этом случае зависимость магнитной восприимчивости магнитного материала от размера частиц также описывается формулой типа (1) и (2).

Построенная зависимость в координатах $\chi \sim 1/r$ ($1/r$ – обратный радиус частиц магнитного материала) получается прямая, тангенс угла наклона, который определяет d , и по формуле (2) рассчитывается поверхностное натяжение магнитного материала (σ).

Способ применяли для определения поверхностного натяжения магнетитов (Fe_3O_4)

Соколовского и Сарбайского месторождений. Удельная намагниченность измерялась с помощью вибрационного магнитометра. Размер зерна магнетита определялся с помощью металлографического микроскопа. В координатах $\chi \sim 1/r$ экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с (1), давая значение $d = 0,36$ мкм. Для магнетита $\vartheta = 44,5$ см³/моль и из соотношения (2) для поверхностного натяжения получено: $\sigma = 10,07$ Дж/м².

Расчеты по формулам теории магнетизма с использованием экспериментальных значений намагниченности насыщения дали значение $\sigma = 10,1$ Дж/м² [10], что практически совпадает с приведенным выше. Формулы теории магнетизма, однако, применимы для ограниченного числа материалов, в то время как предлагаемый способ позволяет определять σ экспериментально для любых магнитных минералов.

Поверхностное натяжение осаждаемых покрытий или пленок [11]. Мы исследовали нитрид титановые покрытия на стали марки X12. Микротвердость μ определялась микротвердомером ПМТ-3. Толщина h покрытия определялась по косым шлифам с помощью металлографического оптического микроскопа Эпиквант. В координатах $\mu \sim 1/h$ экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с (1), давая значение $h = 1,3$ мкм. Для нитрида титана $\vartheta = 11,44$ см³/моль и из соотношения (2) для поверхностного натяжения получено: $\sigma = 0,474$ Дж/м².

Для измерения электропроводности $1/\rho$ (ρ – удельное сопротивление) покрытий использовалась трехэлектродная схема с помощью тераомметра Е6-13А. В координатах $1/\rho \sim 1/h$ экспериментальная кривая спрямляется в соответствии с (1), давая значение $h = 1,4$ мкм. Для нитрида титана $\vartheta = 11,44$ см³/моль и из соотношения (2) для поверхностного натяжения получено: $\sigma = 0,479$ Дж/м². Это значение практически совпадает с результатом, полученным из зависимости микротвердости от толщины покрытия, что говорит в пользу нашей модели.

Поверхностное натяжение и температура плавления наночастиц [12]. В недавно вышедшей монографии японских и российских физиков [13] считается, что уменьшение температуры плавления малых частиц связано с тем, что атомы на поверхности имеют меньшее число соседей, чем в объеме, следовательно, менее крепко связаны и менее ограничены в своем тепловом движении. Там же отмечается, что обычно уменьшение температуры нанокристалла обратно пропорционально его размеру. Однако теории этого эффекта пока нет.

Если воспользоваться аналогией скалярных полей, то мы получаем для температуры плавления малых частиц уравнение, аналогичное (1):

$$T_{\text{пл}} = T_0 \left(1 - \frac{d}{r} \right), \quad (3)$$

где T_0 – температура плавления массивного образца.

Используя экспериментальные результаты, представленные в [13] для золота, можно по нашей формуле (3) и (2) определить поверхностное натяжение малых частиц золота.

При температуре $T = 1040^\circ\text{C}$ величина поверхностного натяжения золота оказалась равной: $\sigma = 1,312 \text{ Дж/м}^2$.

В методе «нулевой ползучести» [1-3] образец (длинной нити, фольги) нагревают до достаточно высокой температуры, так что он начинает сокращаться по длине под действием поверхностных напряжений. К образцу прикладывается внешняя сила, поддерживающая неизменной форму образца. По величине этой силы определяют величину поверхностного натяжения. Метод применим в основном к металлам. Для золота при температуре $T = 1040^\circ\text{C}$ величина поверхностного натяжения d в методе «нулевой ползучести» равна: $\sigma = (1,37 \pm 0,15) \text{ Дж/м}^2$.

Это значение незначительно отличается от полученного в рамках нашей модели.

Для зависимости поверхностного натяжения наночастиц от их размера А.И. Русанов получил следующую формулу [14]:

$$\sigma(r) = K \cdot r. \quad (4)$$

Однако значения параметра K для конкретных систем остаются до сих пор практически не исследованными. В рамках нашей модели для K из (1) и (2) нетрудно получить:

$$K = \frac{RT}{2\vartheta} \cdot \left(1 + \frac{A(r)}{A_0} \right). \quad (5)$$

Здесь A_0 – измеряемая физическая величина массивного образца; ϑ – молярный объем; T – температура; R – газовая постоянная.

Критерий применимости формулы Русанова А.И. выразится в виде (таблица):

$$r \geq d = \frac{2\sigma\vartheta}{RT}. \quad (6)$$

Из таблицы видно, что для всех металлов r имеет величину около 1 нм. Удивительно, но такой же порядок имеет критический размер r_k зародыша при образовании кристаллов.

Критерий применимости линейной формулы А.И. Русанова

Металл	r , нм	Металл	r , нм
Свинец	0,9	Серебро	1,1
Олово	0,8	Золото	1,1
Железо	1,2	Медь	1,0

Если в качестве функции отклика в [6] мы возьмем поверхностное натяжение нанокристалла, то сразу получаем выражение, аналогичное (1):

$$\sigma(r) = \sigma_\infty \left(1 - \frac{r_k}{r} \right), \quad (7)$$

где r_k – критический радиус, начиная с которого проявляются размерные эффекты.

Полученная формула (7) по форме совпадает с формулой Гиббса – Толмена – Кенига – Баффа:

$$\sigma(r) = \sigma_\infty \left(1 - \frac{2\delta}{r} \right), \quad (8)$$

где $r_k = 2\delta$.

Поскольку r_k мы можем экспериментально определять, например, по зависимости (3), это дает возможность экспериментального определения постоянной Толмена δ .

Заключение. В настоящей работе мы попытались показать, что поверхностное натяжение твердых тел можно с приемлемой точностью определять на основе универсальных соотношений:

$$A(r) = A_0 \left(1 - \frac{d}{r} \right), \quad d = \frac{2\sigma\vartheta}{RT}.$$

Здесь A_0 – измеряемая физическая величина массивного образца (электрическая, магнитная и т.д.).

Поверхностные явления имеют место в любой гетерогенной системе, состоящей из двух или нескольких фаз. По существу весь материальный мир – гетерогенен. Как гомогенные можно рассматривать системы лишь в ограниченных объемах пространства. Поэтому роль поверхностных явлений в природных и технологических процессах чрезвычайно велика.

В связи с этим, определение поверхностного натяжения, различных веществ в твердой фазе является чрезвычайно важным.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований МОН РК. Грант 1034 ФИ.

Список литературы

1. Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н. // УФН. – 1962. – Т. 76, Вып. 2. – С. 283.

2. Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. – М.: Наука, 1976. – 256 с.
3. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2008. – 508 с.
4. Способ измерения поверхностного натяжения твердых тел: патент РК №57691 / Юров В.М., Ещанов А.Н., Кукетаев А.Т. – Оpubл. 15.12.2008, Бюл. №12.
5. Юров В.М. Способ измерения поверхностного натяжения люминофоров: положительное решение на выдачу патента РК от 18.11.2010 г. Заявка №2009/1701.1.
6. Юров В.М. // Вестник КарГУ, сер. Физика. – 2005. – № 3(39). – С. 13.
7. Кузнецов В.Д. Поверхностная энергия твердых тел. – М.: Гостехиздат, 1954. – 226 с.
8. Способ измерения поверхностного натяжения и плотности поверхностных состояний диэлектриков: патент РК №58155 / Юров В.М., Портнов В.С., Пузеева М.П. – Оpubл. 15.12.2008, Бюл. №12.
9. Способ измерения поверхностного натяжения магнитных материалов: патент РК №58158 / Юров В.М., Портнов В.С., Пузеева М.П. – Оpubл. 15.12.2008, Бюл. №12.
10. Вонсовский В.С. Магнетизм. – М.: Наука, 1971. – 1032 с.
11. Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х. Способ измерения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий: патент РК №66095. Оpubл. 15.11.2010, Бюл. №11.
12. Юров В.М., Ибраев Н.Х., Гученко С.А. // Известия ВУЗов. Физика. – 2011. – Т. 54. №-1/3. – С. 335.
13. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности. – М.: Наука. – 2006. – 490 с.
14. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967. – 346 с.